

DANIEL MANKA

# Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie





Daniel Manka

**Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie**

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

Band 29

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



# Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie

von  
Daniel Manka

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016

#### 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](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2016

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0547-1

DOI: 10.5445/KSP/1000056617





# Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTOR-INGENIEURS**

von der Fakultät für  
Elektrotechnik und Informationstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Ing. Daniel Manka  
geb. in Ludwigsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.05.2016  
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée  
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer



# Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Frau Professor Ivers-Tiffée, die es mir ermöglicht hat, die vorliegende Dissertation am Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in einem sehr guten Arbeitsumfeld anzufertigen. Bei Herrn Professor Uli Lemmer bedanke ich mich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats. Ein herzlicher Dank für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit geht an die Friedrich und Elisabeth Boysen-Stiftung.

Meinem Gruppenleiter André Weber möchte ich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen ganz besonders danken. Auch bei den Mitarbeitern der Batteriegruppe bedanke ich mich für das Feedback und die fachlichen Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit entscheidend beigetragen haben. Weiter wird mir das gesamte Kollegium des IAM-WET auch abseits der fachlichen Diskussionen durch dessen freundschaftliche Atmosphäre in bester Erinnerung bleiben. Hierzu haben selbstverständlich auch die Kollegen beigetragen, die nur einen Teil meiner Zeit am IAM-WET begleitet haben.

Besonderer Dank gilt auch den von mir betreuten Studenten Milosz Pyrtek, Lana Unger, Philipp Berg, Martin Waldvogel und Stefan Schindler, die durch ihr hohes Maß an Engagement zahlreiche Experimente unterstützt haben. Des weiteren wurde der Aufbau der Messstände und Experimente erst durch das Mitwirken der technischen Institutsmitarbeiter möglich, für deren ausdauernde, zuverlässige und kollegiale Zusammenarbeit ich mich zum Dank verpflichtet fühle.

Durch ausgleichende Aktivitäten in der Freizeit mit meinem Bruder und Freunden erfuhr ich nicht nur Entspannung, sondern bekam stets neue Impulse, die der Anstoß für manche der in dieser Arbeit erstmals veröffentlichten Verfahren waren. Ich weiß die Unternehmungen abseits der teils langen Arbeitstage sehr zu schätzen und möchte mich hierfür bedanken.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin Katharina. Meine Familie hat mir die Möglichkeit zum Promovieren eröffnet und die Promotion mit Zuspruch und durchdachten Ratschlägen begleitet. Meine Freundin Katharina hat aufgrund ihrer Mitarbeit am Korrektorat einen direkten Anteil an dieser Arbeit, noch viel wichtiger waren aber ihr Verständnis für die abhanden gekommene gemeinsame Zeit und die Förderung meiner Moral.

Daniel Manka

Bietigheim-Bissingen, den 10.06.2016





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Zielsetzung . . . . .	3
1.3	Gliederung . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Elektroden . . . . .	7
2.2	Funktionsweise . . . . .	8
2.2.1	Elektrodenpotential . . . . .	9
2.2.2	Ladungstransportprozesse . . . . .	11
2.2.3	Optische Eigenschaften . . . . .	15
2.2.4	Selbstentladung . . . . .	19
2.3	Charakterisierung . . . . .	20
2.3.1	Messverfahren . . . . .	20
2.3.2	Messdatenanalyse . . . . .	22
2.3.3	Strategien . . . . .	26
2.4	Modellierung . . . . .	28
2.4.1	Verhaltensmodelle . . . . .	28
2.4.2	Physikalische FEM Modelle . . . . .	29
2.4.3	Physikalische Ersatzschaltbildmodelle . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1	Elektrochemisch-optische Messverfahren . . . . .	37
3.1.1	Bestimmung der Selbstentladung . . . . .	38
3.1.2	Stationäre und quasistationäre Messungen . . . . .	39
3.1.3	Formierung der Testzelle . . . . .	42
3.1.4	Dynamische Messungen . . . . .	42
3.2	Elektrochemisch-optischer Messplatz . . . . .	44
3.2.1	Aufbau . . . . .	44
3.2.2	Messplatzsteuerung . . . . .	44
3.2.3	Temperaturregelkreis . . . . .	45
3.2.4	Digitalmultimeter . . . . .	46
3.2.5	Lichtquelle . . . . .	46
3.2.6	Photodiode . . . . .	46
3.2.7	Potentiostaten für die elektrochemische Zelle und die Photodiode . . . . .	47
3.2.8	Strahlführung . . . . .	48
3.2.9	Spektrometer . . . . .	50

3.3	Lichtmikroskopie Messplatz . . . . .	50
3.4	Testzellendesign . . . . .	51
3.4.1	Testzelle für Transmissionsmessungen . . . . .	52
3.4.2	Testzelle für Reflexionsmessungen . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Elektrochemisch-optische Kopplung</b>	<b>61</b>
4.1	Elektrochemisch-optische Beziehung . . . . .	61
4.2	Betrachtung im Gleichgewicht . . . . .	65
4.3	Betrachtung im Frequenzbereich . . . . .	66
4.3.1	Ideal undurchsichtige Elektroden . . . . .	68
4.3.2	Transparente Elektroden . . . . .	68
4.3.3	Modellerweiterung . . . . .	70
4.4	Elektrochemisch-optische Parameteranpassung . . . . .	72
4.5	Zusammenfassung . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Charakterisierung und Modellierung einer Redox-Polymerelektrode</b>	<b>75</b>
5.1	Stand der Technik . . . . .	75
5.1.1	Elektrochromie . . . . .	75
5.1.2	Anorganische Materialien . . . . .	76
5.1.3	Organische Materialien . . . . .	77
5.1.4	Charakterisierung der Ladungstransportprozesse . . . . .	79
5.2	Elektrochemisches System . . . . .	81
5.2.1	MEPE Arbeitselektrode . . . . .	82
5.2.2	Titanvanadiumoxid Gegenelektrode . . . . .	83
5.2.3	Funktionsweise . . . . .	83
5.3	Dynamische Charakterisierung mit elektrochemisch-optischen Impedanzmessungen . . . . .	88
5.4	Entwicklung eines physikalischen Ersatzschaltbildmodells . . . . .	90
5.4.1	Weiterverarbeitung der Impedanzmessungen . . . . .	90
5.4.2	Modellvorstellung . . . . .	92
5.4.3	Start- und Grenzwerte . . . . .	94
5.4.4	Parameteranpassung . . . . .	95
5.4.5	Diskussion . . . . .	101
5.5	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Charakterisierung und Modellierung einer Graphitanode</b>	<b>105</b>
6.1	Stand der Technik . . . . .	106
6.1.1	Graphit als Anodenmaterial . . . . .	106
6.1.2	Charakterisierung der Ladungstransportprozesse . . . . .	110
6.2	Elektrochemisches System . . . . .	112
6.2.1	Graphit Arbeitselektrode . . . . .	113
6.2.2	Graphit Gegenelektrode . . . . .	113
6.3	Untersuchung der Graphitanodenreflexion . . . . .	115
6.4	Stationäre elektrochemisch-optische Charakterisierung . . . . .	118
6.4.1	Elektrochemische Leerlaufkennlinie . . . . .	119

6.4.2	Elektrochemisch-optische Charakteristik . . . . .	121
6.4.3	Elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie . . . . .	121
6.4.4	Diskussion . . . . .	122
6.4.5	Zusammenfassung . . . . .	125
6.5	Quasistationäre elektrochemisch-optische Charakterisierung . . . . .	126
6.5.1	Elektrochemische Lade- und Entladekennlinien . . . . .	127
6.5.2	Elektrochemisch-optische Lade- und Entladekennlinien . . . . .	127
6.5.3	Diskussion . . . . .	129
6.5.4	Zusammenfassung . . . . .	131
6.6	Dynamische Charakterisierung mit elektrochemisch-optischen Impedanzmessungen . . . . .	131
6.7	Entwicklung eines physikalischen Ersatzschaltbildmodells . . . . .	134
6.7.1	Modellvorstellung . . . . .	134
6.7.2	Start- und Grenzwerte . . . . .	137
6.7.3	Elektrochemische Parameteranpassung . . . . .	140
6.7.4	Elektrochemisch-optische Parameteranpassung . . . . .	142
6.7.5	Diskussion . . . . .	146
6.7.6	Zusammenfassung . . . . .	148
6.8	Zusammenfassung . . . . .	149
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>151</b>
	<b>Anhang</b>	<b>157</b>
A	Simulation einer Modellelektrode . . . . .	157
B	Redox-Polymerелеktrode . . . . .	161
B.1	Einfluss der Stromableiter . . . . .	161
B.2	Messdatenqualität . . . . .	163
B.3	Schaltdauersimulationen . . . . .	165
B.4	Verwendete Zellen . . . . .	168
C	Graphitanode . . . . .	169
C.1	Messdatenqualität . . . . .	169
C.2	Reproduzierbarkeit . . . . .	172
C.3	Verlustanteile der Ladungstransportprozesse . . . . .	173
C.4	Verwendete Zellen . . . . .	176
D	Betreute studentische Arbeiten . . . . .	178
E	Veröffentlichungen . . . . .	178
F	Konferenzbeiträge . . . . .	178
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>195</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>197</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Im Rahmen des Welt Klimagipfels 2015 in Paris wurde ein Abkommen beschlossen, die Erderwärmung auf weniger als zwei Grad Celsius zu begrenzen [1]. Damit dieses Ziel erreicht werden kann, müssen die Netto-Treibhausgasemissionen bis zur Mitte dieses Jahrhunderts auf null reduziert werden. Dabei steht insbesondere das Treibhausgas Kohlendioxid im Vordergrund, das für einen Großteil der Emissionen verantwortlich ist. Kohlendioxid entsteht u. a. bei der Energieerzeugung durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen.

Der Weltklimavertrag wirkt sich ebenfalls auf Deutschland aus, da im Jahr 2014 erst 16% der energiebedingten Kohlendioxid-Emissionen durch die Nutzung von erneuerbaren Energien eingespart werden konnten. Gerade im Verkehrsbereich (z.B. Kraftfahrzeuge) und im Wärmesektor (z.B. Gebäudeheizung und -kühlung), die zusammen mehr als 50% der energiebedingten Kohlendioxid-Emissionen ausmachten, stagnierte zwischen 2010 und 2014 die Nutzung erneuerbarer Energien bei 12% (Verkehrsbereich) bzw. 6% (Wärmesektor) [2]. Im Wärmesektor soll im Rahmen der Energiewende vor allem die Energieeinsparung in Gebäuden im Vordergrund stehen, während im Verkehrsbereich die fossilen Brennstoffe durch die Nutzung elektrischer Energie abgelöst sind. Letzteres erscheint auch vor dem Hintergrund sinnvoll, dass der Anteil erneuerbarer Energien an der Erzeugung elektrischer Energie bereits bei 27% liegt und zwischen 2010 und 2014 jeweils eine deutliche Zunahme von ca. 2% jährlich verzeichnete [2].

### Elektrochemische Systeme

Elektrochemische Systeme können einen wichtigen Beitrag zur Energiewende leisten. Zum Beispiel bieten Batterien die Möglichkeit, elektrische Energie zu speichern, was deren Anwendung für die Elektromobilität attraktiv macht. Der Anteil von Elektroautos am weltweiten PKW Absatz lag 2014 bei unter 0.5% (berechnet aus [3] und [4]) und könnte somit deutlich gesteigert werden.

In den heute verfügbaren Elektroautos werden zumeist Lithium-Ionen Batterien eingesetzt, die in ähnlicher Ausführung bisher in Smartphones, Notebooks, Elektrowerkzeugen und Gartengeräten Verwendung finden. Um die Produkte attraktiv zu gestalten, müssen die Kriterien Kosten, Sicherheit und Leistungsfähigkeit der Batterie optimal abgewogen sein. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit ist eine der großen Herausforderungen. Die Leistungsfähigkeit einer Batterie kann mit den Parametern Leistungsdichte, Energiedichte und Haltbarkeit umschrieben werden. Bei einem Elektroauto bestimmt die Leistungsdichte einer Lithium-Ionen Batterie beispielsweise die Beschleunigung, Ladedauer und die Energieeffizienz. Energieeffizienz und

Energiedichte beeinflussen maßgeblich die Reichweite. Die Reichweiten von Elektroautos in der Mittelklasse werden von den Herstellern mit nur 100-200km angegeben [5]. In Kombination mit der langen Ladedauer (>30min) und dem hohen Anschaffungspreis ergibt sich bisher nur eine Marktnische für Elektroautos. Zudem sind die angegebenen Reichweiten in der Praxis nicht immer zu erzielen [5]. Bei kalten Temperaturen geht die Energieeffizienz der Lithium-Ionen Batterie stark zurück. Bei warmen Temperaturen und hoher Sonneneinstrahlung steigt hingegen der Kühlleistungsbedarf der Fahrgastzelle auf bis zu 10kW. Im Stadtverkehr entspricht das der durchschnittlichen Antriebsleistung, sodass die Reichweite sich halbiert. Der Kühlleistungsbedarf könnte mit thermisch idealen Scheiben um bis zu 40% reduziert werden [6]. Um dieses Ziel zu erreichen, kann ein elektrochemisches System eingesetzt werden. Sogenannte elektrochrome Fenster (ECW) verändern durch das Anlegen einer externen Spannung ihren Transmissionsgrad, sodass ein stark gefärbter Zustand eingestellt werden kann. Der Transmissionsgrad variiert dabei mit der Menge der im ECW gespeicherten Ladung. Während der Standzeiten kann das Aufheizen der Fahrgastzelle durch eine Reduktion des Licht- und Energieeintrag minimiert werden. Ein wichtiger Parameter für die Anwendung im Automobil ist eine kurze Schaltdauer von dunkel nach hell, denn für die Frontscheibe ist vom Gesetzgeber im Fahrbetrieb ein Transmissionsgrad >75% gefordert [7]. Mit einer Schaltdauer von 20-25min [8] erfüllen die Systeme auf dem Markt dahingehend nicht die Erwartungen. Eine weitere Anwendung von ECW gibt es in der Gebäudeverglasung. Eine Reduktion des Energieverbrauchs im Wärmesektor ist denkbar, da durch den steuerbaren Transmissionsgrad zwischen 19% und 26% der Energie bei der Spitzenkühllast eines Gebäudes eingespart werden kann [9]. Die Kosten der erhältlichen ECW sind allerdings noch sehr hoch (1500-2000€/m<sup>2</sup>).

Elektrochemische Systeme sind überall im Alltag präsent. Weitere mögliche Anwendungen sind oben bereits angedeutet. Eine Steigerung der Marktanteile bestehender Systeme durch Erhöhung der Leistungsfähigkeit und die Einführung neuer Produktanwendungen können zu einem enormen Umsatzwachstum führen, weshalb Forschung und Entwicklung wirtschaftlich attraktiv sind.

### **Optimierung**

Die Bestrebungen zur Optimierung elektrochemischer Systeme sind daher sehr groß. Einerseits werden neue Materialien entwickelt, andererseits soll die Leistungsfähigkeit durch angemessene Betriebsstrategien und eine Verbesserung bestehender Materialsysteme gesteigert werden. Für eine gezielte Optimierung muss die Funktionsweise eines elektrochemischen Systems im Detail verstanden sein. Die Funktionsweise ist oftmals sehr komplex, da die chemischen und physikalischen Prozesse (Ladungstransport und Ladungsspeicherung) sowie die Materialzusammensetzung und mikroskopische Struktur der Komponenten miteinander zusammenhängen. Um die Zusammenhänge besser zu verstehen, wird versucht, die physikalische Realität mit Modellen und passenden Parametern nachzubilden. Die Modellbildung erfolgt auf Basis einer experimentellen Charakterisierung des elektrochemischen Systems. Dabei werden mit Messverfahren zunächst Informationen über das elektrochemische System gewonnen. Bei der anschließenden Messdatenanalyse erfolgt die Identifikation der physikalischen Prozesse, die Parameteranpassung und die Modellvalidierung. Bei komplexen elektrochemischen Systemen ist die Charakterisierung zur Modellbildung eine besondere Herausforderung, da aufgrund

einer entsprechend großen Anzahl an Freiheitsgraden unterschiedlichste Modelle in Frage kommen. Die Modelle und Parameter entsprechen in vielen Fällen nicht der physikalischen Realität. Zuverlässige Prognosen der Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Eigenschaften von Komponenten sind dann nicht möglich. Die Mehrdeutigkeit einer Modellbildung kann reduziert werden, sofern Messverfahren und Messdatenanalyse in besondere Strategien eingebunden werden. Hierzu werden z.B. Auswertelgorithmen verwendet oder Betriebsbedingungen variiert. Auswertelgorithmen haben zum Ziel, die über Messungen gewonnene Information über das Elektrodenverhalten für die Identifikation der physikalischen Prozesse bestmöglich darzustellen. Bei der Variation der Betriebsbedingungen sollen die Modelle aufgrund von Abhängigkeiten zwischen Betriebsbedingungen und Parametern untersucht und evaluiert werden.

Der grundsätzliche Mangel der bisherigen Vorgehensweise ist, dass diese beiden vielfach verwendeten Strategien ausschließlich auf Informationen aus elektrochemischen Messverfahren basieren. Um Mehrdeutigkeiten zu vermeiden, müssen die elektrochemischen Messungen bei möglichst vielen Betriebsbedingungen durchgeführt werden, sodass eine lange Messdauer erforderlich ist. Elektrochrome Fenster und Lithium-Ionen Batterien sind nach außen abgeschlossene elektrochemische Systeme, sodass die Parameter ausschließlich über die Temperatur zu beeinflussen sind. Dadurch konnten die teils sehr komplexen physikalischen Modelle nicht eindeutig validiert werden. Weiterhin kann in einem frühen Entwicklungsstadium neuer Materialsysteme, die Lebensdauer eines elektrochemischen Systems bereits vor Abschluss der Messungen überschritten sein. Oftmals können in dieser Zeit nicht genügend relevante Messergebnisse für eine eindeutige Modellevaluation erzielt werden.

## 1.2 Zielsetzung

Zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen soll eine neue Strategie entwickelt werden, mit der sich detailliertere physikalische Modelle schneller und zuverlässiger validieren lassen. Die neue Strategie soll auf einer Mehrgrößenanalyse basieren. Bei der Mehrgrößenanalyse werden zusätzliche Informationen über das stationäre und dynamische Verhalten eines elektrochemischen Systems gewonnen. Dadurch soll ein tiefer gehendes Verständnis des Systems ermöglicht werden. Die beiden Elektroden des Systems sind dazu separat zu analysieren. Die Zusatzinformationen sollen durch Messung der optischen Eigenschaften einer Elektrode in Korrelation mit elektrochemischen Messungen gewonnen werden. Die physikalischen Modelle enthalten bisher ausschließlich den Zusammenhang zwischen elektrischen Ein- und Ausgangssignalen. Damit die Zusatzinformationen einen Nutzen für die Modellevaluation bringen, muss das physikalische Modell um die optische Messung als Ausgangssignal erweitert werden. Hierzu ist ein Zusammenhang zwischen den modellierten physikalischen Prozessen und der optischen Messung herzuleiten. Die Modellevaluation wird dadurch um ein zusätzliches Entscheidungskriterium erweitert. Das bisherige Entscheidungskriterium elektrochemische Messungen/physikalisches Modell wird durch das Entscheidungskriterium optische Messungen/physikalisches Modell ergänzt. Das zusätzlich eingeführte Entscheidungskriterium soll dazu beitragen, Mehrdeutigkeiten bei der Modellbildung zu reduzieren.

Die beschriebene Strategie wird elektrochemisch-optische Charakterisierung genannt und soll mit Hilfe zweier Anwendungsfälle realisiert werden:

Im ersten Anwendungsfall soll eine elektrochrome Redox-Polymerelektrode für den Einsatz in ECW erforscht werden. Zur Charakterisierung muss die Redox-Polymerelektrode zunächst in ein elektrochemisches System integriert werden. Die optischen Eigenschaften der Redox-Polymerelektrode sollen dann über Transmissionsmessungen charakterisiert werden. Die Elektrode befindet sich in einem frühen Entwicklungsstadium, sodass eine lange Lebensdauer nicht garantiert werden kann.

Der zweite Anwendungsfall betrifft eine kommerzielle Graphitanode, wie sie in Lithium-Ionen Batterien üblicherweise eingesetzt wird. Graphit ändert ebenfalls seine optischen Eigenschaften, ist aber undurchsichtig und soll deshalb über Reflexionsmessungen charakterisiert werden. In beiden Anwendungsfällen sollen physikalische Modelle entwickelt werden, die ein detailliertes Verständnis des dynamischen Elektrodenverhaltens ermöglichen. In der Literatur bekannte physikalische Modelle dienen dabei als Ausgangspunkt und sollen mit Hilfe der elektrochemisch-optischen Charakterisierung weiterentwickelt und evaluiert werden.

Im Anwendungsfall Redox-Polymerelektrode soll mit dem physikalischen Modell die Schaltdauer simuliert werden können. Damit dies in Abhängigkeit der Elektroden Eigenschaften möglich ist, müssen die Prozesse (ionischer Ladungstransport, elektronischer Ladungstransport, Ladungsspeicherung) einzeln im Modell aufgelöst sein. Die Simulationen mit dem physikalischen Modell zeigen, wie Elektroden für eine kürzere Schaltdauer zu optimieren sind. Im Anwendungsfall Graphitanode soll die elektrochemisch-optische Charakterisierung zunächst ein besseres Verständnis des dynamischen Elektrodenverhaltens ermöglichen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf dem ionischen Ladungstransport über der Elektrodendicke. Dieser soll im physikalischen Modell detaillierte Berücksichtigung finden. Das physikalische Modell eignet sich dazu, den Einfluss des ionischen Ladungstransports auf die Leistungsdichte der Elektrode zu quantifizieren.

### 1.3 Gliederung

In Kapitel 2 wird zunächst auf die Grundlagen der Funktionsweise von Elektroden in elektrochemischen Systemen eingegangen. Weiter wird das Thema Charakterisierung aufgegriffen und in diesem Zuge bekannte Messverfahren eingeführt sowie die Vorgehensweise bei der Messdatenanalyse beschrieben. An dieser Stelle erfolgt die generelle Einordnung der elektrochemisch-optischen Charakterisierung in bisher bekannte Strategien und Vorgehensweisen. Ein weiteres Unterkapitel befasst sich mit der Modellierung. Die Vor- und Nachteile unterschiedlicher Modellierungsansätze werden verglichen. Anschließend wird insbesondere auf Ersatzschaltbildmodelle eingegangen, die den Schwerpunkt in der vorliegenden Arbeit bilden. Dabei werden die Ladungstransportprozesse als elektrochemische Impedanz (EIS) modelliert. Außerdem wird das Kettenleitermodell (TLM) an dieser Stelle hergeleitet.

Kapitel 3 führt in die elektrochemisch-optischen Messverfahren ein und beschreibt die elektrochemisch-optische Messtechnik. Im Folgenden werden die für die Transmissions- und Reflexionsmessungen entwickelten Testzellen vorgestellt. Bei der Testzelle für Transmissionsmessungen wird der Einfluss der transparenten Stromableiter diskutiert, bei der Testzelle für Reflexionsmessungen der Einfluss der besonderen Zellstapelgeometrie.



Die in Kapitel 4 thematisierte elektrochemisch-optische Kopplung befasst sich mit den elektrochemisch-optischen Zusammenhängen in einer Elektrode. Der Schwerpunkt ist die allgemeingültige Herleitung von elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen (auch elektrochemisch-optische Impedanzen (OIS) genannt) für allgemein formulierte Ersatzschaltbildmodelle. Die OIS werden unter Annahme passender Randbedingungen für die beiden Anwendungsfälle, Redox-Polymerelektrode und Graphitanode berechnet. Für eine Modellelektrode werden die OIS Spektren simuliert. Des Weiteren wird auf Besonderheiten der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung eingegangen.

Kapitel 5 widmet sich dem Anwendungsfall der Redox-Polymerelektrode, Kapitel 6 dem Anwendungsfall der Graphitanode. Beide Kapitel sind vom Aufbau ähnlich strukturiert. Einführend wird der Stand der Technik bei der Entwicklung und Modellierung der Elektroden vorgestellt. Weiter wird die Funktionsweise der zur Charakterisierung entwickelten elektrochemischen Systeme erörtert. Anschließend werden die elektrochemischen und optischen Messungen beschrieben und die entwickelten physikalischen Ersatzschaltbildmodelle für die Ladungstransportprozesse in den Elektroden vorgestellt. Mit der Messdatenanalyse werden die Ersatzschaltbildmodelle mit Hilfe einer elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Parameteranpassung evaluiert. In der jeweiligen Zusammenfassung werden die Ergebnisse in Zusammenhang mit der Elektrodenentwicklung und der elektrochemisch-optischen Charakterisierung diskutiert.

Die Analyse der Lade- und Entladeüberspannungen sowie eine Simulation der Verlustanteile von Ladungstransportprozessen sind weitere Schwerpunkte des Anwendungsfalls Graphitanode, während bei der Redox-Polymerelektrode die Schalt Dauersimulation im Vordergrund steht.

In Kapitel 7 sind die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst. Außerdem wird ein Ausblick gegeben, wie die elektrochemisch-optische Charakterisierung zur Analyse weiterer Anwendungsfälle weiterentwickelt werden kann.



## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel führt alle Grundlagen ein, die für die elektrochemisch-optische Charakterisierung und Modellierung von Elektroden in elektrochemischen Systemen relevant sind. Dabei liegt der Fokus auf einer Detailanalyse der Vorgänge, die in einer Elektrode bei der Ladungsspeicherung auftreten.

Das erste Unterkapitel ordnet ein, welche Elektroden mit den in dieser Arbeit beschriebenen elektrochemisch-optischen Methoden charakterisiert werden können. Im zweiten Unterkapitel wird die Funktionsweise dieser Elektroden erklärt. Darauf aufbauend werden in Unterkapitel 2.3 verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Funktionsweise von Elektroden in sogenannten Halbzellen (in Flüssigelektrolyt) eingeführt und eine Einordnung der elektrochemisch-optischen Charakterisierung vorgenommen. Unterkapitel 2.4 befasst sich mit der physikalischen Beschreibung der Funktionsweise von Elektroden mit Modellen. Dabei werden unterschiedliche Modellierungsansätze miteinander verglichen.

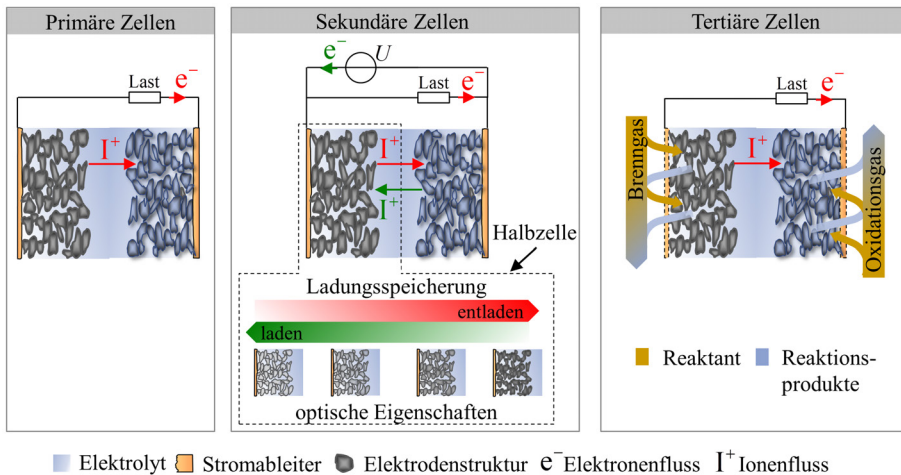
### 2.1 Elektroden

Ein elektrochemisches System besteht immer aus zwei elektrisch leitfähigen Elektroden und einem Elektrolyten, der einen Elektronenfluss zwischen den beiden Elektroden unterbindet. Wenn beide Elektroden ein unterschiedliches elektrochemisches Potential haben, kann zwischen den Elektroden die Zellspannung gemessen werden. Sobald eine elektrisch leitfähige Verbindung zwischen den Elektroden existiert, werden Elektronen und Ionen zwischen den Elektroden ausgetauscht, wobei der Grundsatz der Ladungsneutralität nicht verletzt sein darf. Der Prozess geht mit einer Umwandlung von chemischer in elektrische Energie einher, was auch die Anwendung eines elektrochemischen Systems zum Beispiel als Batterie begründet.

Batterien gehören zu den galvanischen Zellen, die sich in drei Klassen einteilen lassen [10] (Abb. 2.1).

Bei der ersten Klasse handelt es sich um primäre Zellen, bei denen die Energiewandlung auf irreversiblen chemischen Reaktionen an den beiden Elektroden beruht. Die sekundären Zellen bilden die zweite Klasse. Die Reaktionen sind reversibel, d.h. ein Wiederaufladen ist möglich, sodass diese als moderne Applikationen zum Beispiel in Form von Lithium-Ionen Batterien eingesetzt werden. Die Ladungsspeicherung in Batterien wird durch zwei ideal blockierende Elektroden ohne Möglichkeit für einen Ladungsdurchtritt zum Stromableiter realisiert. Im Gegensatz dazu kommt es an den Elektroden von tertiären Zellen (Brennstoffzellen) der dritten Klasse, zu einem Ladungsdurchtritt in Form von Ionen. In Brennstoffzellen wird keine Energie

gespeichert, sondern nur gewandelt, indem Reaktanten (Brenngas, Oxidationsgas) an den Elektroden in entsprechende Reaktionsprodukte umgesetzt werden. Allen drei Klassen ist gemeinsam, dass der Elektrolyt Ionen zwischen den beiden Elektroden der galvanischen Zelle transportiert.



**Abb. 2.1:** Einteilung von galvanischen Zellen in drei Klassen. Einige in sekundären Zellen eingesetzte Elektroden ändern ihre optischen Eigenschaften reversibel beim Laden- und Entladen

Einige der in sekundären Zellen verwendeten Elektroden ändern bei der Ladungsspeicherung ihre optischen Eigenschaften, d.h. sie sind *optisch aktiv*. Die optische Aktivität zeigt sich beispielsweise in elektrochromen Fenstern (ECW) durch entsprechende Elektroden [11] (Kapitel 5.1.1). Auch die in Lithium-Ionen Batterien eingesetzten Graphitanoden ändern ihre Farbe bei der Ladungsspeicherung (Kapitel 6.1.1). Im Gegensatz zu elektrochromen Fenstern ist in Graphitanoden die optische Aktivität aber eine Randerscheinung, die bisher wenig Beachtung fand. Aufgrund des ähnlichen Zellaufbaus beider Systeme [12], gehören sowohl Lithium-Ionen Batterien als auch elektrochrome Fenster zu den sekundären Zellen, oder auch Sekundärbatterien genannt.

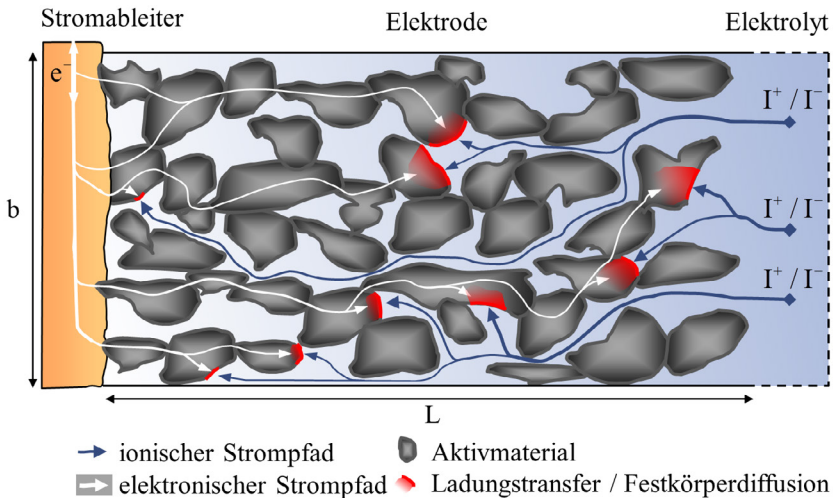
In der Praxis sind die eingesetzten Elektroden mit einem Stromableiter versehen, da die Elektrodenmaterialien in der Regel schlecht leitfähig sind. Bei ECW sollte dieser die optischen Eigenschaften möglichst wenig beeinflussen und deshalb transparent ausgeführt sein. Der Stromableiter dient gleichzeitig als Substrat für die Elektrode und ist so ausgeführt, dass die Elektrode darauf abgeschieden werden kann.

## 2.2 Funktionsweise

Die Ladungsspeicherung in einer Elektrode basiert auf faradayschen Reaktionen im Aktivmaterial, die bei einem bestimmten Elektrodenpotential ablaufen. Aus Gründen der Ladungs-

neutralität müssen dabei alle Elektronen mit entsprechenden Ionen aus dem Flüssigelektrolyt kompensiert werden. Dazu müssen Elektronen und Ionen zunächst zur Grenzfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyt transportiert werden (Abb. 2.2). An dieser Grenzfläche gehen die Ionen aus dem Elektrolyt in das Aktivmaterial über (Ladungstransfer). Im Aktivmaterial sind die Ladungsträger diffusionsgetrieben (Festkörperdiffusion).

Umso größer die Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt ist, und je besser die Ladungsträger an diese Grenzfläche gelangen, desto mehr faradaysche Reaktionen laufen parallel ab. Dies ist für eine hohe Leistungsfähigkeit der Elektrode erwünscht [13]. Die insgesamt in der Elektrode speicherbare elektrische Ladung bestimmt deren Nennkapazität  $C_N$ .



**Abb. 2.2:** Ionische und elektronische Strompfade beim Ladungsträgertransport in einer porösen Elektrode. An der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt findet der Ladungstransfer statt.

## 2.2.1 Elektrodenpotential

Die Zellspannung  $U_{OCV}$  einer galvanischen Zelle errechnet sich aus der Differenz der Elektrodenpotentiale  $\phi_{OCV_E}$  beider Elektroden (E1, E2):

$$U_{OCV} = \phi_{OCV_{E1}} - \phi_{OCV_{E2}} \quad (2.1)$$

Das Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  ist somit für die Vorhersage der Zellspannung  $U_{OCV}$  essentiell und hat große Bedeutung für die Auslegung eines elektrochemischen Systems.

Jeder faradayschen Reaktion in einer Elektrode ist eine Änderung der Gibbs-Energie um  $\Delta G$  zugeordnet. Aus den  $\Delta G$  aller an der Ladungsspeicherung beteiligten faradayschen Reaktionen, kann das Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  berechnet werden [14]:

$$\phi_{OCV_E} = -\frac{\Delta G}{z_E \cdot F} \quad (2.2)$$

Gl. (2.2) erlaubt zwar die Berechnung aus Ladungszahl  $z_E$  und Faraday-Konstante  $F$ , für das Verständnis ist aber eine physikalische Definition über das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}_i$  erforderlich.

### Elektrochemisches Potential

Bei der Ladungsspeicherung wird ein Ion in den Festkörper eingebaut. Die elektrische Ladung des Ions kann durch die Multiplikation von Ladungszahl  $z_E$  und Faraday-Konstante  $F$  entsprechend berücksichtigt werden. Bei seinem Weg in den Festkörper muss das Ion das elektrostatische Potential  $\varphi_1$  des Festkörpers erreichen und anschließend mit einem chemischen Potential  $\mu_1$  gebunden werden (Abb. 2.3a). Das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}_1$  des Festkörpers ist definiert als die Summe der insgesamt notwendigen Energie, um das geladene Ion von einem unendlich weit entfernten Punkt ( $\Phi_\infty = 0$ ) in die chemischen Bindungen des Festkörpers zu transportieren. Mit welcher chemischen Energie ein Ion in einer bestimmten Substanz gebunden ist, wird mit dem chemischen Potential  $\mu_i$  der Substanz  $i$  beschrieben. Dieses lässt sich in Abhängigkeit der Ionenkonzentration  $c_E$  und der Temperatur  $T$  mit Hilfe von Materialkonstanten berechnen. Unter Standardbedingungen sind der Koeffizient  $\mu_E(T)$  und die Aktivitätskonstante  $\mu_A$  in Tabellen angegeben, sodass sich das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}_i$  mit der universellen Gaskonstante  $R_G$  wie folgt ergibt:

$$\bar{\mu}_i = \underbrace{\mu_E(T) + T \cdot \ln(\mu_A \cdot c_E)}_{\text{chemisches Potential } \mu_i} + \underbrace{z_E \cdot \varphi_i \cdot F}_{\text{elektrostatisches Potential}} \quad (2.3)$$

Das elektrostatische Potential  $\varphi_1$  eines Festkörpers hängt mit Dipolmomenten, Oberflächenladungen und den somit entstehenden Ladungsträgerdoppelschichten zusammen. Wie sich die Ladungsträgerdoppelschichten ausbilden, ist bedeutend von der Oberflächenstruktur eines Festkörpers abhängig. Ebenfalls können Verunreinigungen an der Festkörperoberfläche einen Einfluss auf das elektrostatische Potential  $\varphi_1$  der Elektrode haben [15]. Das elektrochemische Potential im Elektrolyten  $\bar{\mu}_2$  ergibt sich per Definition  $\varphi_2 = 0$  direkt aus dem dort vorliegenden chemischen Potential  $\mu_2$ .

Die elektrochemischen Potentiale  $\bar{\mu}_1$  und  $\bar{\mu}_2$  sind von sehr vielen Einflussgrößen abhängig, die sich oftmals nicht im Detail auflösen lassen. Für die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  ergibt sich

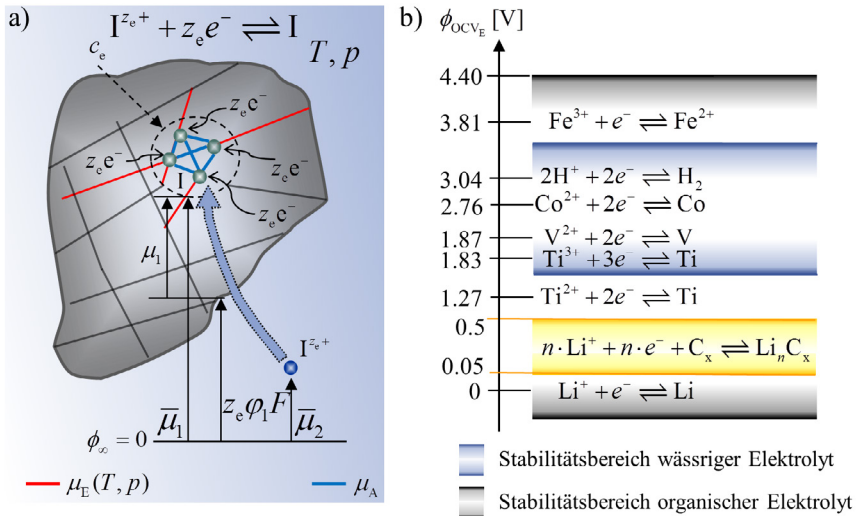
$$\Delta G = \bar{\mu}_1 n_Q - \bar{\mu}_2 n_Q, \quad (2.4)$$

wobei  $n_Q$  die von einer zur anderen Phase transportierte Ladungsmenge in Mol ist. Die Berechnung von  $\Delta G$  und somit  $\phi_{OCV_E}$  ist aufgrund unbekannter Parameter oftmals schwierig. Das Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  wird daher durch eine hochohmige Messung der sogenannten Open Circuit Voltage (OCV) zwischen zwei Elektroden bestimmt.

### Standardpotentiale

Die Fachliteratur enthält Tabellen, die Potentiale von Redoxreaktionen gegen eine Standardreferenzelektrode unter Standardbedingungen angeben. In dieser Arbeit wird Lithium als Standardreferenz verwendet, da metallisches Lithium in den verwendeten organischen Elektrolyten ein sehr stabiles Elektrodenpotential aufweist. Abb. 2.3b zeigt Standardpotentiale,

die für die Charakterisierung eines ECW und einer Graphitanode interessant sind [16]. Die Elektrode mit dem niedrigeren Elektrodenpotential wird in dieser Arbeit als Anode bezeichnet, die Elektrode mit dem höheren Elektrodenpotential als Kathode.



**Abb. 2.3:** (a) Einflussgrößen zum elektrochemischen Potential bei der Speicherung von Ionen im Festkörper. (b) Standardpotentiale von Redoxreaktionen gemessen gegen Lithium. Weiterhin sind beispielhaft die Grenzen der Stabilitätsbereiche eines wässrigen Elektrolyten ( $H_2SO_4$  in  $H_2O$  [17]) und eines organischen Elektrolyten ( $LiClO_4$  in EC/EMC (1:1) [18]) eingetragen

Bei der Entwicklung eines elektrochemischen Systems sind Angaben wie in Abb. 2.3b hilfreich, allerdings können für sekundäre Zellen die Standardpotentiale oftmals nur als grobe Schätzung verwendet werden. Da an den Reaktionen oftmals verschiedene Elemente beteiligt sind, stellt sich ein Mischpotential ein. Die Materialzusammensetzung der Elektrode ist dann so kompliziert, dass zur Bestimmung des Elektrodenpotentials zusätzlich auf Phasendiagramme zurückgegriffen werden muss [15]. Zudem ist die Materialzusammensetzung abhängig von der Anzahl gespeicherter Ladungsträger. Es kann somit bei der Ladungsspeicherung zu mehreren Phasenübergängen kommen, die das Elektrodenpotential signifikant verschieben. Weiterhin ist zu beachten, dass sich auf Materialoberflächen Passivierungsschichten aufbauen können, die das elektrochemische Potential in eine undefinierte Richtung verschieben, da deren Potential leicht beeinflussbar ist. In einer organischen Elektrolytumgebung wird zum Beispiel das Stromableitermaterial Aluminium [18] passiviert, sodass sich kein definiertes Elektrodenpotential ausbildet.

## 2.2.2 Ladungstransportprozesse

Als Ladungstransportprozesse werden die physikalischen Vorgänge in einer Elektrode bezeichnet, die beim Laden und Entladen ablaufen. Die Eigenschaften der Ladungstransportprozesse

werden von physikalischen Parametern bestimmt. Besonders wichtige Parameter sind der Ladungstransportwiderstand  $R_{CT}$  und die Zeitkonstante  $\tau$ , die aufgrund kapazitiver Eigenschaften auftritt. Letztere lässt sich über die Beziehung

$$\tau = 1/\omega = 1/2\pi f \quad (2.5)$$

in die Frequenz  $f$  oder die Kreisfrequenz  $\omega$  umrechnen. Die Zeitkonstante ist charakteristisch dafür, wie träge ein Ladungstransportprozess ist. Schnelle Ladungstransportprozesse haben kleine  $\tau$  und beeinflussen das Elektrodenverhalten vom Start eines Ladevorgangs, langsame Ladungstransportprozesse mit großen  $\tau$  gewinnen hingegen erst mit zunehmender Ladedauer an Bedeutung.

Der Ladungstransportwiderstand  $R_{CT}$  eines Ladungstransportprozesses ist charakteristisch für die Ladungstransportverluste bei Ladung und Entladung. Die Ladungstransportprozesse zeigen Arrhenius-Verhalten, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  zu, sodass  $R_{CT}$  abnimmt. Der Zusammenhang zwischen  $T$  (in Kelvin anzugeben) und  $R_{CT}$  wird durch eine Exponentialfunktion beschrieben, in der die spezifische Aktivierungsenergie  $E_A$  als Parameter mit eingeht:

$$R_{CT} = R_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.6)$$

### Laden und Entladen

Zum Laden und Entladen einer Elektrode muss es eine treibende Kraft für die elektrochemischen Reaktionen geben. Diese Kraft wird der Elektrode hinzugefügt, indem das elektrochemische Potential durch ein zusätzlich von außen angelegtes Potential beeinflusst wird. Dieses Elektrodenpotential  $\phi_E$  beim Laden und Entladen teilt sich dann in das Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  unter OCV Bedingungen und eine Überspannung  $U_C$  auf:

$$\phi_E = \phi_{OCV_E} + U_C = \phi_{OCV_E} + \underbrace{\sum_i R_{CT,i} \cdot I_C}_{U_{CT,i}} \quad (2.7)$$

Die Überspannung  $U_C$  ergibt sich aus der Summe der Einzelspannungen  $U_{CT,i}$  über den Ladungstransportwiderständen  $R_{CT,i}$  der einzelnen Ladungstransportprozesse und ist abhängig Strom  $I_C$ , der beim Laden- bzw. Entladen auftritt. Für sehr kleine Ströme  $I_C$  wird  $U_C$  gering. Die Elektrode befindet sich dann nahezu im Gleichgewicht, sodass näherungsweise  $\phi_E = \phi_{OCV_E}$  gilt.

#### 2.2.2.1 Elektrischer Ladungstransport

Die elektrischen Ladungstransportverluste in der Elektrode sind von den elektrischen Eigenschaften von Aktivmaterial und Elektrolyt abhängig. Das mit dem Stromableiter verbundene Aktivmaterial ist elektronisch leitend, kann aber auch gleichzeitig eine ionische Leitfähigkeit haben. Bei einer geringen ionischen Leitfähigkeit kann die Leistungsfähigkeit von Aktivmaterialien erhöht werden, indem man die vergleichsweise hohe ionische Leitfähigkeit des



Elektrolyten ausnutzt. Dazu wird die Mikrostruktur, d.h. die Verteilung und Größe des Aktivmaterialvolumens so angepasst, dass der Elektrolyt weit in die Elektrode eindringen kann (Abb. 2.2). Die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials in einer Elektrode kann außerdem durch die Zugabe von weiteren Materialien, wie z.B. durch Leitruß beeinflusst werden.

Der Einfluss der Mikrostruktur auf die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Strompfads (elektronisch bzw. ionisch) wird in dem zugehörigen effektiven Parameter  $\sigma_{\text{eff}}$  berücksichtigt. Zur Berechnung von  $\sigma_{\text{eff}}$  müssen die Tortuosität  $\tau_T$  und die Porosität  $\varepsilon$  der Elektrode bekannt sein. Die Tortuosität ist dabei ein Maß für die Verwindung des Porengefüges [19], während die Porosität den Volumenanteil der für den betrachteten Strompfad relevanten Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Elektrode angibt. In den letzten Jahren wurden Tomographieverfahren für die Bestimmung von Tortuosität und Porosität einer Elektrode entwickelt. Einen guten Überblick über den Stand der Technik dazu findet man in [20]. Die effektive Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  berechnet sich aus den Mikrostrukturparametern wie folgt:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\tau_T}{\varepsilon} \cdot \sigma \quad (2.8)$$

Aus der effektiven Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$ , berechnet sich der elektrische Widerstand  $R$  einer Elektrode mit der Fläche  $A$  folgendermaßen:

$$R = \frac{L}{\sigma_{\text{eff}} \cdot A} \quad (2.9)$$

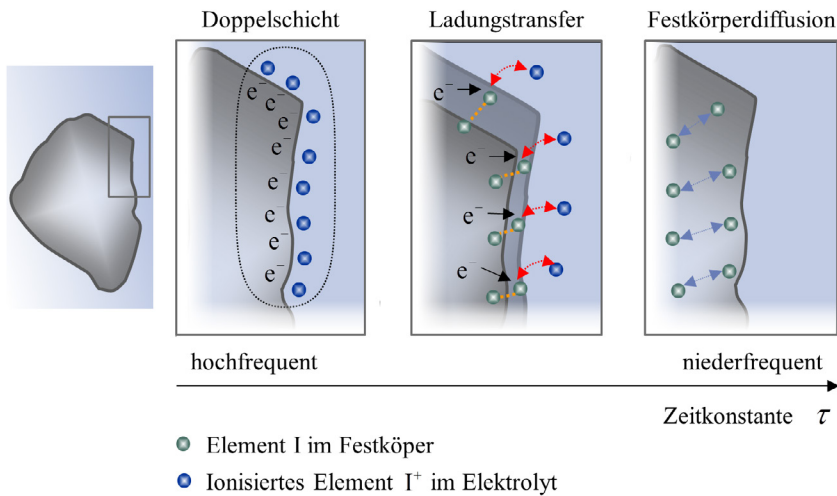
Dabei ist die Elektrodendicke  $L$  im Anwendungsfall um viele Größenordnungen kleiner als deren makroskopische Ausdehnung  $b$ .

Neben den elektrischen Ladungstransportverlusten in den Elektroden gibt es solche Verluste auch in den zur Kontaktierung verwendeten Stromableitern. Die Widerstände der Stromableiter berechnen sich aus der spezifischen Leitfähigkeit des Stromableitermaterials, sofern die passenden geometrischen Größen für  $L$  und  $A$  in Gl. (2.9) eingesetzt werden.

### 2.2.2.2 Ladungstransfer

An der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt gibt es einen Sprung im elektrischen Potential, sodass sich hier beim Laden- und Entladen eine Überspannung  $U_{\text{PCT}}$  aufbaut. Aufgrund der entgegengesetzten elektrischen Ladungsträger bilden sich Ladungsträgerdoppelschichten (Abb. 2.4) an der Aktivmaterialoberfläche aus. Die elektrische Kapazität einer Ladungsträgerdoppelschicht ist dabei abhängig von der Aktivmaterialoberfläche, den Ionen im Elektrolyt, der Dicke der entstehenden Helmholtz-Doppelschicht und dem Elektrodenpotential. Unabhängig von diesen Parametern kann in Doppelschichten deutlich weniger Ladung als durch faradaysche Reaktionen gespeichert werden [17]. Die Überspannung  $U_{\text{PCT}}$  ist letztlich auch der Auslöser für den Ladungstransfer. Der aus  $U_{\text{PCT}}$  generierte elektrische Strom  $I$  über der Grenzfläche ergibt sich nach der Butler-Volmer Gleichung:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a n F U_{\text{PCT}}}{R_G T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c n F U_{\text{PCT}}}{R_G T}\right) \right] \quad (2.10)$$



**Abb. 2.4:** Ladungstransportprozesse bei der Ladungsspeicherung: Der Aufbau von Doppelschichten benötigt sehr wenig Zeit und kann deshalb auch als hochfrequenter Prozess bezeichnet werden. Der Ladungstransfer mit den faradayschen Reaktionen besteht aus mehreren Schritten, die mehr Zeit benötigen. Die Festkörperdiffusion läuft sehr langsam ab und wird oftmals als tieffrequenter Prozess bezeichnet.

Die physikalischen Parameter sind die Austauschstromdichte  $I_0$ , die Transferkoeffizienten  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  und die Anzahl  $n$  der an der Reaktion beteiligten Elektronen.

Mit  $I_0$  wird beschrieben, wie schnell die Ionen in das Aktivmaterial eingebaut werden können, sodass Rückschlüsse auf die Aktivität der faradayschen Reaktionen möglich sind. Die Transferkoeffizienten geben an, wie sich eine Überspannung auf die jeweilige Hin- und Rückreaktion auswirkt. Die genannten Parameter sind abhängig von den Elektronen- und Ionenkonzentrationen an der Grenzfläche, den faradayschen Reaktionen und von Zwischenschichten (z.B. Passivierungsschichten), die in vielen Fällen den Ladungstransfer erst ermöglichen [21].

Der Ladungstransfer lässt sich mit der Butler-Volmer Gleichung zwar gut nachbilden, allerdings ist dieser oftmals komplexer aufgrund der nacheinander ablaufenden Ladungstransportprozesse. Auf dem Weg in das Aktivmaterial muss ein Ion z.B. erst von der Solvathülle des Elektrolyten getrennt werden, dann mit einem Elektron rekombinieren und schließlich elementar in den Festkörper eingebaut werden [22]. Die Überspannung  $U_{PCT}$  verteilt sich dabei auf die Verlustanteile der einzelnen Prozesse. In der Butler-Volmer Gleichung kommt  $U_{PCT}$  jedoch nur in der Summe vor, sodass die Realität nur näherungsweise abgebildet ist.

### 2.2.2.3 Festkörperdiffusion

Im Randbereich des Aktivmaterials stellt sich nach dem Ladungstransfer eine erhöhte Konzentration der eingebauten Elemente ein. Der Konzentrationsgradient zwischen dem Randbereich und dem Kern des Aktivmaterials führt zu einer Diffusion der eingebauten Elemente, dem sogenannten Festkörperdiffusionsprozess. Die mathematische Beschreibung dieser Diffusion ist eine Erweiterung des Fickschen Gesetzes und kann in [23] für unterschiedliche Annahmen nachvollzogen werden. Die Festkörperdiffusion ist maßgeblich von den geometrischen und

den physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Festkörpers abhängig, wobei einzig die Diffusionskonstante als physikalischer Parameter vorkommt.

### 2.2.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Festkörpern werden in dieser Arbeit genutzt, um zusätzliche Informationen über die Ladungstransportprozesse zu gewinnen.

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers können durch unterschiedliche optische Größen beschrieben werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Größen als linear betrachtet werden können. Das bedeutet, die Lichtintensität wirkt sich bei der experimentellen Untersuchung nicht auf die optischen Eigenschaften eines Festkörpers aus.

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers können durch den Reflexionsgrad  $R_O^*$ , den Transmissionsgrad  $T_O^*$  und den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_a$  beschrieben werden. Abb. 2.5 zeigt beispielhaft, dass einfallendes Licht teilweise an den beiden Grenzflächen Elektrode/Luft ( $O_1, O_2$ ) reflektiert und im Inneren des Elektrodenmaterials absorbiert wird.

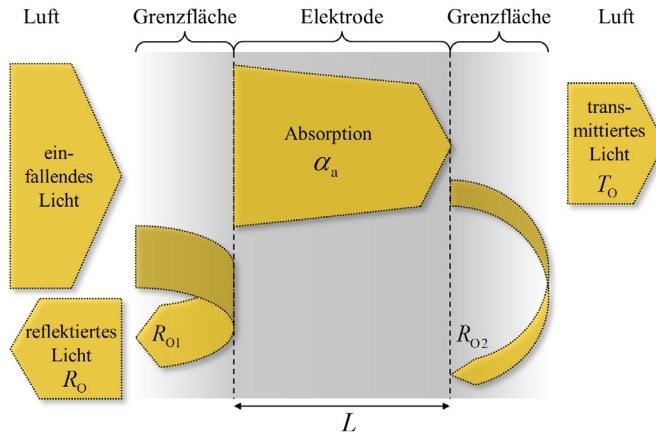


Abb. 2.5: Reflexion  $R_O$ , Transmission  $T_O$  und Absorption von Licht an einer Elektrode

Der Transmissionsgrad  $T_O^*$  durch das Material kann mit den in Abb. 2.5 gezeigten Größen wie folgt berechnet werden [24]:

$$T_O^* = \frac{(1 - R_{O1}^*)(1 - R_{O2}^*)e^{-\alpha L}}{1 - R_{O1}^*R_{O2}^*e^{-2\alpha L}} \quad (2.11)$$

Diese Gleichung lässt sich vereinfachen, wenn das Produkt aus Absorptionskoeffizient  $\alpha_a$  und Dicke der Elektrode  $L$  groß ist. Die Gleichung lautet dann wie folgt:

$$T_O^* = (1 - R_O^*)^2 e^{-\alpha L} \quad (2.12)$$

Bei der Absorption wird Lichtenergie in thermische Energie gewandelt, bei der Reflexion wird das Licht umgelenkt.

### 2.2.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die Spektroskopische Charakterisierung ist im Falle lichtundurchlässiger Elektroden ausschließlich mit Reflexionsmessungen möglich. Bei lichtdurchlässigen Elektroden können sowohl Reflexion  $R_O$  als auch Transmission  $T_O$  untersucht werden.

Im Allgemeinen sind  $R_O^*$  und  $T_O^*$  eines Festkörpers stark von der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung abhängig. Die Messung der spektralen Reflexion  $R_{O\lambda}$  bzw. Transmission  $T_{O\lambda}$  kann in einem beliebigen Wellenlängenbereich erfolgen. Es gibt keine einheitliche Definition. Die Methoden zur spektroskopischen Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Festkörpern [25] sind dementsprechend vielfältig und erfassen je nach Literatur das gesamte elektromagnetische Spektrum (Abb. 2.6). Aus messtechnischen Gründen beschränkt man sich bei der Anwendung einer Methode zumeist auf einen bestimmten Spektralbereich. Dieser ist so zu wählen, dass er für die Anwendung oder das Verständnis der relevanten Festkörpereigenschaften interessant ist.

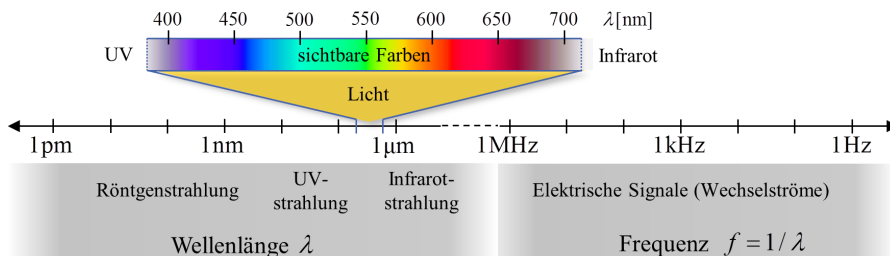


Abb. 2.6: Elektromagnetisches Spektrum und Bereich des sichtbaren Lichtes

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektroden zeigen im Spektralbereich des ultra-violetten und sichtbaren Lichtes eine Änderung der optischen Eigenschaften, weshalb die Reflexions- und Transmissionsmessungen in diesem Wellenlängenbereich durchgeführt werden können. Die Methode wird auch als UV/VIS Spektroskopie bezeichnet. Eine der UV/VIS Spektroskopie untergeordnete Methode ist die Kolorimetrie, bei der ein Festkörper anhand seiner Farbe charakterisiert wird. Ein Festkörper mit einer großen Absorption im Spektralbereich zwischen 550nm und 700nm erscheint zum Beispiel bläulich, während ein Festkörper mit einer Absorption im Spektralbereich zwischen 400nm und 550nm eher rötlich erscheint. Wenn das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes gleichmäßig absorbiert wird, dann erscheint der Festkörper grau oder schwarz. Im Gegensatz zur UV/VIS Spektroskopie erlaubt die Farbe eines Festkörpers allerdings nur qualitative Aussagen zum spektralen Verlauf einer optischen Größe. Ein weiteres wichtiges Merkmal einer spektroskopischen Charakterisierung ist die optische Auflösung. Mikroskopische Methoden haben eine sehr hohe Auflösung und analysieren die Elektrodenfläche im Sub-Mikrometerbereich, sodass auch Inhomogenitäten der optischen Eigenschaften detektiert werden können. Makroskopische Methoden beschränken sich dagegen auf die Messung der diffusen Transmission oder Reflexion großer Bereiche der Elektrodenoberfläche, wobei die so ermittelten optischen Eigenschaften die gesamte Elektrodenfläche repräsentieren.

### 2.2.3.2 Physikalische Ursachen

Für die optischen Eigenschaften eines Festkörpers sind unterschiedliche physikalische Ursachen verantwortlich. Diese sind von den optischen Eigenschaften der einzelnen Atome oder Moleküle, aber auch von den Bindungen zwischen den elementaren Bestandteilen abhängig. In der Literatur sind nur wenige Werke zu finden, die sich mit den optischen Eigenschaften von Festkörpern im Detail auseinandersetzen und dabei keine physikalischen Effekte vernachlässigen. Zu nennen sind die Standardwerke von Fox [24] und Klingshirn [26], die einen guten Überblick über die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Licht und Material geben. Wie schon in Abb. 2.6 gezeigt, ist Licht in der klassischen Elektrodynamik als elektromagnetische Welle eingeordnet. In der Quantenphysik setzt sich Licht dagegen aus einzelnen Photonen zusammen. Ein Photon trägt dabei die Energie

$$E_{\text{ph}} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.13)$$

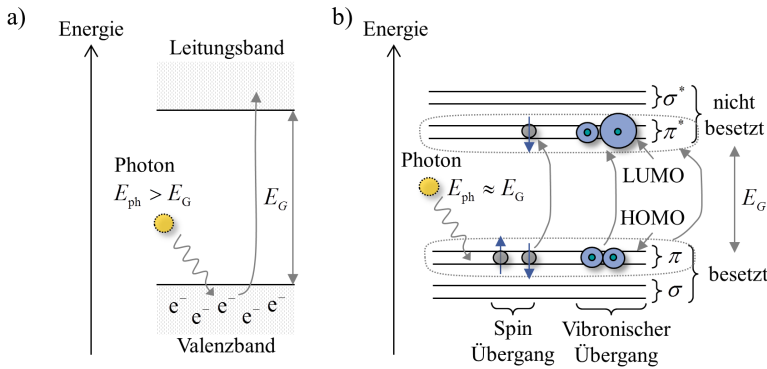
wobei in der Gleichung  $h$  das plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$  die Wellenlänge ist.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind ausschließlich die physikalischen Ursachen für die Lichtreflexion und Lichtabsorption von Interesse, da der umgekehrte Vorgang der Lumineszenz nicht vorkommt. Im Folgenden sind die Ursachen für Lichtreflexion und Lichtabsorption qualitativ beschrieben, die einen Zusammenhang zu den verwendeten Materialien haben [24, 26].

**Interbandabsorption** Die Interbandabsorption setzt das Verständnis des Bändermodells voraus. Die Bändertheorie geht auf die Schrödingergleichung zurück und ist oft in der Literatur zu Halbleiterbauelementen [27] aufgeführt. Diese Gleichung besagt, dass alle Elektronen, die sich in einem Festkörper (bestehend aus unendlich vielen Atomen) befinden, unterschiedliche Energieniveaus aufweisen müssen. In einem Isolator oder Halbleiter sind nicht alle Energieniveaus der Orbitale besetzt, sodass sich eine Bandlücke bildet. Das bedeutet, ein Überspringen von Elektronen zwischen den mit Elektronen besetzten Energieniveaus (Valenzband) und den mit Elektronen unbesetzten Energieniveaus (Leitungsband) ist nur dann möglich, wenn die Bandlücke durch eine entsprechende energetische Anregung überwunden wird. Die Bandlücke ist bei Isolatoren deutlich größer als bei Halbleitern. Bei Metallen überlappen sich Leitungs- und Valenzband. Dies ist Ursache der guten elektrischen Leitfähigkeit.

Die in Abb. 2.7a gezeigte direkte Bandlücke mit der Energie  $E_G$  ermöglicht den direkten Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Im Gegensatz dazu ist bei indirekten Bandlücken zusätzlich die Energie von Gitterschwingungen erforderlich, damit die Energie  $E_{\text{ph}}=E_G$  für die Absorption ausreicht. Die Interbandabsorption ist auch der Grund für die Farbe vieler Metalle. In Abhängigkeit der Bandstruktur weisen Metalle Bandlücken auf, die zu einer Absorption im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes führen.

Wegen der Überlappung von Valenz- und Leitungsband gibt es in Metallen eine große Dichte an freien Valenzbandelektronen und somit ausreichend Ladungsträger für Oszillationen. Das verursacht auch den hohen Reflektionsgrad im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes. Ab der sogenannten Plasmafrequenz ( $\lambda < 300\text{nm}$ ) wird aufgrund einer Resonanzsituation der freien Elektronenbewegung die meiste Lichtenergie im Metall absorbiert.



**Abb. 2.7:** (a) Ein Photon löst ein Elektron aus dem Valenzband, geht in das Leitungsband über und wird dabei absorbiert (Interbandabsorption). (b) Ein Photon löst einen Spin Zustandswechsel oder einen vibronischen Zustandswechsel zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) in molekularen Materialien aus und wird dabei absorbiert.

**Oszillation der atomaren Ladungen** Der Festkörper besteht aus vielen Atomen, die einen positiven Kern haben, um den sich nach dem bohrschen Atommodell negativ geladene Elektronen auf definierten Kreisbahnen bewegen. Elektronen und Kern sind durch eine elektrische Anziehungskraft miteinander gekoppelt. Die Vorstellung ist, dass Licht als elektromagnetische Welle eine Schwingung (Oszillation) dieser atomaren Ladungen bewirkt. Die Oszillationen senden wiederum eine elektromagnetische Welle gleicher Frequenz aus, sodass von Reflexion gesprochen wird. Passt die Energie der elektromagnetischen Welle zu den Anziehungskräften der Ladungsträger, kann es zu Resonanz kommen. Dabei werden die Elektronen mit einer sehr großen Amplitude ausgelenkt und das Licht vom Festkörper teilweise absorbiert. Darüber hinaus müssen Resonanzfrequenz und Wellenlänge des Lichtes zusammenpassen. Neben den Anziehungskräften zwischen Elektronen und Kern gibt es in den meisten Materialien größere Dipolmomente, deren Einfluss auf die Resonanzfrequenz mit der materialspezifischen Permittivität berücksichtigt werden kann.

**Resonanzeffekte** Die Atome sind im Festkörper durch ein Gitter miteinander verbunden. Aufgrund der thermische Energie befindet sich dieses Kristallgitter in einem Schwingungszustand. Da es zwischen den polaren Molekülen Dipolwechselwirkungen gibt, kann es bei einer Übereinstimmung von Gitterschwingung und Lichtenergieanregung zu Resonanzeffekten kommen. Mit dem bereits zuvor erwähnten Mechanismus der Oszillationen wird Lichtenergie absorbiert. Gitterschwingungen gibt es gerade auch in polaren Molekülen, bei denen sich zwischen Ladungsschwerpunkten Dipolmomente ausbilden. Die Masse der in Wechselwirkung stehenden Teilchen ist dann deutlich größer, weshalb für die Resonanzanregung oftmals auch größere Wellenlängen (z.B. Infrarotbereich) erforderlich sind.

**Angeregte Zustände** Die Elektronenstruktur von Materialien kann außer mit der Bändertheorie auch mit der Molekülorbitaltheorie beschrieben werden. Diese wird vornehmlich im Zusammenhang mit organischen Polymeren oder in der Komplexchemie [28] zur Erklärung der

Absorption angewandt. Auch in der Molekülorbitaltheorie ist die wesentliche Erklärung für die Absorption die Bandlücke zwischen den Energieniveaus von Elektronen, d.h. deren angeregten und nicht angeregten Zuständen. Wie groß diese Bandlücke ist, hängt in erster Linie von den Bindungstypen zwischen den Molekülen ab. Bei einer Überlappung der  $1s$ -Orbitale zweier Moleküle ergibt sich ein gemeinsames Orbital mit einer sehr starken Überlappung und somit eine starke  $\sigma$ -Bindung. Außerdem kommen in organischen Molekülen und deren Verkettungen deutlich schwächere  $\pi$ -Bindungen vor. Diese entstehen durch delokalisierte  $\pi$ -Elektronen, die geometrisch in einer Ebene über den  $\sigma$ -Bindungen liegen und zusammen mit den  $\sigma$ -Bindungen als Doppel- oder Dreifachbindungen vorkommen. Die  $\pi$ -Elektronen können aufgrund ihrer Lage in den schwachen Bindungen relativ einfach bei der Absorption eines Photons in einen angeregten  $\pi^*$ -Zustand versetzt werden, sodass es zu einem Energieübergang in den molekularen Materialien kommt. Das kann zum Beispiel der Übergang von einem high-spin in einen low-spin Zustand oder eine Änderung der vibronischen Struktur sein (Abb. 2.7b).

**Exzitonen** Bei der Interbandabsorption werden Elektronen durch die Absorption von Energie einzelner Photonen aus dem Valenzband gelöst und in das Leitungsband transferiert. Das dadurch entstandene Loch im Valenzband ist dann entgegengesetzt zu dem transferierten Elektron im Leitungsband geladen. Zwischen Elektron und Loch existiert aufgrund der unterschiedlichen Polarität eine elektrische Anziehungskraft. Unter bestimmten Bedingungen kann sich deshalb ein auf stabilen Bahnen gebundenes Elektron-Loch-Paar bilden, das Exziton genannt wird. Diese Exzitonen bieten zusätzliche Energieniveaus für die Absorption von Photonen an. Mit Hilfe des Bohrschen Atommodells können die Energieniveaus der Entstehung von Exzitonen teilweise für ein Material vorhergesagt werden. Diese Energieniveaus liegen unterhalb der Bandlücke. Außerdem erhöhen Exzitonen die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen und verstärken eine schon vorhandene Absorption von Photonen im Energiebereich einer vorhandenen Bandlücke. Exzitonen mit großem Bindungsabstand können sich frei durch den Festkörper bewegen, während andere an bestimmte Atome oder Moleküle gebunden sind. Letztere haben eine größere Bindungsenergie und sind stark mit dem Kristallgitter gekoppelt. Dies erschwert eine exakte Berechnung der Energieniveaus für deren Entstehung, da die Exzitonen bei molekularen Materialien mit den angeregten Zuständen gekoppelt sind.

## 2.2.4 Selbstentladung

Von einer Selbstentladung spricht man, wenn sich der Ladezustand einer Elektrode selbstständig, d.h. ohne das Einwirken einer äußeren Kraft ändert. In einem solchen Fall tritt an beiden Elektroden der Sekundärbatterie in geringem Ausmaß eine Art Ladungsdurchtritt auf. Dieser Ladungsdurchtritt wird durch Prozesse ermöglicht, mit denen ein reversibler oder irreversibler Ladungsverlust einhergeht, der maßgeblich zur Alterung solcher Batterien beitragen kann [29]. Selbstentladung tritt sowohl in kommerziellen Batterien als auch in experimentellen Halbzellen auf. In kommerziellen Batterien scheint die Selbstentladung auf reversiblen Shuttle-Mechanismen [29] zu beruhen, während in Halbzellen besonders irreversible Reaktionen mit dem Elektrolyt und Nebenreaktionen mit den darin befindlichen Unreinheiten als Ursache

gelten. Darüber hinaus tragen eine elektronische Leitfähigkeit der Testzelle oder eine elektronische Restleitfähigkeit des Elektrolyten [30] zur Selbstentladung bei. Die insgesamt recht große Selbstentladung in experimentellen Halbzellen muss auch bei der Charakterisierung sekundärer Batterien berücksichtigt werden [22]. Es existieren mehrere Studien [31–33], die zeigen, dass die Selbstentladung oftmals auch vom Elektrodenpotential abhängig ist. Dieses hängt nach Kapitel 2.2.1 wiederum von der Ladungsträgerkonzentration im Aktivmaterial ab.

## 2.3 Charakterisierung

Die Charakterisierung verfolgt das Ziel, die Ladungstransportprozesse möglichst detailliert zu verstehen und mit den richtigen Modellgleichungen so zu beschreiben, dass die physikalischen Parameter korrekt bestimmt werden können. In Kapitel 2.3.1 werden die zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen erforderlichen Messverfahren eingeführt. Die aufgenommenen Messungen werden mit der in Kapitel 2.3.2 gezeigten Vorgehensweise analysiert. Bei der Charakterisierung der hochkomplexen, elektrochemischen Systeme finden eine große Anzahl an Ladungstransportprozessen gleichzeitig statt. Die Messdatenanalyse sollte daher in eine der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Strategien eingebunden werden.

### 2.3.1 Messverfahren

Die Verfahren zur Charakterisierung elektrochemischer Systemen basieren auf stationären und dynamischen Messungen.

Bei stationären Messungen ist der Zusammenhang zwischen Eingangssignal und Ausgangssignal im eingeschwungenen Zustand zu untersuchen. Bei der Messung ist solange zu warten, bis die Reaktion des Ausgangssignals auf ein Eingangssignal abgeschlossen ist. Erst dann wird ein Wertepaar aufgenommen. In der Literatur werden außerdem quasistationäre Messungen wie Cyklovoltmetrie [21, 34] zur Charakterisierung durchgeführt. Dazu werden auch Messungen gezählt, die z.B. wegen der hohen Lade- und Entladeraten ein nichtlineares Verhalten der Elektrode verursachen [35].

Dynamische Messungen werden hingegen meist in einem festen Arbeitspunkt ausgeführt. Der Arbeitspunkt ist bei sekundären Zellen entweder durch eine Spannung oder den Ladezustand (SOC) definiert. Nachdem der Arbeitspunkt über eine stationäre Messung fest eingestellt ist, wird über den Zusammenhang zwischen einem Ein- und Ausgangssignal das lineare Verhalten im Arbeitspunkt (Kleinsignalverhalten) erfasst. Dadurch lassen sich detaillierte Informationen über die Ladungstransportprozesse gewinnen. Das bekannteste Messverfahren ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie [36, 37], deren theoretische Grundlagen an dieser Stelle über den allgemeinen Ansatz dynamischer Messungen hergeleitet werden.

In der Theorie der Signalverarbeitung ist das Kleinsignalverhalten zwischen dem Ausgangssignal  $Y_a(\omega)$  und dem Eingangssignal  $Y_e(\omega)$  mit einer Systemfunktion  $G(\omega)$  zu beschreiben. Zur Charakterisierung der Systemfunktion mit dynamischen Messungen wird mit dem Eingangssignal  $Y_e(\omega)$  Signalenergie über einen bestimmten Frequenzbereich verteilt eingepreßt.



Für eine vollständige Charakterisierung muss dieser Frequenzbereich mindestens dem Frequenzbereich entsprechen, in dem eine Systemantwort messbar ist. Die Systemfunktion  $G(\omega)$  ergibt sich aus dem Quotient der beiden Laplace-Transformierten von  $Y_a(\omega)$  und  $Y_e(\omega)$  [38]:

$$G(\omega) = \frac{\mathcal{L}\{Y_a(\omega)\}}{\mathcal{L}\{Y_e(\omega)\}} \quad (2.14)$$

Während der dynamischen Messung müssen die Bedingungen Linearität, Stationarität und Kausalität eingehalten sein. Die Bedingungen sind durch eine korrekte Wahl der Messparameter zu erfüllen und werden bei der Messdatenanalyse überprüft (Kapitel 2.3.2.1).

Bei dynamischen Messungen sind theoretisch beliebige Eingangssignale als Anregung denkbar. Zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme haben sich sinusförmige Eingangssignale mit nur einer Frequenz  $f$  bewährt. Die frequenzdiskrete Systemanregung erlaubt prinzipiell, einen Impedanzpunkt aus der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  und dem Amplitudenverhältnis von Eingangs- und Ausgangssignal abzulesen, da sich Gl. (2.14) zu Gl. (2.15) vereinfacht [38].

$$G(\omega) = \frac{\hat{Y}_a}{\hat{Y}_e} e^{j\Delta\varphi} \quad (2.15)$$

Bei Impedanzmessungen werden die Ein- und Ausgangssignale allerdings über mindestens eine Periode miteinander korreliert, sodass ein Messrauschen weitgehend unterdrückt wird und die Impedanzmessdatenqualität ausreichend ist. Vor der Korrelation wird eine Einschwingdauer des Systems von mindestens zwei Perioden abgewartet.

Um das Kleinsignalverhalten möglichst vollständig zu erfassen, müssen mehrere Impedanzen pro Frequenzdekade (üblich sind 5-20 Frequenzpunkte) gemessen werden. Dadurch ergibt sich ein Impedanzspektrum, dessen Verlauf die Systemfunktion  $G(\omega)$  beschreibt. In einem Impedanzspektrum sind somit umfassende Informationen über das Kleinsignalverhalten eines elektrochemischen Systems enthalten.

Während bei Frequenzen  $f$  größer als 1Hz die Periodendauer sehr kurz ist, gewinnt diese bei niedrigeren Frequenzen an Bedeutung. Zum Beispiel dauert die Impedanzmessung bei einer Frequenz  $f = 1\text{mHz}$  (Relaxationszeit  $\tau \approx 160\text{s}$ ) bereits ca. 1h. Obwohl es Systeme gibt, die noch langsamer relaxieren, legt man daher die minimal gemessene Frequenz  $f_{\min}$  im Bereich zwischen 10mHz und 1mHz fest. Die maximal gemessene Frequenz  $f_{\max}$  wird dagegen von dem elektrochemischen System, dem Messaufbau und den Messgeräten bestimmt. In der vorliegenden Arbeit liegt  $f_{\max}$  im Bereich zwischen 1kHz und 100kHz.

Eine Alternative zur frequenzdiskreten Anregung sind sogenannte Zeitbereichsverfahren. Hierbei wird dem elektrochemischen System z.B. mit einem Sprung- oder Impulssignal Energie einer definierten Frequenzverteilung als Eingangssignal eingeprägt und zeitgleich ein Ausgangssignal gemessen. Das Ausgangssignal wird mittels der Laplace Transformation in den Frequenzbereich transformiert und mit der Frequenzverteilung des Eingangssignals korreliert, wodurch das Impedanzspektrum bestimmt wird. Die Messdauer für das gesamte Impedanzspektrum berechnet sich bei Zeitbereichsverfahren aus der niedrigsten, auswertbaren Frequenz:  $T = 4/f_{\min}$  [39]. Aufgrund der kürzeren Messdauer für das Impedanzspektrum haben Zeitbereichsverfahren Vorteile gegenüber einer frequenzdiskreten Anregung, wenn bei

dem elektrochemischen System sehr lange Relaxationszeiten ( $\tau \gg 160s$ ) auftreten. Die Frequenzverteilung des Eingangssignals hängt empfindlich von der Art, Dauer und Höhe der Anregung ab. Ideale Anregungssignale waren zum Beginn dieser Arbeit ebenso wie die Zeitsynchronisation von Ein- und Ausgangssignal messtechnisch nur bis zu einem gewissen Grad an Genauigkeit umsetzbar (Kapitel 3.2), weshalb in dieser Arbeit ausschließlich die Methode der frequenzdiskreten Anregung im Bereich von 100kHz bis 1mHz verwendet wurde.

### 2.3.2 Messdatenanalyse

Die Messdatenanalyse dient dazu, ein Modell mit physikalischer Bedeutung für das elektrochemische System zu entwickeln. Ziel ist dabei, sowohl die Ladungstransportprozesse in der Elektrode zu identifizieren, als auch die physikalischen Parameter korrekt zu bestimmen.

Abb. 2.8 zeigt die Vorgehensweise zur Entwicklung eines solchen physikalischen Modells. Als Messungen sind aufgrund des großen Informationsgehalts besonders Impedanzspektren geeignet. Im Folgenden soll das Verfahren der Messdatenanalyse genauer erläutert werden: In einem ersten Schritt werden die Messdaten validiert (Kapitel 2.3.2.1). Ausgehend von den Messungen und den in der Fachliteratur beschriebenen Ansätzen entsteht dann eine Modellvorstellung. Die in der Elektrode vermuteten Ladungstransportprozesse werden identifiziert und mit Differentialgleichungen beschrieben (Kapitel 2.3.2.2). Die Differentialgleichungen werden in ein Ersatzschaltbildmodell implementiert. Dessen Impedanzfunktion wird im nächsten Schritt durch einen Vergleich mit Messungen evaluiert. Hierbei erfolgt eine Parameteranpassung, wobei die Modelldaten iterativ an die Messdaten angepasst werden (Kapitel 2.3.2.3). In einem abschließenden Schritt wird die Modellqualität anhand der Residuen und durch den Vergleich der gewonnenen Parameter mit Werten aus der Literatur bewertet. Anhand des Ergebnisses, wird die Modellvorstellung aktualisiert.

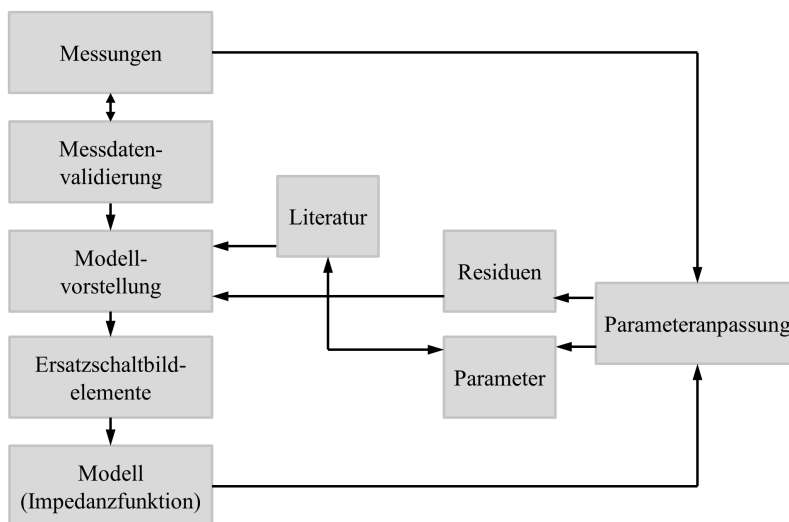


Abb. 2.8: Vorgehen bei der Entwicklung eines physikalischen Modells

### 2.3.2.1 Messdatenvalidierung

Bei der Messdatenvalidierung wird geprüft, ob die Messdatenqualität für Prozessidentifikation und Parameteranpassung ausreichend ist. Eine unzureichende Messdatenqualität kann zur Folge haben, dass die Ladungstransportprozesse in der Elektrode und die physikalischen Parameter falsch bestimmt werden. Solche Fehlinterpretationen sind bei der weiteren Messdatenanalyse nicht immer auffällig, können das Ergebnis jedoch stark beeinflussen. Aus diesem Grund ist die Messdatenvalidierung ein unabdingbarer erster Schritt.

Bei stationären und quasistationären Messungen ist die Messdatenqualität direkt aus dem Signal-zu-Rausch Verhältnis der Messdaten ersichtlich. Die Untersuchung der Messdatenqualität eines Impedanzspektrums ist komplizierter, denn es muss geprüft werden, ob die Bedingungen Linearität, Stationarität und Kausalität während der Messung eingehalten wurden. Eine Möglichkeit zum Nachweis ist die Analyse der Zeitverläufe von Eingangs- und Ausgangssignal (Abb. 2.9):

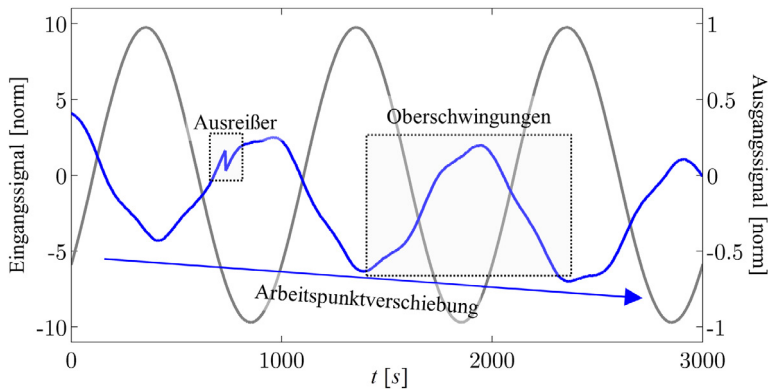


Abb. 2.9: Eingangssignal und Ausgangssignal mit typischen Messfehlern

- Kausalität ist gegeben, wenn das Ausgangssignal ausschließlich auf das Eingangssignal reagiert und keine unvermittelten Ausreißer auftreten.
- Stationarität ist gegeben, wenn sich die Elektrode während einer Impedanzmessung nicht verändert und der Arbeitspunkt stabil bleibt.
- Linearität ist gegeben, wenn im Ausgangssignal ausschließlich die Frequenzanteile des Eingangssignals vorkommen und keine Oberschwingungen auftreten. Bei einer sinusförmigen Einzelfrequenzanregung kann die Linearität durch Betrachten der Zeitverläufe näherungsweise überprüft werden.
- Alle drei genannten Bedingungen können auch durch eine Fouriertransformation von Eingangs- und Ausgangssignal überprüft werden. Die Frequenzverteilung der normierten Fourierspektren offenbart, ob das Ausgangssignal im Vergleich zum Eingangssignal weitere Frequenzanteile enthält. Sind weitere Frequenzanteile deutlich sichtbar, ist die Messdatenqualität nicht ausreichend.

Eine Messdatenvalidierung anhand der Zeitverläufe kann im hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums sehr hohe Abstraten erfordern. Einfacher ist es dann, die genannten Bedingungen über das Impedanzspektrum zu evaluieren:

- Die Linearität kann aufgrund aufeinander folgenden Messungen von Impedanzspektren beurteilt werden. Dabei wird die Anregungsamplitude schrittweise reduziert, bis keine Änderungen mehr zwischen den Impedanzspektren sichtbar sind. Sobald keine Änderungen mehr sichtbar sind, ist von Linearität auszugehen.
- Kausalität und Stationarität gehen aus der Reproduzierbarkeit der Impedanzspektren hervor.
- Der Kramers-Kronig Test (KK) [40] ist eine weitere Methode zur Validierung von Impedanzspektren. Der Kramers-Kronig Test basiert darauf, dass sich ein unter idealen Bedingungen gemessenes Impedanzspektrum mit einem Verhaltensmodell modellieren lässt (siehe Kapitel 2.4.1). Bei der Charakterisierung treten allerdings immer Messfehler auf, die zu Abweichungen zwischen Impedanzspektrum und Verhaltensmodell führen. Die Abweichungen von Real- und Imaginärteil werden frequenzabhängig aufgetragen und KK-Residuen genannt. Große Absolutwerte ( $>0.5\%$ ) der KK-Residuen sind Anzeichen für eine unzureichende Messdatenqualität. Die Ursachen können zufällige Messfehler (nicht ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis) oder systematische Messfehler (Verletzung der genannten Bedingungen) sein. Eine genauere Beurteilung kann erfolgen, wenn der Verlauf der KK-Residuen in Abhängigkeit der Frequenz mit einbezogen wird. Nehmen die KK-Residuen über einige Frequenzpunkte immer weiter zu, dann ist zumindest in dem entsprechenden Frequenzbereich eine Verletzung von Linearität, Stationarität und Kausalität möglich.

### 2.3.2.2 Prozessidentifikation

Die Ursachen für den Ladungstransport sind elektrische Felder, Ladungsungleichgewichte und Konzentrationsgradienten. Eine physikalische Beschreibung der Ladungstransportprozesse basiert normalerweise auf Differentialgleichungen (DGL). Die DGL lassen sich mit Hilfe einer Frequenzbereichstransformation auch durch einzelne Ersatzschaltbildmodell (ESB) Elemente beschreiben. Eine solche Herleitung findet sich in Kapitel 2.4.3.5 für das Kettenleitermodell (TLM) zur Beschreibung einer Elektrode mit ionischen und elektronischen Ladungstransport. In den komplexen Impedanzfunktionen  $Z_M(\omega, \varphi_v)$  der ESB Elemente sind dann auch die physikalischen Parameter  $\varphi_v$  der DGL enthalten.

Die Beschreibung eines Ladungstransportprozesses als ESB Element hat den Vorteil, dass die zugehörigen elektrochemischen Impedanzspektren bekannt sind. Die Zusammenhänge zwischen deren elektrischen Parametern und den Impedanzspektren gehören zum Standardwissen in der Systemtheorie und Regelungstechnik. Mit einer Reihen- oder Parallelschaltung von passenden ESB Elementen kann intuitiv das elektrochemische Impedanzspektrum eines elektrochemischen Systems nachgebildet und somit die Ladungstransportprozesse identifiziert werden. Erschwert wird die Prozessidentifikation allerdings dadurch, dass es für jedes elektrochemischen System eine große Anzahl ESB zur Beschreibung gibt. Zum Ausschluss physikalisch nicht relevanter ESB muss die Prozessidentifikation mit Parameteranpassung und Modellevaluation kombiniert werden.

### 2.3.2.3 Parameteranpassung

Bei der Parameteranpassung werden die Parameter  $\varphi_v$  der Impedanzfunktion  $Z_M(\omega, \varphi_v)$  bestimmt. Ein Optimierungsalgorithmus ändert dazu iterativ die Parameter  $\varphi_v$ , bis der Fehler  $S$  zwischen Impedanzmessdaten  $Z(\omega)$  und Impedanzfunktion  $Z_M(\omega, \varphi_v)$  ein Minimum erreicht. Der Fehler  $S$  wird in jeder Iteration mit Hilfe eines Gütekriteriums berechnet.

Damit die Parameteranpassung gelingt, muss der Optimierungsalgorithmus zu den Eigenschaften der Impedanzfunktion passen. Im Fall der Impedanzfunktion  $Z_M(\omega, \varphi_v)$  liegt eine komplexe, oftmals nichtlineare Funktion vor, die mit einem CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) Optimierungsalgorithmus angepasst werden kann. Es gibt wiederum eine Vielzahl an CNLS Optimierungsalgorithmen [41], die sich zwar oftmals in der Anzahl der benötigten Iterationen unterscheiden, zumeist aber nicht im Ergebnis der Parameteranpassung (Fit Ergebnis).

In der MATLAB<sup>1</sup> Umgebung sind die CNLS Optimierungsalgorithmen in der *fmincon*-Funktion enthalten. Im Modus *active-set* basiert die *fmincon*-Funktion auf den in [42, 43] entwickelten Optimierungsalgorithmen. Der *fmincon*-Funktion wird die Summe  $S$  der Fehlerquadrate aller  $N$  Messwerte als Gütekriterium übergeben:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[ (\operatorname{Re}(Z(\omega_i)) - \operatorname{Re}(Z_M(\omega_i, \varphi_v)))^2 + (\operatorname{Im}(Z(\omega_i)) - \operatorname{Im}(Z_M(\omega_i, \varphi_v)))^2 \right] \quad (2.16)$$

Zur Optimierung sind außer  $S$  auch realistische Start- und Grenzwerte für die Parameter  $\varphi_v$  erforderlich. Ansonsten ist es wahrscheinlich, dass die Parameteranpassung schon abbricht, obwohl eine Parameterkombination mit einem geringeren Fehler  $S$  existiert. Eine detaillierte Beschreibung der *fmincon* Funktion und der weiteren Einstellmöglichkeiten (z.B. Abbruchkriterien) sind in [44] zu finden.

Zur Modellevaluation anhand der Parameteranpassung gibt es unterschiedliche Möglichkeiten:

- Bei einer gemeinsamen Darstellung von Impedanzfunktion  $Z_M(\omega, \varphi_v)$  und Impedanzmessdaten  $Z(\omega)$  als Impedanzspektren kann man ein sehr guten Eindruck der Residuen gewinnen. Außer den Residuen kann auch die Form der Impedanzspektren bei der Modellevaluation berücksichtigt werden.
- Eine Berechnung des RMSE (Root Mean Squares Error), der ein Maß für die durchschnittliche Abweichung zwischen  $Z_M(\omega, \varphi_v)$  und  $Z(\omega)$  ist:

$$\operatorname{RMSE} = \sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{(\operatorname{Re}(Z(\omega_i)) - \operatorname{Re}(Z_M(\omega_i, \varphi_v)))^2 + (\operatorname{Im}(Z(\omega_i)) - \operatorname{Im}(Z_M(\omega_i, \varphi_v)))^2}{|Z(\omega_i)|}} / N \quad (2.17)$$

- Ein Vergleich der Parameter  $\varphi_v$  mit Werten aus der Literatur oder mit entsprechenden aus stationären Messungen gewonnenen Parametern.

Geringe Residuen sind eine notwendige Bedingung für ein plausibles Modell. Allerdings sind geringe Residuen alleine noch keine hinreichende Bedingung dafür, dass ein Modell

<sup>1</sup> MATLAB ist eine Programmierumgebung des Unternehmens TheMathWorks, die vorwiegend für numerische Probleme ausgelegt ist und sich besonders zur Datenerfassung, Datenanalyse und Modellbildung eignet.

korrekt ist. Komplexere Modelle haben eine große Anzahl an freien Parametern  $\varphi_0$  und somit eine große Zahl an Freiheitsgraden. Die Parameteranpassung kann so zu geringen Residuen führen, obwohl das Modell physikalisch nicht korrekt ist. Zur Evaluation komplexer Modelle wird die Bewertung der Residuen zwar mit weiteren Kriterien (z.B. mit dem Abgleich von Parameterwerten aus der Literatur) kombiniert, dennoch sind die Möglichkeiten zur Modellevaluation begrenzt. Dadurch entstehen Mehrdeutigkeiten, weshalb die Parameteranpassung über definierte Strategien abzusichern ist.

### 2.3.3 Strategien

In der Literatur werden elektrochemische Systeme in den meisten Fällen mit elektrischen Messverfahren charakterisiert. Bei der Aufnahme unterschiedlicher Strom- und Spannungsverläufe sollen möglichst viele Informationen über die im elektrochemischen System ablaufenden Ladungstransportprozesse gewonnen werden. Dennoch entsprechen Parameterwerte und Modellstrukturen aufgrund der großen Anzahl an Freiheitsgraden oftmals nicht der physikalischen Realität. Zur Vermeidung der Mehrdeutigkeiten werden unterschiedliche Ansätze verfolgt:

#### **Variation der Betriebsbedingungen (1)**

In vielen Fällen existieren charakteristische Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen und den Ladungstransportprozessen, die zur Modellevaluation genutzt werden können. Im Fall von Elektroden sekundärer Zellen, hängen die Prozesse über eine charakteristische Aktivierungsenergie mit der Temperatur zusammen und sind über den Ladezustand (SOC) beeinflussbar [22]. Im Gegensatz zu tertiären Zellen kann jedoch z.B. nicht über die Reaktanden auf die Ladungstransportprozesse eingewirkt werden [45, 46].

Demzufolge entfallen bei Elektroden sekundärer Zellen einige Möglichkeiten zur Modellevaluation.

#### **Messung und Variation der Elektrodeneigenschaften (2)**

Durch eine Messung der Elektrodeneigenschaften wie z.B. der Dicke, der Mikrostruktur und der Materialzusammensetzung können Freiheitsgrade reduziert werden. Prinzipiell ist es auch möglich, die Elektrodeneigenschaften gezielt zu variieren und so zu prüfen, ob das Modell diese Zusammenhänge korrekt nachbildet.

Die Elektrodenherstellung lässt sich allerdings in vielen Fällen nur schwer kontrollieren, und gezielte Eingriffe verursachen einen erheblichen Aufwand.

#### **Messdatenanalyse mit Auswertalgorithmen (3)**

Das Ziel der Messdatenanalyse mit Auswertalgorithmen ist, die in den Messdaten enthaltene Information optimal für die Prozessidentifikation und Parameteranpassung zu nutzen.

Stationäre und quasistationäre Messungen lassen sich beispielsweise über deren Ableitung oder durch Auftragen über der geflossenen Ladungsmenge auswerten. Dabei werden z.B. die Potentiale der unterschiedlichen chemischen Reaktionen besser sichtbar gemacht [47].

Die Anwendung der Distribution der Relaxationszeiten (DRT) auf Impedanzspektren entfaltet die Information durch Auftragen von Ladungstransportwiderstandsanteilen über den Zeitkonstanten [48, 49]. In Kombination mit einer Variation der Betriebsbedingungen ermöglicht es die

DRT, Ladungstransportprozesse anhand deren Zeitkonstanten zu identifizieren [45, 46, 50, 51]. Mit der DRT kann außerdem die Parameterbestimmung durch eine Erweiterung des Gütekriteriums stabilisiert werden [39]. Im Unterschied zu Untersuchungen an Brennstoffzellen in [45, 46] wurde in [22] die DRT zur Analyse der Prozesse in Lithium-Ionen Batterien angewandt. Dabei zeigte sich, dass das Impedanzspektrum einer Batterie aufgrund des vorliegenden kapazitiven Verhaltens nicht ohne Vorverarbeitung mit der DRT auswertbar ist.

Bei der Vorverarbeitung werden die niederfrequenten Ladungstransportprozesse vom Impedanzspektrum abgezogen und dadurch bei der DRT Anwendung nicht berücksichtigt.

#### **Mehrgrößenanalyse (4)**

Die elektrochemische Charakterisierung einer Elektrode mit einem elektrischen Ein- und Ausgangssignal ist eine Eingrößenanalyse. Bei der Mehrgrößenanalyse werden im Unterschied dazu mehrere Eingangs- oder Ausgangssignale zur Charakterisierung verwendet. Als Signale kommen beliebige physikalische Größen mit einer Interaktion zum elektrochemischen System in Frage, sofern sie erfasst werden können. Die Grundlagen für die Modellierung von Mehrgrößensystemen sind in der Regelungstechnik etabliert [52]. Auch die Methoden zur Prozessidentifikation sind für Mehrgrößensysteme bekannt [53] und heute im Bereich der Sensorfusion sehr verbreitet. Das Erfassen mehrerer Ein- und Ausgangssignale kann die Parameteranpassung stabilisieren [41]. Im Gegensatz zur Eingrößenanalyse fanden diese Methoden zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen selten Anwendung.

Die ersten Mehrgrößenanalysen wurden in diesem Kontext vorwiegend im Zeitbereich durchgeführt, wobei der Fokus zunächst auf stationären Messungen lag. Kuwana hat 1964 zum ersten Mal die optischen Eigenschaften eines elektrochemischen Systems in Abhängigkeit eines elektrischen Eingangssignals untersucht [54]. Hierbei wurde der spektrale Transmissionsgrad einer Elektrode in Abhängigkeit der elektrischen Spannung gemessen. In [55] ist beschrieben, wie sich die bis dahin statischen Messungen in den folgenden zehn Jahren zu quasistationären Messungen und dynamischen Messungen weiterentwickelt haben. In dieser Zeit wurde der bis heute in der Literatur übliche Überbegriff "Spectroelectrochemistry" für sämtliche elektrochemisch-optischen Untersuchungen an Elektroden geprägt. Die Anwendung der unter diesem Begriff vereinten spektroskopischen Messmethoden auf eine Elektrode in einem Flüssig-elektrolyt liefert Informationen zu den unterschiedlichsten Fragestellungen [21]. Die Messung der optischen Eigenschaften enthält Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Bindungseigenschaften des Aktivmaterials bzw. dessen kristallographische Eigenschaften. Diese Materialeigenschaften sind wiederum von der chemischen Konzentration der in einer Elektrode befindlichen Atome, Moleküle, Radikale und Ionen abhängig. Demnach besteht eine direkte Beziehung zwischen der Konzentration einer im Aktivmaterial gespeicherten Spezies und den optischen Eigenschaften. Die optischen Eigenschaften eines Aktivmaterials geben also Aufschluss über dessen SOC.

Im Frequenzbereich wurde die Mehrgrößenanalyse zum ersten Mal 1983 von der Gruppe Gabrielli et. al [56] auf ein elektrochemisches System angewandt. Neben der gewöhnlichen elektrochemischen Charakterisierung wurde die Elektrode mit einem Temperatursprung als Eingangssignal angeregt. Als Ausgangssignal wurde der elektrische Strom gemessen. Die Korrelation von Temperatursprung und elektrischen Strom ergibt das zugehörige Nyquistdiagramm, das "Thermoelectrical Impedance" genannt wird. Von Bourkane [57] wurde die Massenänderung einer Elektrode als Ausgangssignal mit einer Spannungsanregung als Eingangssignal

korreliert und für diese Methode die Bezeichnung “Electro-gravimetric Transmittance“ bzw. „Electrochemical Quartz-crystal Microbalance“ eingeführt. Ebenfalls eine Mehrgrößenanalyse ist die in [58] und [59] gezeigte Anregung von Halbleiter/Elektrolyt Grenzflächen mit moduliertem Licht. Strom und Spannung über der Grenzfläche wurden hier als Ausgangssignale gemessen und die Korrelation der Ausgangssignale mit der Lichtanregung als “Opto-electrical Impedance“ bezeichnet. Komplementär dazu existiert eine Mehrgrößenanalyse mit umgekehrten Ein- und Ausgangssignalen. Das Eingangssignal ist dann eine elektrische Spannung, die mit dem Ausgangssignal der Transmissionmessung korreliert wird [59–63]. Für die so erhaltenen Nyquistdiagramme wurden verschiedene Begriffe wie “Frequency Resolved Transmittance“, “Colored Impedance“, “Electro-optical Transmittance“ oder “Electro-optical Impedance“ verwendet.

Nach Gabrielli et. al [64] ist die Mehrgrößenanalyse mit den zuvor genannten Ansätzen (1,2,3) prinzipiell kombinierbar.

### **Elektrochemisch-optische Charakterisierung**

Bei der in dieser Arbeit angewandten elektrochemisch-optischen Charakterisierung wird zur Stabilisierung der Parameteranpassung der Ansatz (4) mit den Ansätzen (1) und (2) kombiniert. Im Rahmen der Mehrgrößenanalyse werden die optischen Eigenschaften der Elektrode zusammen mit der Messung der Elektrodeneneigenschaften und der Variation der Betriebsbedingungen zur Modellbildung verwendet.

## **2.4 Modellierung**

In der Literatur existieren verschiedene Ansätze, mit denen die an Elektrode auftretenden Ladungstransportprozesse beschrieben werden können [39]. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen Verhaltensmodellen und physikalischen Modellen.

### **2.4.1 Verhaltensmodelle**

Das Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  ist zumeist von deren Materialzusammensetzung und somit von der gespeicherten Ladung  $Q$  abhängig. Der Zusammenhang zwischen  $\phi_{OCV_E}$  und der Ladung  $Q$  kann in erster Näherung mit einer elektrischen Kapazität  $C$  beschrieben werden. Wie zuvor bereits diskutiert (Kapitel 2.2.2), wird der Ladungstransport in der Elektrode aber von Widerstands- und Polarisierungseffekten gehemmt. Die Widerstands- und Polarisierungseffekte lassen sich mit der elektrochemischen Impedanz  $Z_{RC}$  einer theoretisch unendlich langen Kette von RC Elementen (Widerstand und Kapazität parallel geschaltet) beschreiben [65].

Eine Serienschaltung aus  $C$  und  $Z_{RC}$  einer ausreichenden Anzahl von RC Elementen ergibt ein Verhaltensmodell, das die Zusammenhänge zwischen Strom und Spannung reproduzieren kann.

Das Verhaltensmodell löst die physikalischen Ladungstransportprozesse aber nicht einzeln auf, sodass deren Verlustanteile unbekannt bleiben. Zur Auswertung der Verlustanteile sind physikalische Modelle notwendig, die sich wiederum in ihrem Detaillierungsgrad unterscheiden können.



## 2.4.2 Physikalische FEM Modelle

Am detailreichsten lässt sich die physikalische Realität der Ladungstransportprozesse mit der FEM (Finite-Element Method) Modellierung nachbilden. Hierbei versucht man, die gesamte Kinetik mit den entsprechenden physikalischen Gleichungen analytisch zu beschreiben. Mit der FEM Modellierung ist theoretisch beliebig fein orts aufgelöste Information über die Potential- und Ladungsverteilung berechenbar. Die Anforderungen für ein gültiges FEM Modell sind vielfältig:

- Die Zeitkonstanten der in Elektroden vorkommenden Ladungstransportprozesse können sich nach Kapitel 2.3 um viele Zehnerpotenzen unterscheiden (Abb. 2.4). Zur Validierung eines FEM Modells müssen die Informationen aus der Charakterisierung über den gesamten relevanten Frequenzbereich mit den FEM Simulationen verglichen werden. Die üblichen Simulationsumgebungen wie COMSOL<sup>1</sup> ermöglichen für komplexe physikalische Modelle zumeist ausschließlich Simulationen im Zeitbereich. Um die Validierung vornehmen zu können, müssen die FEM Modelle mit sinusförmigen Eingangssignalen über den gesamten Frequenzbereich beaufschlagt werden, wobei für jede Frequenz das Ausgangssignal mit dem jeweiligen Eingangssignal korreliert wird. Solche Simulationen sind sehr zeitaufwändig, sodass eine Parameteranpassung mit Hilfe von iterativen Optimierungsalgorithmen (Kapitel 2.3.2) ausscheidet.
- Weiter ist in vielen Fällen unklar, welche Ladungstransportprozesse in einer Elektrode vorkommen, und welche davon einen bedeutenden Verlustanteil haben. Deshalb bleibt eine Unsicherheit bestehen, welche physikalischen Gleichungen zur Beschreibung der Elektrode implementiert werden müssen. Das FEM Modell erfordert daher ein Vorwissen über mögliche Ladungstransportprozesse und deren Verlustanteile.
- Die physikalischen Gleichungen müssen in das FEM Modell so implementiert werden, dass ein Kompromiss zwischen der Simulationsgenauigkeit (räumliche und zeitliche Auflösung), der Größe des repräsentativen Elektrodenvolumens und der Simulationsdauer gefunden wird.
- Die 3D Mikrostruktur der Elektrode muss für das FEM Modell im Detail bekannt sein. Die Untersuchung erfolgt an einem repräsentativen Volumen der Elektrode mittels REM (Rasterelektronenmikroskop), FIB (Focused Ion Beam) und anschließender Bildverarbeitung. Diese Methode ist mit großem Aufwand verbunden und konnte bisher nur an ungeladenen Elektroden durchgeführt werden, da der Transfer geladener Elektroden aus Testzellen in die Analytikgeräte problematisch ist. Die geladenen Elektroden müssen zunächst gereinigt werden und dürfen nicht mit Sauerstoff in Berührung kommen. Daher konnte z.B. der Zusammenhang zwischen Ladezustand und der Mikrostruktur der Elektrode bisher nicht untersucht werden.

---

<sup>1</sup>COMSOL Multiphysics ist ein FEM basiertes Programm zur detaillierten Simulation komplexer physikalischer Vorgänge

### 2.4.3 Physikalische Ersatzschaltbildmodelle

Diese Arbeit basiert auf physikalischen Ersatzschaltbildmodellen (ESB), in denen die Verlustanteile der Ladungstransportprozesse einzeln in ESB Elementen aufgelöst sind. Mit physikalischen ESB können die Verlustanteile der Ladungstransportprozesse in Abhängigkeit der Elektroden Eigenschaften vorhergesagt werden. Auf diese Weise können ESB die Optimierung einer Elektrode unterstützen.

Bei der ESB Modellierung wird von einer homogenen Elektrode ausgegangen. Die elektrochemischen Eigenschaften von Aktivmaterial und Mikrostruktur werden dabei als unabhängig vom betrachteten Elektrodenvolumen angenommen. Die ESB Parameter gelten als Mittelwerte für das gesamte Elektrodenvolumen.

Besteht das ESB aus einer Reihenschaltung von ESB Elementen, handelt es sich um eine einfache Modellstruktur, die auch als serielles Modell bezeichnet wird. Diese Modellstruktur ist sinnvoll, sofern die Elektrode eine ionische und elektronische Leitfähigkeit besitzt, sodass in Richtung der Elektrodendicke kein signifikantes Ladungsungleichgewicht auftritt. Sollte dennoch ein Ladungsungleichgewicht auftreten, ist das in Kapitel 2.4.3.5 vorgestellte TLM anzuwenden.

Jedem ESB Element ist eine elektrochemische Impedanzfunktion  $Z_{\text{EIS}}(\omega)$  zugeordnet, die in der komplexen  $Z$  Ebene ein charakteristisches elektrochemisches Impedanzspektrum (EIS Spektrum) hat. Die Darstellung im Frequenzbereich erlaubt im Zuge der Messdatenanalyse eine sehr effiziente Parameteranpassung. Ein EIS Spektrum liegt durchgehend im 4. Quadranten der komplexen  $Z$  Ebene (Definition siehe Abb. 2.10a) aufgrund der Tatsache, dass alle in einem elektrochemischen System ablaufenden Ladungstransportprozesse eine resistive oder kapazitive Herkunft haben [65]. Davon ausgenommen ist die Induktivität, deren Herkunft im nachfolgenden Kapitel erläutert wird.

Durch eine Transformation der elektrochemischen Impedanz  $Z_{\text{EIS}}(\omega)$  kann über

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega Z_{\text{EIS}}(\omega)} \quad (2.18)$$

der Cole-Cole Plot  $C(\omega)$  eines ESB Elements berechnet werden (Abb. 2.10b) [66, 67]. Der Cole-Cole Plot hat den Vorteil, dass die Kapazität  $C_{\text{ESB}}$  eines ESB Elements aus dem Grenzwert  $\text{Re}(C(\omega \rightarrow 0))$  ablesbar ist. Die Beziehung kann auch auf beliebige Kombinationen von ESB Elementen angewandt werden.

#### 2.4.3.1 Induktivität

Obwohl die elektrochemische Impedanz (EIS) theoretisch im 4. Quadranten liegen soll, wird in EIS Messungen oftmals ein Anteil im 2. Quadranten beobachtet. Diese Induktivität  $L_1$  ist im hochfrequenten Bereich ( $f > 10\text{kHz}$ ) sichtbar und stammt von der geometrischen Anordnung

von Stromableitern oder den Zuleitungen der elektrischen Kontaktierung. Die Induktivität kann von der Impedanz des elektrochemischen Systems getrennt werden, indem die Impedanz

$$Z_L(\omega) = j\omega L_I \tag{2.19}$$

in Serie zum elektrochemischen ESB geschaltet wird.

### 2.4.3.2 Widerstände und Kapazitäten

Der elektrische Ladungstransport wird in einem ESB mit dem Widerstand  $R$  beschrieben. Treten Polarisierungseffekte auf, eignet sich eine Kapazität  $C$  für deren Modellierung. Die EIS der beiden Elemente sind in Gln. (2.20) und (2.21) gegeben. Eine Parallelschaltung von  $R$  und  $C$  ergibt ein RC Element mit der Zeitkonstante  $\tau_{RC} = R \cdot C$  (Gl. (2.22)). In EIS Messungen elektrochemischer Systeme kommt die Halbkreisform eines RC Elements (Abb. 2.10) vor, wenn beispielsweise eine Ladungsträgerdoppelschicht mit Ladungsdurchtritt auftritt.

$$Z_R(\omega) = R \tag{2.20}$$

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \tag{2.21}$$

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R_{RC}}{1 + j\omega\tau_{RC}} \tag{2.22}$$

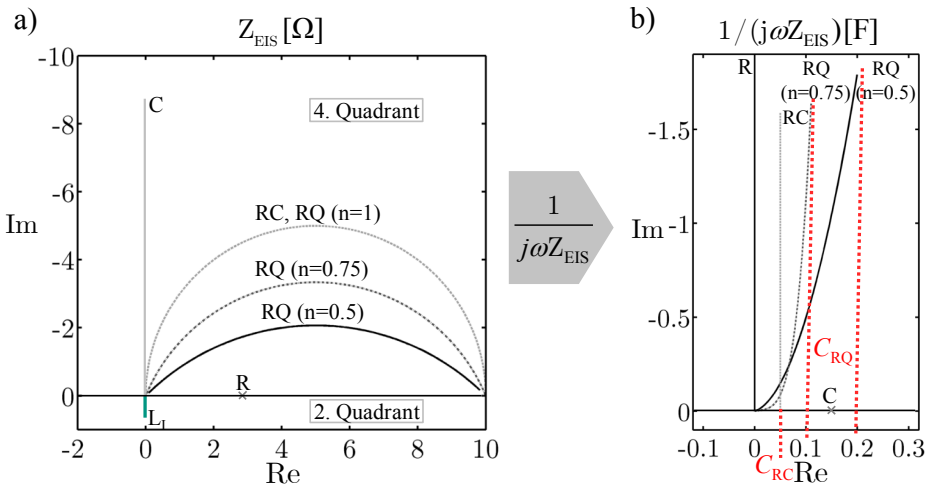


Abb. 2.10: a) EIS Spektren und b) Cole-Cole Plots der ESB Elemente Induktivität  $L_I$ , Widerstand  $R$ , RC Element, RQ Element und Kapazität  $C$

### 2.4.3.3 RQ Element

In den EIS Messungen elektrochemischer Systeme treten oftmals auch gestauchte Halbkreise auf (Abb. 2.10a). Der Grund für das sogenannte „Versmieren“ des RC Impedanzspektrums

ist die Inhomogenität der elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode [68–70]. Die Ursache dafür kann z.B. eine ungleichmäßig ausgeprägte Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt sein. Das Verhalten ließe sich dann prinzipiell mit sehr vielen  $R$  und  $C$  Ersatzschaltbildelementen nachbilden (siehe Kapitel 2.4.1). Daraus würde sich aber eine große Anzahl an freien Parametern ergeben, deren physikalische Bedeutung irrelevant ist. Aufgrund dieser Tatsache werden zur Identifikation der Ladungstransportprozesse ESB Elemente mit einer komplexeren analytischen Impedanzfunktion verwendet.

Das „Verschmieren“ des EIS Spektrums eines RC Elements, lässt sich durch die Erweiterung des RC Elements mit dem zusätzlichen Parameter  $n_{RQ}$  als RQ Element modellieren:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R_{RQ}}{1 + (j\omega\tau_{RQ})^{n_{RQ}}}, \quad n_{RQ} = 0 \dots 1 \quad (2.23)$$

Nur für den Fall  $n_{RQ} = 1$  erhält die Zeitkonstante  $\tau_{RQ}$  die Bedeutung der Relaxationszeit  $\tau_{RC}$ , da dann das RQ Element in das RC Element übergeht.

#### 2.4.3.4 Warburg Elemente

Ausgleichsvorgänge durch Ladungsträgerdiffusion können mit Warburg Elementen beschrieben werden. Für unterschiedliche Modellvorstellungen existieren mehrere Arten von Warburg Elementen, die zu den in Abb. 2.11a gezeigten EIS Spektren führen.

Das Finite-Space Warburg (FSW) kann aus dem allgemeinen Ansatz eines TLM (Kapitel 2.4.3.5) abgeleitet werden. Dazu wird einer der beiden Strompfad Impedanzen  $X_1$ ,  $X_2$  als ideal leitend, der andere Strompfad als Widerstand  $R_W$  und die Aktivmaterialimpedanz  $Z_P$  als elektrische Kapazität  $C$  angenommen, sodass kein Ladungsdurchtritt stattfindet. Im Fall eindimensionaler Diffusion ergibt sich folgende Impedanzfunktion:

$$Z_{FSW}(\omega) = R_W \frac{\coth [(j\omega\tau_W)^{n_W}]}{(j\omega\tau_W)^{n_W}}, \quad n_W = 0 \dots 0.5 \quad (2.24)$$

Der Parameter  $n_W$  ermöglicht, Abweichungen zwischen der idealen Diffusion und dem Verschmieren der Diffusionseigenschaften zu modellieren. Das Verschmieren der Diffusionseigenschaften tritt bei Inhomogenitäten auf, wenn beispielsweise eine Elektrode aus Aktivmaterial mit unterschiedlichen Diffusionslängen  $L_P$  oder Diffusionskonstanten zusammengesetzt ist. Physikalisch sinnvoll sind aber ausschließlich Werte im Bereich  $n_W < 0.5$ . Ideale Ladungsträgerdiffusion wird von einem Warburg Element für den Fall  $n_W = 0.5$  korrekt nachgebildet. Zwischen der Zeitkonstante  $\tau_W$  und der Diffusionskonstante  $D$  gilt dann folgender Zusammenhang [71, 72]:

$$\tau_W = \frac{L_P^2}{D} \quad (2.25)$$

Im Aktivmaterial kann jedoch auch der Fall zweidimensionaler Ladungsträgerdiffusion auftreten, der wie folgt beschrieben wird [23]:

$$Z_{FSW2}(\omega) = R_W \frac{I_0((j\omega\tau_W)^{n_W})}{(j\omega\tau_W)^{n_W} I_1((j\omega\tau_W)^{n_W})} \quad (2.26)$$

Bei  $I_0$  und  $I_1$  handelt es sich um die modifizierten Bessel-Funktionen, die aus der Lösung zugrundeliegender Differentialgleichungen stammen.

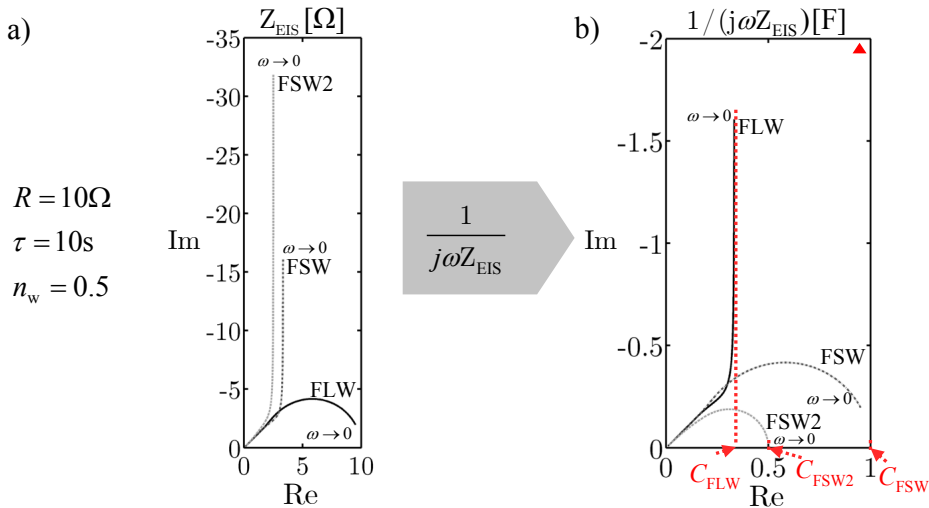
Die Kapazität  $C_{\text{FSW}}$  eines FSW bzw. FSW2 (zweidimensionale Diffusion) Elements lässt sich wie folgt berechnen [73]:

$$C_{\text{FSW}} = \frac{\tau_{\text{W}}}{R_{\text{W}}}, \quad C_{\text{FSW2}} = \frac{\tau_{\text{W}}}{2R_{\text{W}}} \quad (2.27)$$

Beim Finite-Length Warburg (FLW) ist im letzten Glied der TLM Kette die Kapazität durch einen Kurzschluss ersetzt, sodass ein Ladungsdurchtritt stattfindet. Das FLW ist somit nach Franceschetti [71] unter anderem dazu geeignet, die Ladungsträgerdiffusion in einem Flüssigelektrolyt zu beschreiben. Die Impedanzfunktion eines FLW kann wie folgt angegeben werden [23, 70]:

$$Z_{\text{FLW}}(\omega) = R_{\text{W}} \frac{\tanh[(j\omega\tau_{\text{W}})^{n_{\text{W}}}] }{(j\omega\tau_{\text{W}})^{n_{\text{W}}}}, \quad n_{\text{W}} = 0 \dots 0.5 \quad (2.28)$$

Für den Fall  $n_{\text{W}} = 0.5$  lässt sich die Zeitkonstante  $\tau_{\text{W}}$  ebenfalls nach Gl. (2.25) berechnen. Die Kapazität  $C_{\text{FLW}}$  eines FLW kann aus dem Cole-Cole Plot als Grenzwert  $\text{Re}(C_{\omega \rightarrow 0})$  abgelesen werden [74] (Abb. 2.11b).



**Abb. 2.11:** a) EIS Spektren und b) Cole-Cole Plots der verschiedenen Warburg Elemente. Aus den Cole-Cole Plots kann die Kapazität  $C_{\text{W}}$  des jeweiligen Warburg Elements abgelesen werden.

### 2.4.3.5 Kettenleitermodell

Mit einem Kettenleitermodell (TLM) wird die Ladungsspeicherung in der Elektrode ortsaufgelöst in Richtung der Elektrodendicke  $L$  modelliert. Die elektrischen Transport- und Aktivmaterialieigenschaften der Elektrode seien dabei unabhängig von der Entfernung  $x$  vom

Stromableiter. Weiterhin werden die Elektrodenfläche  $A$  und das elektrische Feld über  $A$  als homogen angenommen.

Abb. 2.12 zeigt ein TLM, das aus einer unendlichen Anzahl  $N$  identischer, infinitesimaler Leiterelemente besteht. Jedes der Leiterelemente enthält die infinitesimalen Impedanzbeläge  $\chi_1$  und  $\chi_2$  für den elektronischen bzw. ionischen Strompfad sowie den Leitwertbelag  $\zeta$ , zur Beschreibung der Ladungsspeicherung im Aktivmaterial [75].

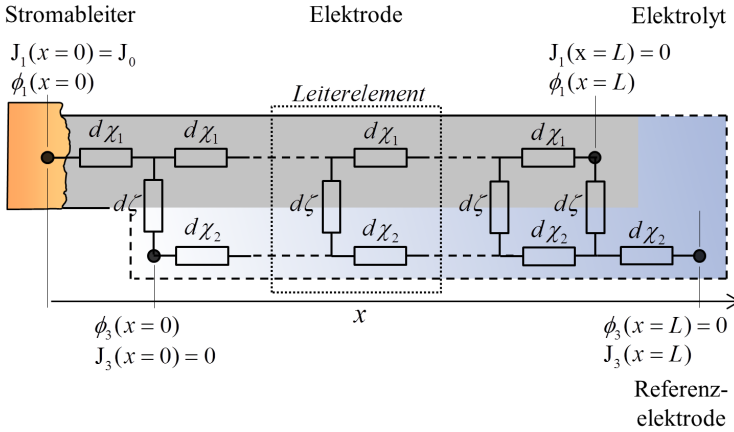


Abb. 2.12: Kettenleitermodell (TLM) einer homogenen Elektrode

Das Potential  $\phi_1$  im elektronischen Pfad ist aufgrund des Spannungsabfalls über  $\chi_1$  im Allgemeinen von  $x$  abhängig. Das gleiche gilt für das Potential  $\phi_3$  im ionischen Pfad, denn hier gibt es einen Spannungsabfall über  $\chi_2$ . Dadurch sind auch die zugehörigen Ströme  $J_1$  und  $J_3(x)$  von  $x$  abhängig. Zur Beschreibung der ortsabhängigen Strom- und Spannungsverläufe in dem TLM wird unter Berücksichtigung der Leiterelemente ein System aus miteinander gekoppelten Differentialgleichungen (DGL) aufgestellt [75]:

$$\frac{d\phi_1(x)}{dx} = -J_1(x)\chi_1 \quad (2.29)$$

$$\frac{d\phi_3(x)}{dx} = -J_3(x)\chi_2 \quad (2.30)$$

$$\zeta(\phi_3(x) - \phi_1(x)) = -\frac{dJ_1(x)}{dx} \quad (2.31)$$

$$\frac{dJ_1(x)}{dx} = -\frac{dJ_3(x)}{dx} \quad (2.32)$$

Durch Auflösen von Gln. (2.29)-(2.32) lassen sich DGL vierter Ordnung ableiten, die ausschließlich  $\phi_1$

$$\frac{d^4\phi_1(x)}{dx^4} - (\chi_1 + \chi_2)\zeta \frac{d^2\phi_1(x)}{dx^2} = 0 \quad (2.33)$$

oder  $\phi_3$

$$-\frac{\chi_1}{\chi_2} \frac{d^4 \phi_3(x)}{dx^4} + \left( \frac{\chi_1^2}{\chi_2} + \chi_1 \right) \zeta \frac{d^2 \phi_3(x)}{dx^2} = 0 \quad (2.34)$$

als Variablen enthalten.

Zur Lösung der DGLs werden einige Randbedingungen aufgestellt, die in Abb. 2.12 zusammengefasst sind. Am Stromableiter ( $x = 0$ ) wird ein definierter Strom  $J_0$  in den elektronischen Strompfad eingepreßt. Überdies ist ein direkter Ladungsübertritt vom ionischen Pfad in den Stromableiter ausgeschlossen, und es gilt  $J_3(x = 0) = 0$ . Am anderen Ende der Elektrode ( $x = L$ ) soll sich eine Referenzelektrode befinden, sodass hier das Bezugspotential  $\phi_3(x = L) = 0$  definiert ist. Weiterhin findet auch kein Ladungsübertritt aus dem elektronischen Pfad in den Elektrolyten statt, sodass  $J_1(x = L) = 0$  gilt. Anhand dieser Randbedingungen ergeben sich folgende Lösungen für die Potentialverteilung  $\phi_1$

$$\begin{aligned} \phi_1(x) = & \frac{e^{-(L+x)\alpha} J_0 (\chi_2 (\chi_1 + 2e^{(L+x)\alpha} \chi_2) \coth [L\alpha])}{2\alpha (\chi_1 + \chi_2)} \\ & + \frac{\chi_1 (\chi_2 + 2e^{(L+x)\alpha} (L-x) \alpha \chi_2)}{2\alpha (\chi_1 + \chi_2)} \\ & + \frac{\chi_1 (e^{2L\alpha} \chi_1 + e^{2x\alpha} \chi_1 + 2e^{(L+x)\alpha} \chi_2 + e^{(L+2x)\alpha} \chi_2)}{2\alpha (\chi_1 + \chi_2) \sinh [L\alpha]} \end{aligned} \quad (2.35)$$

und  $\phi_3$

$$\begin{aligned} \phi_3(x) = & \frac{-J_0 x \chi_1 \chi_2 + J_0 L \chi_1 \chi_2 \left( 1 + \frac{(1 + \frac{\chi_2 \cosh[L\alpha]}{\chi_1})}{L\alpha \sinh[L\alpha]} \right)}{\chi_1 + \chi_2} \\ & - \frac{e^{x\alpha} J_0 \left( 1 + \frac{e^{-L\alpha} \chi_1}{\chi_2} \right) \chi_2^2 + e^{-x\alpha} J_0 \left( 1 + \frac{e^{L\alpha} \chi_1}{\chi_2} \right) \chi_2^2}{2\alpha (\chi_1 + \chi_2) \sinh[L\alpha]} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Anmerkung: Der Koeffizient  $\alpha$  wurde zur Vereinfachung der beiden obigen Ausdrücke eingeführt:

$$\alpha = \sqrt{(\chi_1 + \chi_2) \zeta} \quad (2.37)$$

Die elektrochemische Impedanz ist als Quotient aus komplexer Spannungsantwort und Stromanregung definiert (siehe auch Kapitel 3.1.4). Im Fall des TLM ist die Spannungsantwort das am Stromableiter gemessene Potential  $\phi_1(x = 0)$ . Dieses beschreibt den Spannungsabfall über der gesamten Elektrode. Der Quotient wird somit zu:

$$Z_{\text{EIS}}(\omega) = \frac{\phi_1(0, \omega)}{J(0, \omega)} \quad (2.38)$$

Durch Einsetzen der Gl. (2.35) in Gl. (2.38) erhält man für die elektrochemische Impedanz (EIS) eines TLM folgenden Ausdruck:

$$Z_{\text{EIS,TLM}}(\omega) = \frac{L\chi_1\chi_2 \left( 1 + \frac{(2 + \cosh[L\alpha] \left( \frac{\chi_1}{\chi_2} + \frac{\chi_2}{\chi_1} \right))}{L\alpha \sinh[L\alpha]} \right)}{\chi_1 + \chi_2} \quad (2.39)$$

Die Impedanz  $Z_{\text{EIS,TLM}}$  eines TLM ist allein durch die verteilten Impedanzelemente  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ ,  $\zeta$  und die Elektrodendicke  $L$  definiert. Zur Modellierung einer Elektrode mit  $Z_{\text{EIS,TLM}}$  wird für den elektronischen und ionischen Ladungstransport sowie die Ladungsspeicherung im Aktivmaterial jeweils eine Kombination (Reihenschaltung oder Parallelschaltung) der zuvor eingeführten ESB Elemente ausgewählt. Aus den jeweiligen ESB Elementen ergibt sich die Impedanz des elektronischen Pfads  $X_1$ , die Impedanz des ionischen Pfads  $X_2$  und die Aktivmaterialimpedanz  $Z_P$ . Zur Berechnung von  $\zeta$  wird  $Z_P$  in folgende Gleichung eingesetzt:

$$\zeta = \frac{1}{Z_P \cdot L} \left[ \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \right] \quad (2.40)$$

Die Impedanzelemente  $\chi_1$  und  $\chi_2$  ergeben sich über

$$\chi_1 = \frac{X_1}{L} \left[ \frac{\Omega}{\text{cm}} \right] \quad (2.41)$$

und

$$\chi_2 = \frac{X_2}{L} \left[ \frac{\Omega}{\text{cm}} \right] \quad (2.42)$$

aus den Impedanzen  $X_1$  bzw.  $X_2$ .

Ist der elektronische bzw. ionische Ladungstransport beispielsweise mit einem elektrischen Widerstand  $R$  als ESB Element zu modellieren, ergibt sich  $R$  und somit die Impedanz  $X_{1/2}$  direkt aus den physikalischen Eigenschaften  $\sigma_{\text{eff}}$ ,  $A$  und  $L$  der Elektrode (nach Gl. (2.9)).

Wird  $Z_{\text{EIS,TLM}}$  bei einer Parameteranpassung verwendet, erhält man die Parameterwerte der Impedanzen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $Z_P$  für die EIS Messung an der Elektrodenfläche  $A$ . Eine vorherige Normierung der EIS Messung auf  $A$  ist anzuraten, damit direkt die flächenspezifischen Parameterwerte vorliegen. Aus diesen Parameterwerten lassen sich spezifische Parameter, wie die effektive spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  oder die oberflächenspezifische Ladungstransferimpedanz  $Z_{P,\text{CT}}$ , berechnen. Letztere hängt mit  $Z_P$  zusammen

$$Z_P = \frac{Z_{P,\text{CT}}}{V \cdot a_V}, \quad (2.43)$$

wobei das Elektrodenvolumen  $V$  und die volumenspezifische Fläche  $a_V$  bekannt sein müssen. Die volumenspezifische Fläche  $a_V$  kann z.B. aus einer Mikrostrukturanalyse ermittelt werden.



## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden für die Strategie der elektrochemisch-optischen Charakterisierung entwickelt. Mit den entsprechenden Messverfahren soll für den Mehrgrößenansatz hinreichend Information über die Elektrode gewonnen werden. Dazu werden zusätzlich zu den elektrischen Messgrößen Strom  $I$  und Spannung  $U$  auch die optischen Eigenschaften (Transmissionsgrad  $T_{O\lambda}^*$  oder Reflexionsgrad  $R_{O\lambda}^*$ ) gemessen. Die optischen Eigenschaften der Elektrodenfläche werden entweder über die diffuse Transmission  $T_O$  oder die Reflexion  $R_O$  bzw. die jeweiligen spektral verteilten optischen Messgrößen ( $T_{O\lambda}$  oder  $R_{O\lambda}$ ) makroskopisch charakterisiert.

Die Information aus diesen optischen Messgrößen kann dann zur Parametrierung von allgemeinen elektrischen ESB verwendet werden (Kapitel 5 und 6), sofern die optischen Messgrößen an dieses gekoppelt sind (Kapitel 4).

In Unterkapitel 3.1 werden die zur Charakterisierung eingesetzten stationären und dynamischen elektrochemisch-optischen Messverfahren erläutert. Die Anforderungen dieser elektrochemisch-optischen Messverfahren erfüllt der in Unterkapitel 3.2 vorgestellte elektrochemisch-optische Messplatz. Der in Unterkapitel 3.3 beschriebene Lichtmikroskopie Messplatz eignet sich hingegen zur Oberflächenanalyse und Evaluation der Testzellen. Die für Transmissions- und Reflexionsmessungen optimierten Testzellen sind im Unterkapitel 3.4 beschrieben.

### 3.1 Elektrochemisch-optische Messverfahren

Das elektrochemisch-optische Messsetup (inklusive Testzelle) wird in Abb. 3.1 als System betrachtet. Bei der elektrischen Charakterisierung können sowohl  $U$  als auch  $I$  als Eingangssignal oder Ausgangssignal aufgefasst werden. Für die optischen Messungen wird die Elektrode mit Licht bestrahlt. Es ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Elektroden davon auszugehen, dass zwischen der Lichtbestrahlung der Elektrode und den elektrischen Messgrößen keine signifikante Korrelation besteht. Die optische Messung hat im Idealfall keinen Einfluss auf die elektrischen Messergebnisse. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass bei der elektrochemisch-optischen Charakterisierung ausschließlich  $U$  oder  $I$  als Eingangssignal aufgefasst werden, wohingegen optische Messgrößen immer als Ausgangssignal interpretiert werden. Das Ziel der elektrochemisch-optischen Messverfahren ist, das Verhalten eines elektrochemischen Systems durch Kopplung der optischen Ausgangssignale mit den elektrischen Eingangssignalen detailliert zu charakterisieren. In diesem Kapitel werden die elektrochemisch-optischen Messverfahren als Erweiterung zu den in der Literatur bekannten elektrischen Messverfahren eingeführt.

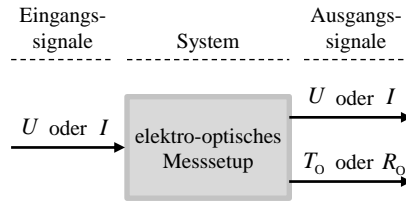


Abb. 3.1: Charakterisierung einer Elektrode mit Hilfe elektrochemischer und elektrochemisch-optischer Messungen, dargestellt unter Berücksichtigung der jeweils möglichen Eingangs- bzw. Ausgangssignale

### 3.1.1 Bestimmung der Selbstentladung

In experimentellen Testzellen tritt üblicherweise eine sehr viel höhere Selbstentladung (Kapitel 2.2.4) auf, als es in der kommerziellen Anwendung der Elektroden der Fall ist. Stationäre Messungen erfordern gerade bei langen Relaxationszeiten der Elektrode eine sehr lange Messdauer. Je länger die Messdauer, desto eher treten Messfehler durch Selbstentladung der Elektrode in den Vordergrund. Mit der hier eingeführten Methode sollen die Messfehler durch Selbstentladung evaluiert werden. Wird für die Elektrode ein Verhaltensmodell verwendet (Kapitel 2.4.1), dann kann die Selbstentladung als Strom durch einen parallel zur Testzellenimpedanz  $Z_E$  geschalteten Widerstand  $R_{SD}$  modelliert werden (Abb. 3.2) [35].

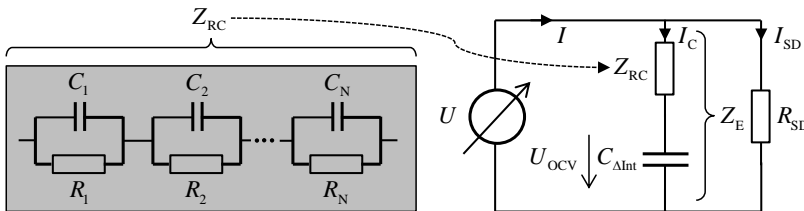


Abb. 3.2: Das Verhaltensmodell einer Elektrode ohne Ladungsdurchtritt besteht im einfachsten Fall aus einer Impedanz  $Z_{RC}$ , die aus einer unendlich langen Kette von RC Elemente besteht und in Serie zu einer Kapazität  $C_{\Delta Int}$  geschaltet ist. Die Selbstentladung kann mit dem Widerstand  $R_{SD}$  modelliert werden, der parallel zur Testzellenimpedanz geschaltet ist.

Von der Herkunft des Selbstentladestroms  $I_{SD}$  ist anzunehmen, dass dieser während des gesamten Messablaufs auftritt und sich zu Strom  $I_C$  addiert:

$$I = I_C + I_{SD} \tag{3.1}$$

Gemessen werden kann  $I_{SD}$ , indem die Spannung am Messgerät mit einer sogenannten CV-Phase solange konstant gehalten wird, bis der Strom  $I_C$  aufgrund dem nicht existenten Ladungsdurchtritt an der Elektrode gegen Null relaxiert ist. Der Zeitpunkt ist erreicht, sobald sich der Strom  $I$  während der CV-Phase nicht mehr signifikant ändert und somit die Überspannung  $U_C$  gegen null geht. Zu beachten ist, dass  $I_{SD}$  abhängig vom Ladezustand (SOC), dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  und der Temperatur sein kann.

### 3.1.2 Stationäre und quasistationäre Messungen

Mit stationären und quasistationären Messungen kann charakterisiert werden, welche Ladungsmenge insgesamt in der Elektrode gespeichert werden kann. Des Weiteren enthalten die Messungen aber auch Informationen über das Elektrodenpotential bei der Ladungsspeicherung und der zur Ladungsspeicherung benötigten Zeitdauer. Diese Informationen sind auch für das Balancing einer Vollzelle von Bedeutung.

#### 3.1.2.1 Bestimmung der Nennkapazität

Die Nennkapazität<sup>1</sup>  $C_N$  einer Elektrode ist über die entnehmbare Ladungsmenge definiert. Zur Bestimmung von  $C_N$  wird eine vollständig geladene Elektrode zunächst mit einem konstanten Strom entladen (CC). Sobald die Entladeschlussspannung erreicht ist, wird diese über eine bestimmte Zeitdauer gehalten (CV). Die Nennkapazität  $C_N$  ergibt sich aus der während der CCCV-Messung geflossenen elektrischen Ladungsmenge  $Q$ . Die Bestimmung der Nennkapazität  $C_N$  ist von einigen Faktoren abhängig:

- Im Hinblick auf die Anwendung müssen die Entladestartspannung und die Entladeschlussspannung in physikalisch sinnvollen Grenzen gewählt werden. Dabei sollte der Spannungsbereich abgedeckt sein, dem die Elektrode bei ihrer Anwendung in einem elektrochemischen System ausgesetzt ist.
- Der Ladestrom muss über die gesamte CC-Phase auf einen technisch sinnvollen Wert begrenzt sein, sodass während des Ladens der Elektrode keine schädlichen Nebenreaktionen durch zu große Überspannungen auftreten.
- Bei einer geringen C-Rate oder einer sehr langen CV-Phase kann die Selbstentladung einen größeren Anteil an der geflossenen elektrischen Ladungsmenge  $Q$  haben. Eine Korrektur von  $C_N$  mit der durch  $I_{SD}$  geflossenen Ladungsmenge kann erfolgen, sofern die Selbstentladung über den gesamten Spannungsbereich der CCCV-Messung bestimmt ist.

#### 3.1.2.2 Einstellung eines Ladezustandes

Die Ladestart- bzw. Schlussspannung legen den SOC 0% bzw. den SOC 100% fest. Dazwischen wird der SOC über die während der Zeitdauer  $T_C$  geflossene elektrische Ladung  $Q$  im Verhältnis zur Nennkapazität  $C_N$  berechnet:

$$\text{SOC} = \frac{Q}{C_N} \cdot 100\% = \frac{\int_0^{T_C} I_C dt}{C_N} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

<sup>1</sup> der Begriff Kapazität wird im Kontext von Elektroden oftmals verwendet, obwohl eine elektrische Ladungsmenge gemeint ist

#### 3.1.2.3 C-Raten Variation

Bei einer C-Raten Variation wird das Elektrodenpotential  $\phi_E$  bei unterschiedlichem Strom  $I_C$  während einer CC-Phase gemessen und anschließend über dem SOC aufgetragen. Üblicherweise werden die Kennlinien beim Laden und Entladen über den SOC Bereich von 0% bis 100% bestimmt. Der Strom  $I_C$  wird dabei aus der Nennkapazität  $C_N$  der Elektrode und der gewünschten Lade- bzw. Entladedauer  $T_C$  berechnet:

$$I_C = \frac{C_N}{T_C} \quad (3.3)$$

In der Literatur hat sich zur Angabe von  $I_C$  die C-Rate durchgesetzt. Gl. 3.3 bleibt dann erhalten und der Strom  $I_C$  wird in Relation zur Nennkapazität  $C_N$  und zur Lade- bzw. Entladedauer  $T_C$  (üblicherweise in Stunden) angegeben.

Gerade bei geringen C-Raten ( $< C/10$ ) kann die Selbstentladung  $I_{SD}$  einen großen Einfluss auf die Kennlinien nehmen, sodass  $I_{SD}$  bei der Einstellung von  $I_C$  entsprechend Kapitel 3.1 zu berücksichtigen ist.

Vergleicht man bei unterschiedlichen C-Raten aufgenommene Kennlinien miteinander, wird ein Zusammenhang zwischen der Überspannung  $U_C$  und dem Strom  $I_C$  sichtbar, sodass die Leistungsfähigkeit einer Elektrode beurteilt werden kann. Aus der Überspannung  $U_C$  können allerdings nicht die Überspannungen der einzelnen Ladungstransportprozesse aufgelöst werden. Der Zusammenhang zwischen einzelnen Ladungstransportprozessen und der Leistungsfähigkeit einer Elektrode bleibt daher unklar.

In dieser Arbeit wird daher außer dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  auch eine optische Messgröße während der Ladung und Entladung aufgezeichnet. Durch Auftragen der optischen Messgröße über dem SOC ergeben sich sogenannte elektrochemisch-optische Lade- und Entladekennlinien. In Kombination mit den elektrischen Lade- und Entladekennlinien ergeben sich damit zusätzliche Auswertemöglichkeiten, die in Kapitel 6.5 im Rahmen der Charakterisierung einer Graphitanode diskutiert werden.

#### 3.1.2.4 Leerlaufkennlinien

Eine gemessene Kennlinie wird Leerlaufkennlinie genannt, wenn die Elektrode bei Aufnahme der Wertepaare in einem stationären Zustand ist. Dieser ist eingetreten, sobald die Überspannung  $U_C$  durch Ladung und Entladung vollständig relaxiert ist. In der Praxis versucht man, einen solchen Zustand mit sehr geringen C-Raten (z.B.  $C/40$ ) zu erreichen. Zusätzlich kann der Strom vor der Aufnahme eines Wertepaares abgestellt werden. Die Dauer dieser sogenannten OCV-Phase muss entsprechend der Relaxationszeiten der langsamsten Prozesse gewählt werden. Aufgrund langsam relaxierender Prozesse impliziert das Einhalten der Stationarität oftmals eine lange Messdauer. Damit die Messdauer hinsichtlich der Stabilität von Experimentaltzellen akzeptabel bleibt, wird der Abstand zwischen Wertepaaren relativ groß gewählt. Die beim Laden und Entladen aufgenommenen Leerlaufkennlinien sind in vielen Fällen zueinander verschoben. Aus diesem Grund sollte bei einer Leerlaufkennlinie mit angegeben sein, unter welchen Bedingungen diese aufgenommen wurde.

Für die Auswertung einer Leerlaufkennlinie kann es sinnvoll sein, deren Ableitung zu berechnen, um z.B. Informationen über mögliche Unterschiede im Elektrodenverhalten beim Laden und Entladen besser sichtbar zu machen. Oftmals stehen wegen der begrenzten Messdauer allerdings nicht viele Wertepaare zur Verfügung. Die Auswertung geschieht in einem solchen Fall näherungsweise über die Verwendung eines Differenzenquotienten. Dabei werden aber Peaks in der Steigung der Leerlaufkennlinie geglättet.

### Elektrische Leerlaufkennlinie

Mit der elektrischen Leerlaufkennlinie  $f_{\text{OCV}}(\text{SOC})$  wird die Spannung  $U^1$  in Abhängigkeit des SOC angegeben.

### Differentielle Kapazität

Die differentielle Kapazität  $C_{\text{ICA}}$  einer Elektrode kann durch Ableitung der Umkehrfunktion der elektrischen Leerlaufkennlinie  $f_{\text{OCV}}^{-1}$  nach der Spannung  $U^1$  berechnet werden [76]:

$$C_{\text{ICA}}(\text{SOC}) = \frac{df_{\text{OCV}}^{-1}(U)}{dU} \quad (3.4)$$

Die Methode zur Messung dieser spannungsabhängigen Kapazität ist in der Literatur unter dem Begriff ICA (Incremental Capacity Analysis) zu finden [77]. Anhand der ICA Peaks können z.B. die elektrischen Potentiale der beim Laden und Entladen auftretenden Reaktionen identifiziert werden. Die differentielle Kapazität in einem Arbeitspunkt (siehe Kapitel 3.1.4) wird als  $C_{\Delta\text{Int}}$  definiert.

### Elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinien

Sofern zusätzlich zu den elektrischen Messgrößen auch eine optische Messgröße aufgezeichnet wird, können elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinien definiert werden. Die Auftragung der optischen Messgröße über der Spannung  $U^1$  wird als elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_k(U)$  definiert, die Auftragung der optischen Messgröße über dem SOC als elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{\text{O,OCV}}(\text{SOC})$ .

### Differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik

Analog zur ICA Methode ist eine Auswertung der elektrochemisch-optischen Charakteristik  $f_k(U)$  über deren Ableitung nach der Spannung  $U^1$  möglich:

$$f_{k,\text{ICA}}(U) = \frac{df_k(U)}{dU} \quad (3.5)$$

Damit ist die differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_{k,\text{ICA}}(U)$  definiert. Wie in  $C_{\text{ICA}}$  sind Peaks festzustellen, sobald in einem Spannungsbereich sehr große Änderungen der optischen Messgröße auftreten.

<sup>1</sup> Werden Messungen an einer Vollzelle durchgeführt, entspricht  $U$  der Zellspannung  $U_{\text{OCV}}$ . Bei Messungen an Halbzellen ist  $U$  durch das Elektrodenpotential  $\phi_{\text{OCV}_E}$  gegenüber einer Referenzelektrode zu ersetzen.

#### Differentielle elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie

Die elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{O,OCV}(SOC)$  kann über deren Ableitung nach dem SOC ausgewertet werden, sodass die differentielle elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{O,ICA}(SOC)$  definiert ist durch:

$$f_{O,ICA}(SOC) = \frac{df_{O,OCV}(SOC)}{dSOC} \quad (3.6)$$

#### 3.1.3 Formierung der Testzelle

Bei den ersten Lade- und Entladevorgängen kommt es an den meisten Elektroden zunächst zu einer Formierung, bei der sich das Verhalten des elektrochemischen Systems noch bedeutend verändert. Während der Formierung sind alle Messungen eine Momentaufnahme des elektrochemischen Systems. Die Voraussetzungen für eine reproduzierbare Charakterisierung der Ladungstransportprozesse sind erst nach der Formierung erfüllt. Anhand des Verlaufs der Ladungsbilanz

$$\eta(z) = \frac{Q_{Entladen}(z)}{Q_{Laden}(z)} \quad (3.7)$$

über mehrere Zyklen  $z$  kann beurteilt werden, wann die Formierung der Testzelle abgeschlossen ist. Die Formierung gilt als abgeschlossen, wenn der Ladungsverlust während eines Zyklus ausschließlich auf die Selbstentladung zurückzuführen ist, und die Ladungsbilanz somit über mehrere Zyklen konstant bleibt.

#### 3.1.4 Dynamische Messungen

##### Wahl des Arbeitspunktes

Der Arbeitspunkt (AP) wird mit einer der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Messungen angefahren. Er ist entweder über den SOC oder die Spannung  $U$  definiert. Bei einer sehr flachen elektrischen Leerlaufkennlinie verhindert die Einstellabweichung des Potentiostaten eine exakte Definition über  $U$ . Dann ist das Anfahren über den SOC die zu bevorzugende Methode. Verläuft die elektrische Leerlaufkennlinie steil, oder steht eine geringe Nennkapazität einer verhältnismäßig großen Selbstentladung gegenüber, dann ist die Einstellung über  $U$  eine gute Alternative. Beim Anfahren des Arbeitspunktes über eine CV-Phase müssen die im elektrochemischen System vorkommenden Zeitkonstanten berücksichtigt werden. Die Dauer der Relaxationsphase (CV- oder OCV-Phase) sollte deutlich über den größten Zeitkonstanten liegen, um einen stationären Zustand zu erreichen.

##### Anregung

Ein Potentiostat stellt unterschiedliche Eingangssignale als Anregung für das elektrochemische System zur Verfügung. Die elektrische Anregung kann galvanostatisch oder potentiostatisch

durchgeführt werden. Bei ersterem kann über die Stromamplitude ein Eingangssignal definiert werden, dem ein konstanter Strom überlagert ist. Bei letzterem wird das Eingangssignal mit einer Spannungsamplitude definiert, wobei der Arbeitspunkt durch die Definition einer Spannung festgehalten ist. In beiden Fällen muss die Anregung so klein gewählt werden, dass das System ausschließlich im linearen Bereich um den Arbeitspunkt ausgelenkt wird, und die Messdatenqualität trotzdem ausreichend bleibt. Bei einer galvanostatischen Anregung ist dieses Optimum mit einer Stromamplitude unabhängig von der elektrischen Impedanz zu definieren. Bei der potentiostatischen Anregung ist die Spannungsamplitude normalerweise für ein Optimum nachzustellen, da die Messdatenqualität von der Impedanz abhängig ist. Eine potentiostatische Anregung kann jedoch verhindern, dass die Selbstentladung einer Elektrode zu einem Arbeitspunktdrift führt. Somit kann für dynamische Messungen die Bedingung Stationarität trotz Selbstentladung eingehalten werden.

Mit den in Abb. 3.1 angegebenen Eingangs- und Ausgangssignalen können entsprechend Kapitel 2.3.1 unterschiedliche Systemfunktionen des elektrochemischen Systems aufgestellt werden. Die als elektrische Impedanz (EIS) bezeichnete Systemfunktion ist aus dem Quotient von Gl. (2.14) zu

$$Z_{\text{EIS}}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.8)$$

definiert. Der gemessene Frequenzgang wird EIS Messung genannt.

Bei der Kopplung eines optischen Ausgangssignals mit einem elektrischen Eingangssignal wird der Quotient aus Gl. (2.14) entsprechend der Definition von Chazaviel [59] als elektrochemisch-optische Impedanz (OIS) bezeichnet. Diese Bezeichnung ist insofern gerechtfertigt, da ein optisches Ausgangssignal vor der Korrelation zunächst in ein elektrisches Signal gewandelt wird, und letztendlich zwei elektrische Signale korreliert werden. Mit diesem Verfahren erreicht man - wie bei der EIS Messung - eine direkte Hardwarekopplung von Eingangs- und Ausgangssignal auf dem FRA (Frequency Response Analyzer), der eine optimale Impedanzmessdatenqualität mit geringem Messrauschen ermöglicht.

Die Beschreibung eines Systems mit Systemfunktionen impliziert, dass Ausgangssignale im Zähler des Quotienten stehen. Bei einem optischen Ausgangssignal kommen Strom und Spannung als Eingangssignale in Frage. Definitionsgemäß ergibt sich durch Korrelation mit dem optischen Ausgangssignal bei einem Strom

$$Z_{\text{OIS}(I)}(\omega) = \frac{I_S(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.9)$$

und bei einer Spannung

$$Z_{\text{OIS}(U)}(\omega) = \frac{I_S(\omega)}{U(\omega)}. \quad (3.10)$$

Die gemessenen Frequenzgänge werden als OIS Messungen bezeichnet.

Mit dem Zusammenhang

$$Z_{\text{OIS}(U)} = \frac{Z_{\text{OIS}(I)}}{Z_{\text{EIS}}} \quad (3.11)$$

können die beiden OIS Messungen  $Z_{\text{OIS}(I)}$  und  $Z_{\text{OIS}(U)}$  mit  $Z_{\text{EIS}}$  ineinander überführt werden. Die maximale Zusatzinformation erhält man daher bereits, wenn zusätzlich zur EIS nur eine der beiden OIS gemessen wird.

## 3.2 Elektrochemisch-optischer Messplatz

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten elektrochemisch-optischen Messplatzes zur Charakterisierung von Elektroden erklärt. Im Unterkapitel 3.2.1 wird eine kurze Übersicht über den Aufbau des Messplatzes gegeben, bevor die wichtigsten Komponenten in den weiteren Unterkapiteln ausführlich erläutert und bewertet werden. Die Hauptkomponenten der Messtechnik sind für Transmissions- und Reflexionsmessungen identisch, wobei das Testzellendesign aber erhebliche Unterschiede aufweist. Die Testzellen werden daher in den Unterkapiteln 3.4.1 und 3.4.2 separat behandelt.

### 3.2.1 Aufbau

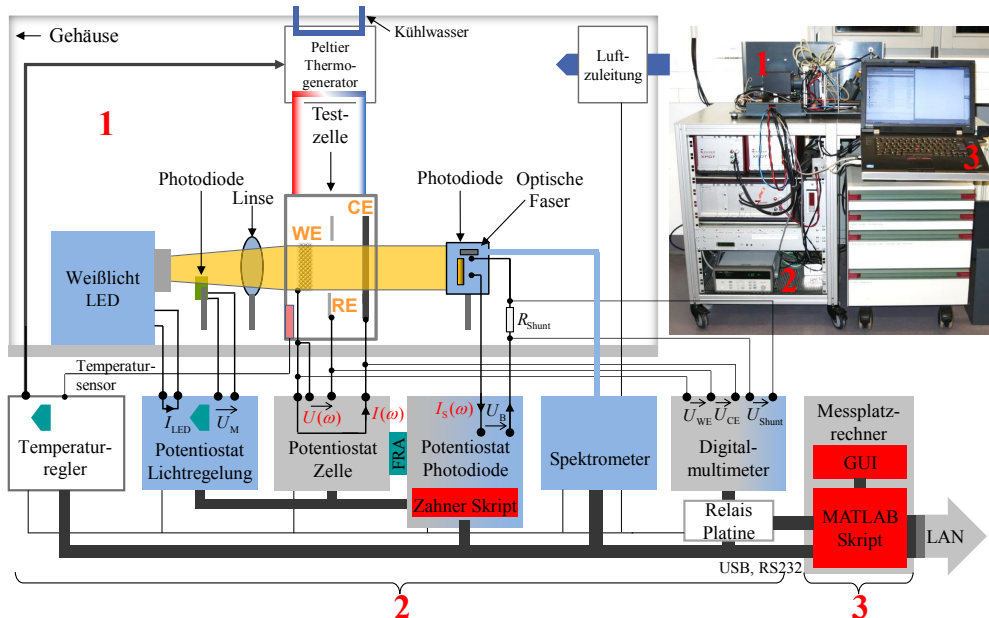
In Abb. 3.3 ist der Messplatz und das Zusammenspiel der Komponenten beispielhaft für den Fall der Transmissionsmessung gezeigt. Das Zahner CIMPS-dtr System mit den Potentiostaten für elektrochemische Zelle und Photodiode ist das Herzstück des Messplatzes zur dynamischen elektrochemisch-optischen Charakterisierung. Neben den EIS Messungen erlaubt die Kopplung der beiden Potentiostate auch die Korrelation des Photodiodensignals  $I_S(\omega)$  mit einer elektrischen Anregung ( $U(\omega)$ ,  $I(\omega)$ ). Das vom Hersteller Zahner entwickelte System wurde durch ein Digitalmultimeter ergänzt, das die elektrischen Messungen an der Zelle und den Photodiodenstrom mit einer höheren Genauigkeit, aber einer geringeren Abtastrate mitloggt. Die Photodiode eignet sich dadurch auch für sehr genaue Lichtintensitätsmessungen. Für die UV/VIS Spektroskopie wurde der Messaufbau außerdem mit einem Spektrometer ausgestattet. Die optische Bank, bestehend aus Lichtquelle, Strahlführungskomponenten, Testzelle und Photodiode ist für reproduzierbare Messungen ohne Außeneinflüsse in einem optisch dichten Gehäuse untergebracht, sodass Einflüsse der Umgebungsbeleuchtung auf die optischen Messungen ausgeschlossen sind. Das Gehäuse wird mit konstant temperierter, getrockneter Luft gespült, um Temperaturschwankungen der optischen Komponenten und Kondensation bei niedrigen Temperaturen zu vermeiden. Die definierten Umgebungsbedingungen begünstigen zudem eine stabile Temperaturregelung der Testzelle über den im Gehäuse integrierten Peltier Thermogenerator. Über die Relaisplatine lassen sich die elektrischen Messplatzkomponenten nach Bedarf manuell ein- und ausschalten, womit auch ein vollständiger Reset möglich ist.

### 3.2.2 Messplatzsteuerung

Die Ansteuerung der in Abb. 3.3 gezeigten Messplatzkomponenten ist genauso wie die Aufnahme der Messdaten über den Messplatzrechner realisiert. Dazu wurde in dieser Arbeit eine Messplatzsoftware in der MATLAB Umgebung entwickelt, über deren Benutzeroberfläche (GUI)



sich beliebige Messskripte erstellen lassen. Die weniger zeitkritischen Messplatzkomponenten, Temperaturregler, Spektrometer, Digitalmultimeter und Relaisplatine kommunizieren direkt mit der Messplatzsoftware, während die teils zeitkritischen elektrochemisch-optischen Messabläufe vom Mikrocontroller basierten Zahner Skript in Echtzeit ausgeführt werden. Die Softwareverbindung zwischen Zahner CIMPS-dtr System und der Messplatzsoftware ist über eine State Machine realisiert, mit der eine Direktkommunikation möglich ist, sodass auch während der Messung noch Eingriffe in den Messablauf erfolgen können. Der eingestellte Messablauf gibt gleichzeitig das System für die automatisierte Messdatenablage vor.



**Abb. 3.3:** Aufbau des elektrochemisch-optischen Messplatzes (hier gezeigt für die Transmissionsmessung). Die Testzelle, bestehend aus einer Arbeitselektrode (WE), einer Referenzelektrode (RE) und einer Gegenelektrode (CE), ist für die elektrochemisch-optische Charakterisierung in eine optische Bank integriert. Die Umgebungsbedingungen der Messungen werden mit Hilfe eines Temperaturreglers und einer geregelten Lichtquelle definiert, gekoppelte Zell- und Photodiodenpotentiostaten sowie das Digitalmultimeter ermöglichen elektrochemisch-optische Messungen. Mit dem Spektrometer kann die spektrale Verteilung der Lichtleistung gemessen werden.

### 3.2.3 Temperaturregelkreis

Der Messplatz ermöglicht, die Temperatur der elektrochemischen Zelle auf  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  im Bereich zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  zu regeln, ohne die weiteren Messplatzkomponenten zu beeinflussen. Der optische Aufbau setzt eine räumliche Nähe von elektrochemischer Zelle und den elektrochemisch-optischen Komponenten voraus, weshalb Thermogenerator und elektrochemische Zelle getrennt voneinander installiert werden. Die Wärmeübertragung ist mit einem flexiblen Flüssigkeitskreislauf realisiert, der den Thermogenerator und die elektrochemische

Zelle thermisch verbindet. Als Thermogenerator werden einfach regelbare Peltierelemente verwendet, die als Gegenstück zum Flüssigkeitskreislauf ein Wärmereservoir auf konstanter Temperatur benötigen, das mit einem Kühlwasseranschluss ausgeführt wurde. Der Temperaturregler Cooltronic TC2812 stellt die Leistung der Peltierelemente in Abhängigkeit des ausgewählten Temperatursollwert und der an der Testzelle gemessenen Temperatur ein. Als Temperatursensor wird ein Kaltleiter (PT-1000) verwendet.

### 3.2.4 Digitalmultimeter

Das Digitalmultimeter der Firma Agilent Modell 34790A in Verbindung mit einem integrierten Multiplexer wird eingesetzt, um die Spannung  $U_{WE}$  zwischen Referenzelektrode (RE) und Arbeitselektrode (WE) sowie die Spannung  $U_{CE}$  zwischen Gegenelektrode (CE) und RE zu messen. Die Messauflösung beträgt bei einer Abtastrate von 1Hz mindestens  $10\mu\text{V}$  und ist im Vergleich zu den Potentiostaten (Kapitel 3.2.7) deutlich höher. Das Gerät wird deshalb auch zur hochaufgelösten Messung des Photodiodenstroms  $I_S$  über die Spannungsmessung an einen Shuntwiderstand ( $R = 1\text{k}\Omega$ ) eingesetzt. Der Vorteil gegenüber den Potentiostaten ist das verbesserte Signal-zu-Rausch Verhältnis (Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR)). Dieser Vorteil ist allerdings nur nutzbar, wenn die Abtastrate des Digitalmultimeters auf weniger als 5Hz begrenzt ist.

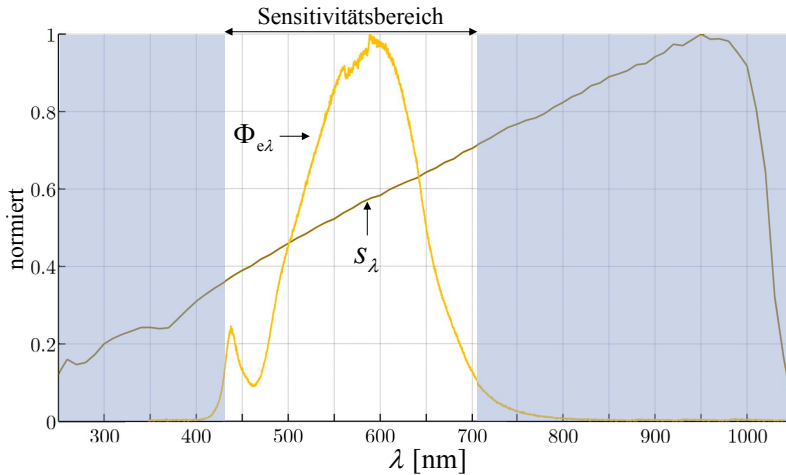
### 3.2.5 Lichtquelle

Die Lichtquelle ist eine Weißlicht LED (Osram Golden Dragon), die eine feste spektrale Verteilung der Lichtleistung  $\phi_{e\lambda}$  (Abb. 3.4a) hat. Die insgesamt abgestrahlte Lichtleistung wird mit Hilfe eines Zahner XPot Potentiostaten geregelt, der Teil des Zahner CIMPS-dtr Systems ist. Eine Regelung ist notwendig, damit ein Temperatur- und Alterungsdrift der LED mit Auswirkung auf deren Lichtleistung durch Änderung des LED Stroms ausgeglichen werden kann. Als Rückkopplung für die Regelung dient das Spannungssignal der am hochohmigen Potentiostateingang angeschlossenen Photodiode, die im Lichtstrahl der Lichtquelle positioniert ist. Dadurch ist die Photodiodenspannung abhängig von der abgestrahlten Lichtleistung, sodass diese sich als Stellgröße zur Einstellung der Lichtleistung am Einbauort der Elektrode eignet. Als Randbedingung ist auf eine ausreichende Kopplung zwischen Photodiodenspannung und abgestrahlter Lichtleistung zu achten, damit dem Potentiostat eine stabile Regelung möglich ist. Weiterhin ist der Strom beim Zahner XPot auf 500mA begrenzt, sodass die LED unter ihrer typischen Maximalstromaufnahme von 1000mA betrieben wird, was eine lange Lebensdauer mit einem geringen Alterungsdrift gewährleistet.

### 3.2.6 Photodiode

Es wird eine PIN Photodiode von International Light (SED033) mit einer spektralen Empfindlichkeit  $s_\lambda$  über einen sehr breiten Wellenlängenbereich (Abb. 3.4) verwendet. Der Betrieb der

Photodiode in Sperrrichtung mit einer Biasspannung  $U_B = -1\text{ V}$  erlaubt, Lichtintensitätsänderungen in einem Frequenzbereich bis zu 10kHz durch Auswertung des Photodiodenstroms  $I_S$ , zu verfolgen. Bei höheren Frequenzen wird  $I_S$  durch die interne Kapazität der Photodiode verfälscht. Die negative Biasspannung ermöglicht ebenfalls die Auswertung einer sehr hoher Lichtintensität, ohne dass die Photodiode im nichtlinearen Bereich ihrer Kennlinie betrieben wird. Von einem linearen Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Photodiodenstrom kann für Werte  $I_S < 4\text{ mA}$  ausgegangen werden [78]. Größere Werte können bei sehr stark reflektierenden Oberflächen oder einer großen Lichtdurchlässigkeit der Testzelle auftreten, wenn der Lichtstrahl zudem sehr stark auf die Photodiode fokussiert ist. In einem solchen Fall kann die Lichtleistung der Lichtquelle reduziert werden.



**Abb. 3.4:** Spektrale Lichtleistung  $\Phi_{e\lambda}$  gemessen in 15cm Abstand zur Lichtquelle und spektrale Empfindlichkeit  $s_\lambda$  der Photodiode aus den Kalibrierungsdaten des Herstellers. Im Sensitivitätsbereich überschneiden sich eine hohe spektrale Empfindlichkeit der Photodiode und eine ausreichende Lichtleistung, sodass in diesem Wellenlängenbereich der Photodiodenstrom  $I_S$  auf Änderungen der Transmission bzw. Reflexion der Elektrode reagiert.

### 3.2.7 Potentiostaten für die elektrochemische Zelle und die Photodiode

Als Potentiostat für elektrische Messungen an einer Testzelle wird ein Zahner XPot verwendet. Der Zahner XPot erlaubt entweder Vollzellmessungen zwischen Arbeitselektrode (WE) und Gegenelektrode (CE) oder Halbzellmessungen zwischen WE und Referenzelektrode (RE). Für optische Messungen mit der Photodiode wird deren Biasspannung  $U_B$  mit dem Zahner Zennium Potentiostat fest eingestellt, sodass der Photodiodenstrom  $I_S$  ausgewertet werden kann.

Die Messdatenqualität von Zahner XPot und Zahner Zennium ist sehr ähnlich:

Bei Spannungsmessungen treten Abweichungen von weniger als 1mV auf, wobei die eingestellte Spannung spontan um bis zu 0.5mV springen kann. Für Ströme beträgt die Mess- und Einstellabweichung weniger als 0.2% oder 100pA. Die maximale Abtastrate für Strom- und Spannungsmessungen liegt bei etwas mehr als 2Hz. Für Impedanzmessungen bieten beide

Potentiostaten außerdem die Möglichkeit einer sinusförmigen Anregung. Als Anregungsamplitude kann dabei entweder eine Spannung  $U_{\text{Amp}}$  (Auslenkung um einen Arbeitspunkt - potentiostatisch) oder ein Strom  $I_{\text{Amp}}$  (galvanostatisch) vorgegeben werden. In beiden Fällen ist ein Frequenzbereich von  $1\mu\text{Hz}$  bis  $200\text{kHz}$  einstellbar, wobei die Messabweichung für Impedanzen zwischen  $100\text{m}\Omega$  und  $10\text{M}\Omega$  weniger als  $0.2\%$  beträgt.

Während für EIS Messungen ausschließlich der Zahner XPot notwendig ist, werden für OIS Messungen der Zahner XPot und der Zahner Zennium miteinander gekoppelt. Dabei kann das Anregungssignal des Zahner XPot mit dem Photodiodenstrom  $I_S$  korreliert werden. Die Kopplung der Potentiostaten hat keinen Einfluss auf die Messdatenqualität. Aus Hardwaregründen kann die OIS allerdings ausschließlich mit einer Spannung als Eingangssignal (Gl. (3.10)) und nicht gleichzeitig mit der EIS gemessen werden. Außerdem ist der Frequenzbereich für die OIS Messung wegen der verwendeten Photodiode weiter eingeschränkt (Kapitel 3.2.6).

### 3.2.8 Strahlführung

Bei der Strahlführung müssen alle beteiligten Komponenten so aufeinander abgestimmt werden, dass die Lichtstrahlen möglichst parallel auf die Elektrode fallen und somit von einer homogenen Ausleuchtung ausgegangen werden kann. Die Strahlführung muss außerdem für ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) ausgelegt sein. Ein gutes SNR wird erreicht, wenn der Sensor ausreichend Licht von der Elektrode und gleichzeitig möglichst wenig Streulicht oder direktes Licht empfängt.

Das Konzept der Strahlführung beginnt in der LED. Die Kombination aus Emittor zur Generierung des Lichts und der Primäroptik ist darauf ausgelegt, dass die Lichtstrahlen über einen bestimmten Raumwinkel gleichmäßig verteilt abgestrahlt werden. Die Linse ist als Sekundäroptik auf diesen Raumwinkel abgestimmt und erzeugt ein enges Strahlbündel, das mit weiteren optischen Komponenten gelenkt werden kann. Die Photodiode zur Lichtregelung ist fest im Lichtstrahl zwischen der LED und der ersten Linse installiert. Mit den optischen Linsen und durch eine Variation des Abstandes zwischen Elektrode und Lichtquelle kann der Lichtstrahl auf einen Durchmesser zwischen  $5$  und  $30\text{mm}$  angepasst werden [78].

#### Optische Bank für Transmissionsmessungen

Für Transmissionsmessungen ist die optische Bank relativ einfach aufgebaut (Abb. 3.5). Hinter der ersten Linse ist die Testzelle (in Kapitel 3.4.1 ausführlich beschrieben) in einem Abstand passend zur Testzellegeometrie installiert. Die Testzelle schirmt den Sensor sehr gut vor Streulicht ab, sodass ein ausreichendes SNR für die in dieser Arbeit vermessenen Elektroden erzielt wird. In [78] ist beschrieben, wie sich der Strahl mit Hilfe eines erweiterten Linsensystems noch besser auf die Testzelle bündeln lässt, wenn Elektroden mit einer sehr geringen Transmission untersucht werden sollen.

#### Optische Bank für Reflexionsmessungen

Die optische Bank für Reflexionsmessungen ist in Abb. 3.6 gezeigt. Die optische Testzelle (in Kapitel 3.4.2 ausführlich beschrieben) wird im Messstand mit der nach unten gerichteten Arbeitselektrode (WE) verbaut. Ein großer Anteil der abgestrahlten Lichtleistung wird über

eine Linse gebündelt und über einen Spiegel mit einem spitzen Einfallswinkel  $\theta$  auf die WE abgelenkt. Die untersuchten Elektroden haben gewöhnlich keine glatten Oberflächen, weshalb diese einen Teil des einfallenden Lichtes diffus in alle Richtungen reflektieren. Außer dem Licht der WE erreicht den Sensor auch Streulicht, wodurch sich das SNR verschlechtert. Das Streulicht von Zellgehäuse und Zellhalter kann mit einer lichtabsorbierenden Folie weitgehend minimiert werden. Ein exakt senkrecht unter der Elektrode positionierter Sensor sorgt zusammen mit dem spitzen Einfallswinkel  $\theta$  dafür, dass gerichtete Reflexionen an den Grenzflächen Luft/Glasscheibe und Glasscheibe/Elektrolyt nicht den Sensor erreichen. Die Abstände zwischen Spiegel, Testzelle und Sensor sind für eine geringe Lichtstreuung und ein ausreichendes optisches Sensorsignal klein gewählt. Aufgrund dieser räumlichen Nähe können Spektrometer (optische Faser) und Photodiode nicht gleichzeitig eingesetzt werden.

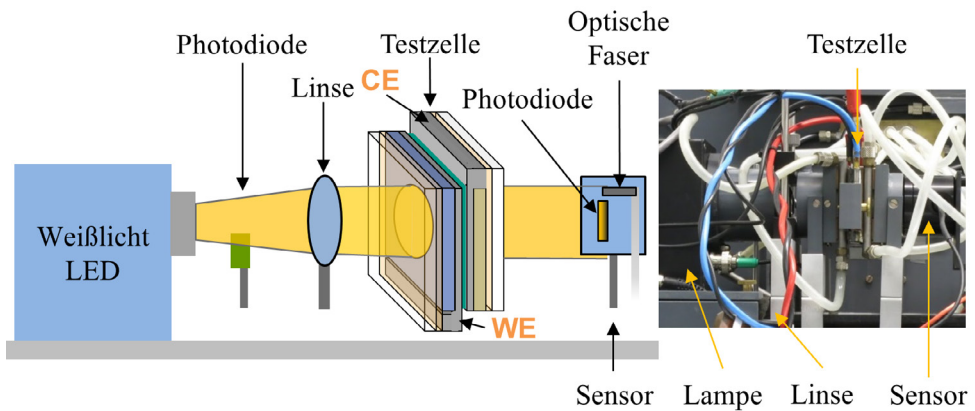


Abb. 3.5: Optische Bank für Transmissionsmessungen, Testzelle siehe Kapitel 3.4.1

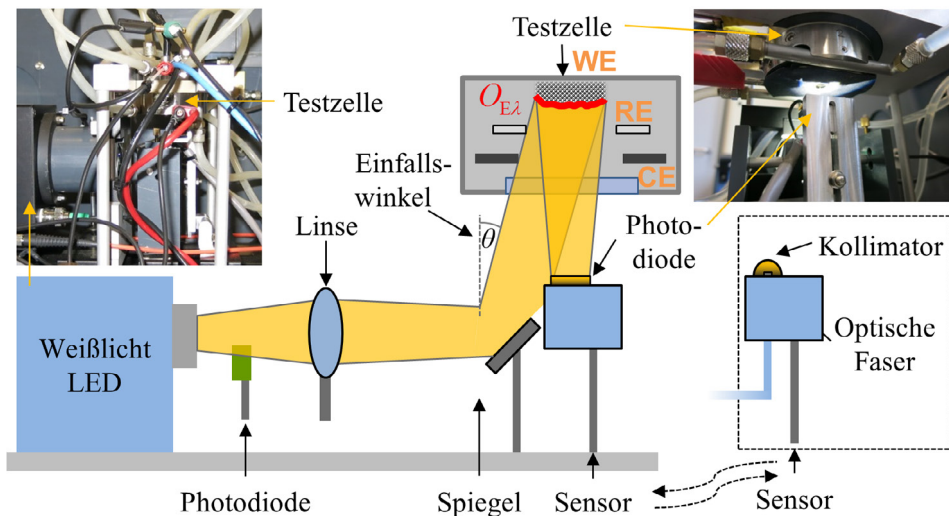


Abb. 3.6: Optische Bank für Reflexionsmessungen, Testzelle siehe Kapitel 3.4.2

### 3.2.9 Spektrometer

Die spektralen optischen Eigenschaften der Elektrode werden mit dem Spektrometer (QWave, RGB Lasersysteme) in einem Wellenlängenbereich zwischen 350nm und 880nm mit einer spektralen Auflösung von 0.5nm gemessen. Eine optische Faser koppelt das Licht ein und leitet es auf den CCD-Sensor des Spektrometers. Dazu muss die Faser im Lichtstrahl parallel zur optischen Achse positioniert sein, ansonsten kann bei der Einkopplung eine spektrale Verfälschung auftreten. Ein Kollimator am Faserende kann die Lichteinkopplung verbessern. Er minimiert spektrale Verfälschungen und erhöht die Lichtempfindlichkeit des Spektrometers. Eine höhere Lichtempfindlichkeit ist von Vorteil, denn kurze Belichtungszeiten (idealerweise  $< 0.1\text{s}$ ) haben ein geringeres Rauschen des im Spektrometer verwendeten CCD-Sensors zur Folge. Alternativ kann die Messdatenqualität verbessert werden, indem ein Mittelwert über mehrere aufgenommene Spektren gebildet wird. Folglich verringert sich die Abtastrate, sodass ein Kompromiss zwischen dieser und der Messdatenqualität gefunden werden muss. Wenn sich die Lichtintensität an der Faser während der Messung durch eine Transmission- bzw. Reflexionsänderung der Elektrode ändert, dann ist der Dynamikbereich des Spektrometers möglichst vollständig auszunutzen, ohne dessen Grenzen zu überschreiten. Dies geschieht, indem vor dem automatisierten Messablauf mit der Spektrometersoftware manuell der richtige Wert für die Belichtungszeit eingestellt wird. Eine optimale Einstellung ist gewählt, sofern bei maximaler Lichtintensität über den gesamten Wellenlängenbereich gerade noch keine Sättigung des CCD-Sensors eintritt.

## 3.3 Lichtmikroskopie Messplatz

Der Lichtmikroskopie Messplatz in Abb. 3.7 wurde zur Beobachtung der Elektrodenoberfläche in der Testzelle für Reflexionsmessungen (Kapitel 3.4.2) optimiert.

Die Testzelle wird in dem Zellhalter fixiert, der auch die Testzellentemperatur während der Messungen mit einem Peltier Controller regelt (vgl. Kapitel 3.2.3). Über der Testzelle befindet sich ein Lichtmikroskop (Discovery. V12 SteREO, Zeiss). Mit dem Objektiv (Plan S 1.0x FWD 81mm, Zeiss) lässt sich die Vergrößerung auf die Elektrodenfläche anpassen. Die LED Ringbeleuchtung (VisiLED S80-55BF mit MC1000 Controller, Zeiss) sorgt für eine sehr gleichmäßige Ausleuchtung der Elektrodenfläche. Eine Kamera (DFK72BUC02, The Imaging Source) erlaubt die Aufnahme von Lichtmikroskopbildern. Die Kamera ist mit einem PC verbunden, welcher die Aufnahmeeinstellungen (z.B. Belichtungszeit, Blende, Lichtempfindlichkeit) über eine Software (IC Capture, The Imaging Source) justiert. Die elektrischen Messungen werden mit einem Solatron 1470 durchgeführt. Über das Solatronsript wird ein MATLAB-Skript auf dem Kamera-PC ferngesteuert, das die Bildaufzeichnung steuert und die aufgenommenen Bilder komprimieren kann. Letzteres ist insbesondere dann erforderlich, wenn aus den Bilderreihen Videos erstellt werden sollen. Nach einer Messung können die Bilderreihen mit den elektrischen Solatron Messdaten über das MATLAB-Skript synchronisiert werden. Mit dem Lichtmikroskopie Messplatz kann das Verhalten der Testzelle während Formierung und Zyklisierung verfolgt werden [79]. Dadurch kann z.B. die Stabilität der Testzelle oder das Verhalten der Arbeitselektrode bei einer neuen Zellstapelgeometrie analysiert werden (siehe 3.4.2.2).

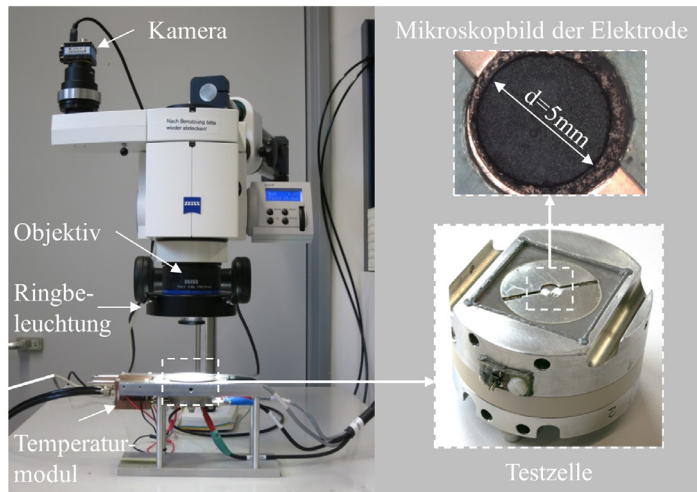


Abb. 3.7: Aufbau des Messplatzes zur Beobachtung einer Elektrode in der Testzelle für Reflexionsmessungen

## 3.4 Testzellendesign

Die Anforderungen an eine Testzelle sind bei elektrochemisch-optischen Messungen sehr vielseitig. Zudem kann die Auslegung der Testzelle einen erheblichen Einfluss auf die Messdatenqualität nehmen. Zunächst werden Anforderungen definiert, die eine Testzelle erfüllen muss. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 erläutern, welche Maßnahmen ergriffen werden, damit die Testzellen für Transmissions- und Reflexionmessungen den Anforderungen genügen.

### Stabilität

- Die Messung von Leerlaufkennlinien oder niederfrequente Impedanzmessungen verursachen eine sehr lange Messdauer von mehreren Tagen. Häufig müssen auch mehrere elektrochemisch-optische Messverfahren zu einem Messablauf verkettet werden. Die Testzelle ist deshalb über eine Messdauer von mindestens 14 Tagen stabil zu halten.
- In kommerziellen Batterien werden zumeist Elektrolyte verwendet, die auf dem Leitsalz Lithiumhexafluorphosphat  $\text{LiPF}_6$  basieren.  $\text{LiPF}_6$  reagiert schon mit geringsten Mengen an Wasser zu hochgiftiger Fluorwasserstoffsäure [80], die auch die Elektrodenmaterialien angreift. Eine Kontamination mit Feuchtigkeit kann gerade bei der Neuentwicklung von Experimentalzellen nicht ausgeschlossen werden, weshalb auf den Einsatz von  $\text{LiPF}_6$  verzichtet wird. Im Gegensatz dazu ist  $\text{LiClO}_4$  als Leitsalz toleranter gegenüber Feuchtigkeit und Verunreinigungen. Das Testzellendesign muss deshalb auf einen  $\text{LiClO}_4$  Elektrolyten (mit Lösungsmitteln EC:EMC (1:1)) optimiert werden.

### Handhabung

- Der  $\text{LiClO}_4$  Elektrolyt darf nicht der Luft ausgesetzt sein. Um eine Kontamination mit Sauerstoff oder Wasser zu vermeiden, werden die Testzellen in einer Glovebox unter

Argon-Atmosphäre ( $\text{H}_2\text{O}$  Gehalt  $< 0.1\text{ppm}$ ,  $\text{O}_2$  Gehalt  $< 0.1\text{ppm}$ ) aufgebaut. Die Handschuhe der Glovebox erschweren die Handhabung, weshalb ein einfacher Aufbauprozess Grundvoraussetzung für das Testzellendesign ist.

- Bei der Formierung kommt es zur Gasblasenbildung. Die Gasblasen verändern die optischen Eigenschaften der Testzelle erheblich und müssen nach der Formierung entfernt werden können.

#### **Kompatibilität zum Messplatz**

- Die Temperaturregelung des elektrochemisch-optischen Messplatzes ist mit einem Flüssigkeitskreislauf realisiert. Für die Regelung müssen in der Testzelle ein Temperatursensor integriert und Anschlüsse an den Flüssigkeitskreislauf möglich sein.
- Transmissionsmessungen setzen voraus, dass Licht durch die Elektrode auf den Sensor geführt wird. Reflexionsmessungen setzen hingegen voraus, dass Licht die Elektrode erreicht, und von dort auf den Sensor reflektiert wird. In beiden Fällen ist eine in-situ Beobachtung der Elektrode erforderlich. Das transmittierte bzw. reflektierte Licht sollte im Idealfall die optischen Eigenschaften der Elektrode widerspiegeln und nur in geringem Maße von weiteren in der Testzelle befindlichen Komponenten beeinflusst sein.

#### **Testzellengeometrie**

- In einer Testzelle ist neben der zu charakterisierenden Arbeitselektrode auch eine Gegenelektrode für den Ladungsausgleich erforderlich. Das Ziel der elektrochemisch-optischen Messungen ist die separate Charakterisierung der Arbeitselektrode. In der Testzelle ist deshalb eine Referenzelektrode zu integrieren, mit der Halbzellenmessungen möglich sind.
- Bei stationären Messungen ist ausreichend Zeit für einen Ladungs- und Potentialausgleich in der Testzelle. Dynamische Messungen können aber durch die Testzellengeometrie beeinflusst werden, wenn es an der Elektrodenfläche zu einer ungleichmäßigen Potentialverteilung kommt. Das Testzellendesign muss eine gleichmäßige Potentialverteilung über der Elektrodenfläche auch bei dynamischen Messungen gewährleisten.

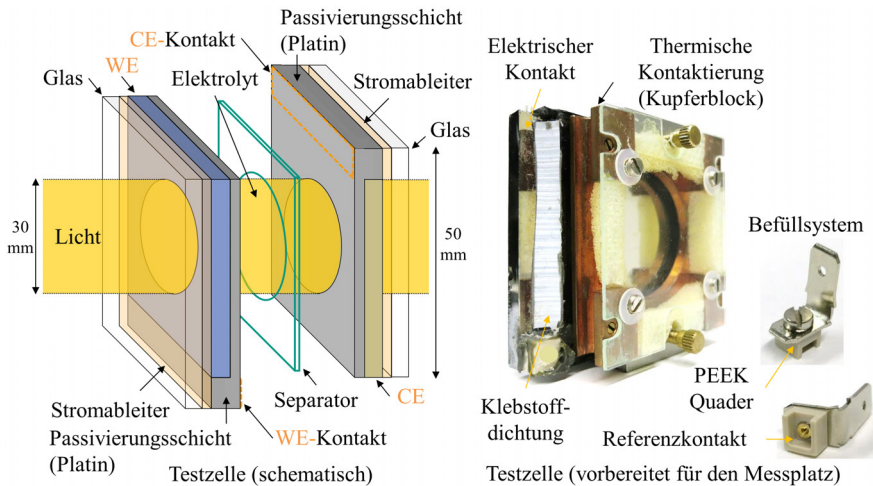
Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Anforderungen wurden die im Folgenden präsentierten Testzellen entwickelt.

#### **3.4.1 Testzelle für Transmissionsmessungen**

Elektrochrome Elektroden haben eine ausreichende Transparenz, um deren optische Eigenschaften in einer Testzelle für Transmissionsmessungen (Abb. 3.8) zu untersuchen. Als Substrat werden für die Arbeitselektrode (WE) und Gegenelektrode (CE) Gläser verwendet, die mit transparenten Stromableitern (TCO) beschichtet sind. Auf diesen werden die Elektroden aufgetragen. Die Elektrodenrandbereiche werden mit einer Platinschicht passiviert, die durch Sputtern aufgetragen wird und als zusätzlicher Stromableiter dient. Gleichzeitig definiert die Platinschicht eine optisch sichtbare und elektrochemisch aktive Kreisfläche. Vor dem Sputtern werden die Elektroden entlang der Kreisfläche eingeritzt, damit die Platinschicht nicht vom flüssigen Elektrolyt unterlaufen werden kann. Ein Separator aus Polyetheretherketon (PEEK)



Folie (Dicke  $D_G = 50\mu\text{m}$ ) verhindert einen elektrischen Kurzschluss beim Zusammenfügen von WE und CE. Die beiden Elektroden werden versetzt angeordnet, sodass an WE und CE Kontaktflächen aus Platin existieren. Auf den Kontaktflächen werden PEEK Quader mit einer Öffnung zur Befüllung der Testzelle mit Elektrolyt angebracht.



**Abb. 3.8:** Testzelle für Transmissionmessungen an einer durchsichtigen Elektrode. Die WE und CE sind auf TCO beschichteten Gläsern aufgetragen und in einen Schichtverbund integriert. Die elektrische und thermische Kontaktierung des Schichtverbunds erfolgt über Kupferblöcke.

Nach dem Zusammenfügen der Einzelteile wird ein Randverbund mit einem elektrolytstabilen Zweikomponentenklebstoff (Araldite®2014) hergestellt, der die Testzelle fixiert und abdichtet. Anschließend erfolgt die Trocknung bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  im Vakuumofen der Glovebox. Zuletzt wird die Testzelle in der Glovebox mit Elektrolyt befüllt und über die Verschlusschraube eine Lithium RE in einem der PEEK Quader integriert [81].

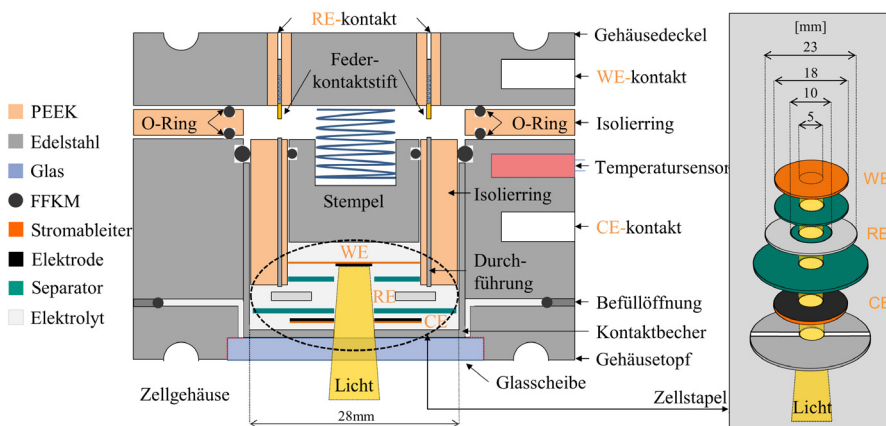
Bevor die Testzelle in den Messstand eingebaut werden kann, sind zwei Kupferblöcke anzubringen, die im Elektrodenrandbereich einen thermischen Kontakt zwischen dem Glas der Testzelle und dem Flüssigkeitskreislauf des Messplatzes herstellen. In einem der Kupferblöcke ist auch der Temperatursensor (PT-1000) für die Regelung integriert. Zuletzt werden an den Kontaktflächen zwei weitere Kupferblöcke für die elektrische Messtechnik montiert. Das Potential der Lithium RE kann über die mit der Verschlusschraube montierten Stromfahne abgegriffen werden.

Die RE ist asymmetrisch zu den Elektroden angeordnet und somit nur für stationäre Messungen geeignet [82]. Eine symmetrisch im Elektrolyt zwischen den Elektroden angeordnete RE müsste wegen des geringen Elektrodenabstands sehr dünn sein. In der Praxis ist das sehr schwer umzusetzen. Bei dynamischen Messungen wird deshalb die Impedanz der Vollzelle gemessen, und anschließend die WE-Halbzelle aus der Vollzellenimpedanz berechnet (siehe Kapitel 4.3.3).

Die Voraussetzungen für die elektrochemisch-optische Kopplung (Kapitel 4) sind zudem nur erfüllt, wenn das Photodiodensignal ausschließlich von der WE Dynamik beeinflusst ist. Dies ist zu erreichen, entweder über die Wahl einer CE, deren Transmissionsgrad bei der Ladungsspeicherung unverändert bleibt, oder durch einen speziell auf die WE abgestimmten Sensitivitätsbereich, der sich aus Lichtquelle und Sensor ergibt (siehe Abb. 3.4). Weiterhin haben TCO Stromableiter im Vergleich zu metallischen Stromableitern einen relativ großen elektrischen Widerstand. Der Einfluss der TCO Stromableiter auf die Impedanzmessungen wurde mit einem Modell in Anhang B.1 evaluiert.

### 3.4.2 Testzelle für Reflexionsmessungen

Die Testzelle für Reflexionsmessungen in Abb. 3.9 wurde für die Untersuchung von undurchsichtigen Batterieelektroden entwickelt.



**Abb. 3.9:** Querschnitt durch die Testzelle für Reflexionsmessungen. Der Zellstapel bestehend aus WE, RE und CE wird über das Zellgehäuse kontaktiert. Durch die Glasscheibe kann die WE beobachtet werden, über die runden Aussparungen wird das Zellgehäuse thermisch mit dem Flüssigkeitskreislauf des elektrochemisch-optischen Messplatzes kontaktiert. (Abmessungen Zellstapel beispielhaft)

#### 3.4.2.1 Zellstapel

Der Zellstapel besteht aus Gegenelektrode (CE), Referenzelektrode (RE) und Arbeitselektrode (WE). Mittige Löcher in CE, RE und Separatoren ermöglichen die in-situ Beobachtung der WE. Die Ring-CE wird aus einem Elektrodensheet ausgestanzt. Die Ring-RE wird durch Ausstanzen aus einer Lithiumfolie gewonnen und ist symmetrisch in der Testzelle platziert, sodass dynamische Messungen der WE-Halbzelle möglich sind. Damit elektrochemisch aktive und optische sichtbare Fläche übereinstimmen, werden unsichtbare Teile der WE vor dem Einbau abgetragen. Hierzu wurde ein spezielles Werkzeug entwickelt, mit dem Aktivmaterial vom Stromableiter ringförmig abgeschabt werden kann [83].

## Materialien Zellgehäuse

Als Materialien für das Zellgehäuse wurden Edelstahl (V4A) zur Kontaktierung und chemisch gegenüber dem Elektrolyt beständiger Kunststoff (PEEK) zur elektrischen Isolation verwendet. Zur Temperaturregelung wurden am Gehäusedeckel und Gehäusetopf Aussparungen für thermische Kontaktstellen zum Flüssigkeitskreislauf vorgesehen und ein Temperatursensor (PT-1000) in die Testzelle integriert. Die O-Ringe mit Elektrolytkontakt sind aus Perfluorkautschuk (FFKM), das sich im Gegensatz zu den üblicherweise erhältlichen Materialien (z.B. NBR oder EPDM) in der Testzelle als chemisch beständig erwiesen hat. Eine ungehinderte Beobachtung des Zellstapels ist durch eine im Gehäusetopf fixierte Glasscheibe möglich, die aus dem ebenso chemisch beständigen Material N-BK7 (Kantenlänge 35mm, Dicke 3mm) besteht. Die breitbandige VIS 0° Beschichtung der Glasscheibe garantiert über den in Abb. 3.4 gezeigten Sensitivitätsbereich einen Transmissionsgrad größer als 99.5%. Einige fest verbauete Einzelteile wurden mit dem langzeitstabilen Zweikomponentenklebstoff (Araldite®2014) fixiert und gleichzeitig abgedichtet.

## Dichtungskonzept

Das Zellgehäuse wird durch zwei axiale O-Ring Dichtungen zur Atmosphäre hin dauerhaft abgedichtet. Der Anpressdruck für die beiden O-Ringe entsteht durch die Verschraubung von Gehäusedeckel und Gehäusetopf.

Weitere Dichtungen wurden im Inneren des Zellgehäuses vorgenommen, da aufgrund des Lochs im Zellstapel ein Elektrolytvolumen existiert, das nicht mit Separatoren gefüllt ist. In diesem Volumen existieren keine Kapillarkräfte, mit denen der Elektrolyt in herkömmlichen Zellstapeln zwischen den Elektroden gehalten wird. Dagegen treten z.B. im Spalt zwischen Stempel und Isolierring Kapillareffekte auf. Nach dem Zusammenbau und dem Befüllen der Testzelle dauert es einige Stunden, bis sich die Kapillaren mit Elektrolyt gefüllt haben, sodass sich in dieser Zeit Teile des Elektrolytvolumens entleeren. Dem Kapillareffekt wirken zwei innen liegende O-Ring Dichtungen zwischen dem Stempel und Isolierring sowie zwischen Isolierring und Gehäusetopf entgegen. Durch das eng begrenzte innere Zellvolumen sind nach einer Wartezeit von mindestens 5h die Kapillaren vollständig gefüllt. Der Anpressdruck der Dichtungen ist so ausgelegt, dass Stempel und Isolierring für den Aufbau der Testzelle beweglich bleiben.

Nach der Wartezeit sind im Elektrolytvolumen Gasblasen sichtbar, sodass die Testzelle erneut befüllt werden muss. Dazu wird in der Glovebox über eine der beiden Befüllöffnungen Elektrolyt nachgefüllt, sodass entstandene Gase über die zweite Befüllöffnung entweichen. Anschließend verbleibt der Elektrolyt im Zellstapel.

## Elektrodenkontaktierung

Die CE ist über einen Kontaktbecher mit dem Gehäusetopf elektrisch verbunden. Eine im Isolierring eingelassene Durchführung kontaktiert die RE mit Federkontaktstiften über den Gehäusedeckel nach außen. Die Federkontaktstifte sind mit Hülsen vom Gehäusedeckel isoliert, sodass dieser über Feder und Stempel ebenfalls den Kontakt zur WE herstellen kann. Diese Art der Kontaktierung von RE und WE erlaubt, die Zellstapelgeometrie ohne große Änderungen am Zellgehäuse anzupassen.

### 3.4.2.2 Einfluss der Zellstapelgeometrie

#### Elektrische Zellsetups

In elektrischen Zellsetups stehen sich WE und CE normalerweise gegenüber (Abb. 3.10a). Eine RE wird mittig im Zellstapel platziert, sodass die WE-Halbzelle einzeln charakterisiert werden kann. Zur Charakterisierung von Batterieelektroden werden am IAM-WET die RE entweder als Punktreferenz (aus Lithium) oder als durchgängiges Netzreferenz (z. B. Aluminium mit Lithiumtitanatbeschichtung) ausgeführt. Eine Netzreferenz hat nach Ender [84] den entscheidenden Vorteil, dass Fehler bei der Impedanzmessung durch geometrische Asymmetrien in der elektrischen Feldverteilung gering bleiben. Allerdings muss die Netzbeschichtung zunächst mit Lithium geladen werden, damit sich ein stabiles Referenzpotential ausbildet. Um einen Lithiumverlust in der WE-Halbzelle zu vermeiden, muss das Laden in externen Zellen oder über eine Lithium-CE erfolgen. Neben der Art der RE beeinflusst auch der vertikale Abstand  $D_2$  zwischen WE und RE die Impedanzmessung. Der Abstand  $D_2$  beschreibt die Höhe eines Elektrolytvolumens über der WE und lässt sich durch die Anzahl und Dicke der Separatoren beeinflussen.

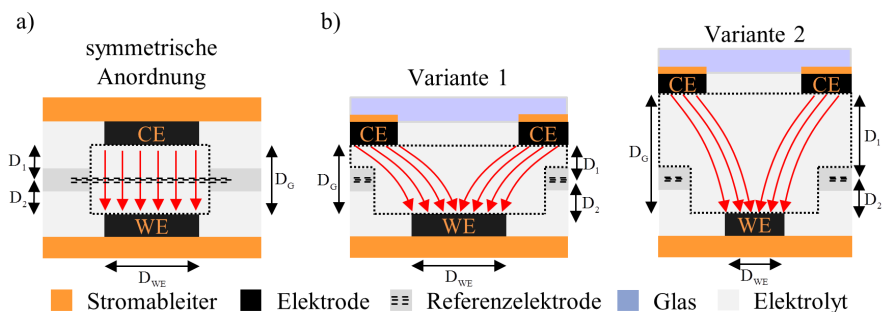


Abb. 3.10: Zellstapelgeometrien a) elektrisches Zellsetup - die Elektroden stehen sich gegenüber. b) Zellsetup für Reflexionsmessungen - die WE liegt zentriert unter der Ring-CE

#### Testzelle für Reflexionsmessungen

Die hier entwickelte Testzelle für Reflexionsmessungen weicht deutlich von den bisherigen Aufbauten ab (Abb. 3.10b): CE und WE stehen sich nicht direkt gegenüber und es wurde erstmals eine Ring-RE aus Lithium in die Testzelle integriert. Bei der Herstellung der Ring-RE sind kleinere Abweichungen von der Ringform nicht zu vermeiden. Wenn der Ring-RE Innendurchmesser im Bereich des WE Durchmessers liegt, stören diese Abweichungen vermutlich die Feldverteilung über der WE Oberfläche und können dadurch Fehler bei der dynamischen Messungen verursachen. Experimentell konnte gezeigt werden, dass diese Fehler nicht auftreten, wenn der Ring-RE Innendurchmesser mindestens 2mm größer als der WE Durchmesser gewählt wird. In dieser Arbeit hat die Ring-RE einen Innendurchmesser von 10mm und einen Außendurchmesser von 23mm.

Weiterhin führt die Lage von CE und WE zu einer inhomogenen Feldverteilung in der Testzelle (rot gezeichnet in Abb. 3.10). Dadurch kann es im Elektrolytvolumen zu einer Bahnkrümmung

des Ionenstroms kommen, die zur Folge hat, dass der Elektrolytwiderstand zwischen CE und WE Mitte größer ist als zwischen CE und WE Rand. Beim Laden und Entladen führt dies zu einem radialen Gradient der Ionenkonzentration über der Elektrodenoberfläche. In der Konsequenz wären die Ionen bei dynamischen Messungen inhomogen in der WE Oberfläche verteilt (Abb. 3.10b, Variante 1), es tritt eine SOC Inhomogenität auf. Diese kann nicht durch die gewöhnlich eindimensionalen physikalischen Ersatzschaltbildmodelle nachgebildet werden. Dazu wäre ein zweidimensionales Modell erforderlich, durch das sich die Modellkomplexität jedoch erhöht. Weiterhin sind die Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Feld und der Lithium Konzentration im Elektrolyt nicht ausreichend erforscht, um die SOC Inhomogenität mit einem zweidimensionalen Modell korrekt vorherzusagen. Die SOC Inhomogenität sollte stattdessen über experimentelle Veränderungen der Zellgeometrie auf ein Minimum reduziert werden.

Ein kleiner WE Durchmesser  $D_{WE}$  und ein großer Abstand  $D_G$  zwischen CE und WE schwächt die Feldlinienkrümmung und reduziert dadurch die SOC Inhomogenität. Der Konzentrationsgradient baut sich über der Strecke  $D_G$  langsam ab, sodass über der Elektrodenoberfläche eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Lithiumkonzentration angenommen werden kann. Der Abstand  $D_1$  zwischen CE und RE ist dabei deutlich größer gewählt als der Abstand  $D_2$  zwischen RE und WE. Die RE befindet sich dann in einem näherungsweise homogenen Bereich des Elektrolytvolumens. Bei der Wahl von  $D_1$  und  $D_2$  ist weiterhin zu beachten, dass die Elektrodenoberfläche vollständig von dem schräg einfallenden Licht erfasst wird.

Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Randbedingungen wurde folgende Zellstapelgeometrie entwickelt (Abb. 3.10b, Variante 2):  $D_{WE} = 5\text{mm}$ ,  $D_1 = 1.6\text{mm}$  und  $D_2 < 0.15\text{mm}$ . Der Abstand  $D_2$  ist mit der typischen Dicke eines Batterie Glasfaserseparators und daher mit elektrischen Zellsetups vergleichbar. Der WE Durchmesser  $D_{WE}$  ist deutlich kleiner als in elektrischen Zellsetups (üblicherweise  $D_{WE} = 18\text{mm}$ ) gewählt. Bei der geringeren Menge an Aktivmaterial ist zu beachten, dass parasitäre Einflüsse von Zellgehäuse oder Verunreinigungen im Elektrolyt einen relativ großen Einfluss auf das Lade- und Entladeverhalten haben. Bei der entwickelten Zellstapelgeometrie ist die Selbstentladung der WE besonders beim Erstellen der Messprogramme mit einzubeziehen.

### SOC Inhomogenität

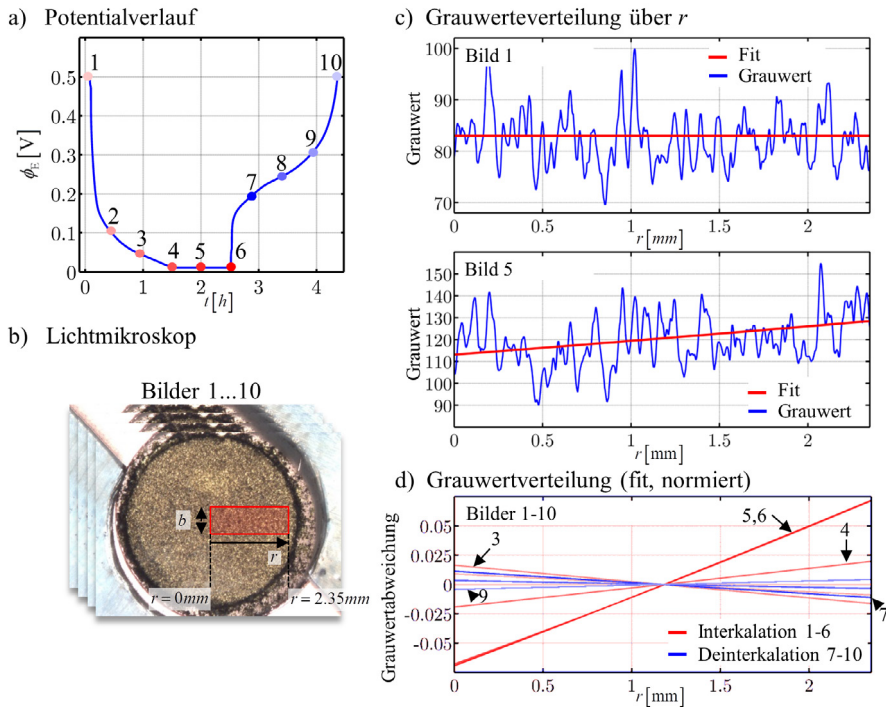
Zur Evaluierung der entwickelten Zellstapelgeometrie wird der in Kapitel 3.3 vorgestellte Lichtmikroskopie Messplatz eingesetzt. Sofern die Elektrode optisch aktiv ist, kann aufgrund der Farbverteilung die SOC Inhomogenität der WE Oberfläche beurteilt werden. Diese neue Methode wird nun am Beispiel des in Kapitel 6 im Detail untersuchten elektrochemischen System mit einer Graphitanode als WE eingeführt:

Zur Untersuchung der SOC Inhomogenität wurde die Graphitanode mit einem Strom  $I_C = C/2$  zyklisiert und währenddessen zehn Bilder (1-10) zu den in Abb. 3.11a markierten Zeitpunkten der Graphitanode aufgenommen. Aufgrund der zufälligen Partikelausrichtung variieren die Grauwerte der Pixel stark. Diese Grauwertschwankungen erschweren eine Analyse der Farbverteilung entlang des Elektrodenradius  $r$ . Aus diesem Grund wird anstelle einzelner Pixel ein schmales Oberflächensegment der Breite  $b$  betrachtet (Abb. 3.11b). Die Mittelwertbildung über der Breite  $b$ , ergibt die in Abb. 3.11c gezeigten Grauwerte über dem Elektrodenradius  $r$ . Anschließend wird eine Exponentialfunktion  $g = A \cdot e^{Bx}$  an diese Grauwerte angepasst (Abb. 3.11c - Fit), sodass eine Grauwertverteilung über  $r$  besser sichtbar ist. Anschließend wurde der

für A ermittelte Wert von der berechneten Exponentialfunktion  $g$  subtrahiert, und das Ergebnis über die Differenz der mittleren Grauwerte bei den Elektrodenpotentialen  $\phi_E = 500\text{mV}$  und  $\phi_E = 10\text{mV}$  normiert. Diese Vorgehensweise wurde für die Bilder 1-10 wiederholt.

Die sogenannten Grauwertabweichungen sind in Abb. 3.11d dargestellt. Zu Beginn des Ladevorgangs (Bilder 1-3) entwickelt sich eine Grauwertabweichung zwischen dem Rand und Mittelpunkt der Elektrode. Die innen gelegenen Oberflächensegmente erscheinen zunächst heller als die Oberflächensegmente am Rand. Die Abweichung kehrt sich mit der Zeit (zwischen den Bildern 3-4) in die andere Richtung um. Die höchste Grauwertabweichung (7%) ist am Ladeende ( $\phi_E = 10\text{mV}$ ) sichtbar (Bilder 5,6), während des Entladens (Bilder 7-10) ist die Grauwertabweichung insgesamt deutlich geringer ( $<2.5\%$ ).

Die SOC Inhomogenität kann mit Hilfe der Grauwertabweichung über den Zusammenhang zwischen SOC und Grauwert ermittelt werden. Dieser Zusammenhang geht aus einer elektrochemisch-optischen Leerlaufkennlinie  $f_{O,OCV}$  hervor, da dort über dem SOC die Reflexionsänderung aufgetragen ist, und diese wiederum mit dem Grauwert gekoppelt ist. In Kapitel 6.3 wird  $f_{O,OCV}$  gemessen, sodass dort die resultierende SOC Inhomogenität der Graphitanodenoberfläche diskutiert werden kann.



**Abb. 3.11:** Untersuchung der Homogenität der Elektrodenoberfläche. a) Elektrodenpotential  $\phi_E$  während der Zyklierung mit C/2 b) vom Lichtmikroskop aufgenommene Bilder der Elektrodenoberfläche. c) Grauwerte Verteilung über dem Elektrodenradius  $r$ . d) berechnete Grauwertabweichungen.





# 4 Elektrochemisch-optische Kopplung

Die in der Literatur verwendeten ESB (Kapitel 2.4.3) beschreiben das elektrochemische System als elektrische Impedanz. Mit den in Kapitel 3 eingeführten elektrochemisch-optischen Messmethoden kann eine Elektrode auch durch den Zusammenhang zwischen einem elektrischen Eingangssignal (Strom oder Spannung) und optischen Ausgangssignalen (Reflexions- oder Transmissionsmessungen) charakterisiert werden. Die aus den elektrochemisch-optischen Messungen gewonnene Information soll durch die elektrochemisch-optische Kopplung für die Modellevaluation nutzbar gemacht werden.

Unterkapitel 4.1 leitet die Beziehung zwischen der elektrischen Spannung in der Elektrode und einer optischen Messung her. Im Gleichgewicht vereinfacht sich die Beziehung zu einem frequenzunabhängigen Faktor  $\bar{k}$ , der elektrochemisch-optische Empfindlichkeit genannt wird und im Allgemeinen vom Elektrodenpotential abhängig ist (Kapitel 4.2). Zur Beschreibung des dynamischen Systemverhaltens werden aus dem ESB Übertragungsfunktionen zwischen elektrischen Eingangssignalen und optischen Ausgangssignalen (Kapitel 4.3) hergeleitet. Das ESB wird dadurch zu einem elektrochemisch-optischen Modell erweitert, das die Voraussetzungen zur Parameteranpassung mit einem kombinierten elektrochemisch-optischen Gütekriterium erfüllt. Dieses Gütekriterium ist in Unterkapitel 4.4 im Detail beschrieben.

Die elektrochemisch-optische Kopplung ist ein wichtiger Teil der elektrochemisch-optischen Charakterisierung und unterstützt in den Kapiteln 5 und 6 die Entwicklung eines physikalischen ESB einer Redox-Polymerelektrode bzw. einer Graphitanode.

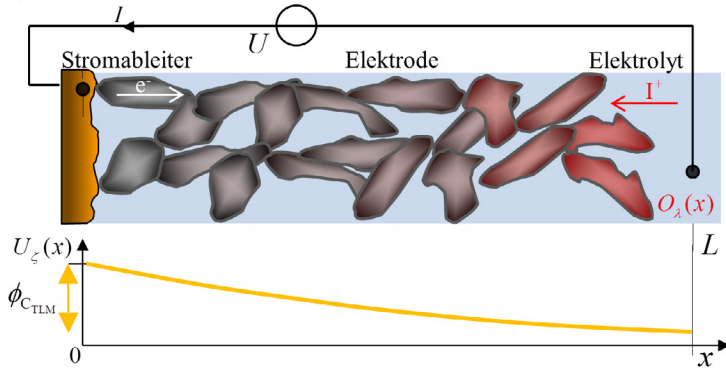
## 4.1 Elektrochemisch-optische Beziehung

### Optische Eigenschaften des Aktivmaterials

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, kann sich die Transmission bzw. Reflexion eines Aktivmaterials in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials  $\phi_{OCV_E}$  ändern. Die Ursache dafür ist, dass die optischen Eigenschaften  $O_\lambda$  des Aktivmaterials abhängig von der Materialzusammensetzung sind. Diese ändert sich mit dem Ladezustand (SOC) des Aktivmaterials und kann im Gleichgewichtszustand der Elektrode über die elektrische OCV Kurve mit dem Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  verknüpft werden.

Wenn Ladungstransportverluste im ionischen oder elektronischen Pfad auftreten, ist die Elektrode beim Laden- und Entladen nicht im Spannungsgleichgewicht. Über der Elektrode existiert eine Überspannung  $U_{12}$ , die zu einem Potentialgradient und somit zur Spannungsverteilung  $U_\zeta(x)$

über dem Aktivmaterial führt. Diese verursacht letztlich auch ein Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke. Die optischen Eigenschaften  $O_\lambda$  des Aktivmaterials sind somit abhängig von der Entfernung  $x$  zum Stromableiter (in Abb. 4.1 exemplarisch für das Laden gezeigt), zumal die Beziehung zwischen optischen Eigenschaften  $O_\lambda$  und SOC erhalten bleibt.



**Abb. 4.1:** Beim Laden der Elektrode kommt es zu einem Potentialgradient über dem elektronischen bzw. ionischen Pfad. Es entsteht ein Ladungsungleichgewicht, weshalb die optischen Eigenschaften  $O_\lambda$  des Aktivmaterials abhängig von der Entfernung  $x$  zum Stromableiter sind.

Die Spannungsverteilung  $U_\zeta(x)$  in der Elektrode kann für einen TLM Ansatz wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 U_\zeta(x) &= \phi_1(x) - \phi_3(x) \\
 &= \frac{J_0 (\chi_1 \cosh [(L-x)\alpha] + \chi_2 \cosh [x\alpha])}{\alpha \sinh [L\alpha]}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Hierzu wurden die Potentialverteilungen  $\phi_1(x)$  und  $\phi_3(x)$  aus Kapitel 2.4 entnommen (Gl. (2.35) bzw. (2.36)).

Im dynamischen Fall tritt außer der Spannungsverteilung  $U_\zeta(x)$  auch ein Spannungsabfall an der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt sowie im Aktivmaterial auf. Daher können die optischen Eigenschaften des Aktivmaterials  $O_\lambda$  im Allgemeinen nicht direkt mit der Spannung  $U_\zeta$  verknüpft werden. Der dynamische Fall wird in Abb. 4.2 für das Aktivmaterial mit einer Entfernung  $x$  zum Stromableiter mit Hilfe eines TLM Leiterelements analysiert.

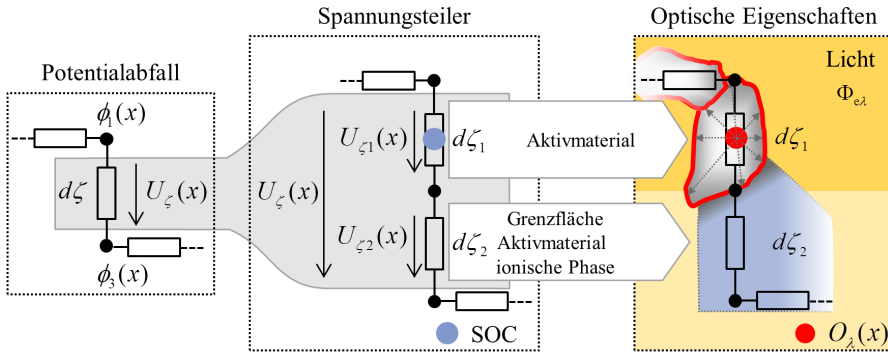
Es wird angenommen, dass sowohl die ionische Phase als auch die Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt transparent und optisch inaktiv sind. Der Spannungsabfall  $U_{\zeta_2}$  über dieser Grenzfläche führt nicht zu einer SOC Änderung des Aktivmaterials und hat deshalb keinen Einfluss auf dessen optische Eigenschaften  $O_\lambda$ . Dagegen ist der Spannungsabfall  $U_{\zeta_1}$  zwischen der Aktivmaterialoberfläche und dem Aktivmaterialinneren abhängig vom SOC des Aktivmaterials und bestimmt damit dessen optische Eigenschaften  $O_\lambda$ . Zur Berechnung von  $U_{\zeta_1}$  wird der Leitwertbelag  $\zeta$  in die beiden Teilimpedanzen für (i) Ladungsspeicherung und Ladungstransport im Aktivmaterialinneren ( $\zeta_1$ ) und (ii) Ladungstransfer an der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt ( $\zeta_2$ ) zerlegt. Für die optischen Eigenschaften einer Aktivmaterial-

schicht an der Stelle  $x$  ist der Spannungsabfall  $U_{\zeta_1}(x)$  relevant. Der Spannungsabfall  $U_{\zeta_1}(x)$  kann mit Hilfe der Spannungsteilerregel aus  $U_{\zeta}(x)$  wie folgt berechnet werden:

$$U_{\zeta_1}(x) = \frac{\zeta_1}{\zeta_1 + \zeta_2} \cdot U_{\zeta}(x) \quad (4.2)$$

Zwischen der Spannung  $U_{\zeta_1}(x)$  und den optischen Eigenschaften  $O_{\lambda}(x)$  einer Aktivmaterialschicht in der Entfernung  $x$  vom Stromableiter, wird die Funktion  $f_{kx}(U_{\zeta_1}(x))$  eingeführt:

$$O_{\lambda}(x) = f_{kx}(U_{\zeta_1}(x)) \quad (4.3)$$



**Abb. 4.2:** Der Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften des Aktivmaterials mit Entfernung  $x$  zum Stromableiter und dem Spannungsabfall  $U_{\zeta}(x)$  lässt sich mit einem erweiterten TLM Leiterelement beschreiben.

### Optische Eigenschaften der Elektrode

In Abhängigkeit von  $x$ , beeinflusst das Aktivmaterial mehr oder weniger stark die optischen Eigenschaften  $O_{E\lambda}$  der Elektrode. Der Beitrag des Aktivmaterials kann zum Beispiel durch das Absorptionsverhalten weiterer Aktivmaterialschichten oder durch den Stromableiter beeinflusst werden. Um dies bei der elektrochemisch-optischen Kopplung zu berücksichtigen, wird ein Faktor  $k_P(x)$  eingeführt, der den ortsabhängigen Einfluss von der elektrochemisch-optischen Charakteristik  $f_{kx}(U_{\zeta_1}(x))$  des untersuchten Aktivmaterials separiert:

$$f_{kx}(U_{\zeta_1}(x)) = k_P(x) \cdot f_k(U_{\zeta_1}(x)) \quad (4.4)$$

Die optischen Eigenschaften der Elektrode  $O_{E\lambda}$  ergeben sich schließlich aus den Beiträgen aller Aktivmaterialschichten über die gesamte Elektrodendicke  $L$ :

$$O_{E\lambda} = \int_{x=0}^L k_P(x) \cdot f_k(U_{\zeta_1}(x)) dx \quad (4.5)$$

### Formierung des Messsignals

Die optischen Eigenschaften  $O_{E\lambda}$  der Elektrode können mit dem elektrochemisch-optischen Messplatz nur indirekt über die Transmission oder Reflexion gemessen werden. An der Formierung des Messsignals (Spektrometersignal oder Photodiodensignal) sind außer  $O_{E\lambda}$  mehrere Komponenten (Lichtquelle, Messaufbau, Lichtsensor) beteiligt. Für die elektrochemisch-optische Kopplung sind die Zusammenhänge zwischen Messsignal und Messaufbau durch entsprechende Gleichungen zu berücksichtigen. Dabei ist zu unterscheiden, ob  $O_{E\lambda}$  mit einem Spektrometer gemessen werden soll, oder ob mit einer Photodiode gemessen wird:

- Im Fall des Spektrometers eingesetzt als optischer Sensor wird das von der Elektrode transmittierte bzw. reflektierte Licht spektral aufgelöst gemessen. Dabei ergibt sich das Spektrometersignal  $I_{S\lambda}$  zu

$$I_{S\lambda} = \Phi_{e\lambda} O_{E\lambda} s_{k\lambda} s_{\lambda}, \quad (4.6)$$

wobei  $s_{k\lambda}$  für die Strahlungsübertragung zwischen der Elektrode und der Sensoroberfläche eingeführt wurde und  $s_{\lambda}$  die spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers ist. Ein ideales Spektrometer nimmt ein einfallendes Lichtspektrum unverändert auf, und es gilt:  $s_{\lambda} = 1$ .

- Die Photodiode wandelt einfallendes Licht in einen elektrischen Strom mit einer physikalischen Empfindlichkeit  $s_{\lambda}$  um. Die spektrale Auflösung geht dabei verloren, und das Photodiodensignal  $I_S$  berechnet sich wie folgt:

$$I_S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{e\lambda} O_{E\lambda} s_{k\lambda} s_{\lambda} d\lambda \quad (4.7)$$

In Abhängigkeit von der physikalischen Empfindlichkeit  $s_{\lambda}$  der Photodiode und der spektralen Lichtleistung  $\phi_{e\lambda}$  der Lichtquelle ist der Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  als Sensitivitätsbereich für das Photodiodensignal  $I_S$  definiert (Beispiel siehe Kapitel 3.2.6). Die Gl. (4.7) kann durch eine Multiplikation von  $O_{E\lambda}$  mit einer Konstante  $k_{SF}$  ersetzt werden. Die Konstante  $k_{SF}$  gibt hierbei an, wie die Komponenten spektral aufeinander abgestimmt sind. Unter der Annahme, dass der Strahlengang (Strahlbündelung, Strahlzentrierung) keine spektrale Gewichtung verursacht, kann dessen Einfluss durch eine wellenlängenunabhängige Konstante  $k_G$  beschrieben werden. Das Produkt aus  $k_{SF}$  und  $k_G$  ist ein Maß dafür, wie empfindlich das Stromsignal  $I_S$  auf Änderungen von  $O_{E\lambda}$  reagiert. Gl. (4.7) wird somit zu

$$\begin{aligned} I_S &= k_G \cdot k_{SF} \cdot O_{E\lambda} \\ &= k_G \cdot k_{SF} \cdot \int_{x=0}^L k_P(x) \cdot f_k(U_{\zeta_1}(x)) dx, \end{aligned} \quad (4.8)$$

womit ein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen dem Photodiodensignal  $I_S$  und der Spannungsverteilung  $U_{\zeta}(x)$  über der Elektrode gefunden werden konnte. Das optische Ausgangssignal ist demnach mit der elektrischen Spannungsverteilung im TLM und somit der Ladungsverteilung in der Elektrode gekoppelt.

Aus den Messsignalen  $I_{S\lambda}$  und  $I_S$  könnten durch Umstellen der Gln. (4.7) bzw. (4.8) theoretisch die optischen Eigenschaften  $O_{E\lambda}$  der Elektrode berechnet werden. Allerdings müssen dazu die vorkommenden Konstanten bekannt sein. Die Konstanten für Lichtquelle und Lichtsensor können aus entsprechenden Kalibrierdaten bestimmt werden. Die Kalibrierung erfordert eine Referenzmesstechnik und muss wegen des Alterungsdrifts der Komponenten regelmäßig wiederholt werden. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass keine ideale Strahlführung für den elektrochemisch-optischen Messplatz vorhanden ist und dadurch das Messsignal durch Reflexionen am Messaufbau gestört wird. Die Strahlungsübertragung zwischen der Elektroden- und Sensoroberfläche ist außerdem von diversen Grenzschichten beeinträchtigt, deren Brechungseigenschaften unbekannt sind. Die Konstanten  $k_G$  bzw.  $s_{k\lambda}$  sind wegen der hohen Komplexität der Strahlungsübertragung nicht ermittelbar.

Bei der dynamischen Charakterisierung ist die Änderung der optischen Eigenschaften  $\Delta O_{E\lambda}$  von Interesse. Um diese aus dem gemessenen Sensorsignal zu extrahieren, wird das Messsignal  $I_{S\lambda}$  bzw.  $I_S$  im nächsten Kapitel auf Referenzwerte normiert, die unter Gleichgewichtsbedingungen aufgenommen werden.

## 4.2 Betrachtung im Gleichgewicht

Eine Elektrode befindet sich im Gleichgewicht, wenn der SOC im Aktivmaterialvolumen ausgeglichen ist und keine Überspannungen in der Elektrode mehr auftreten. Dieser Zustand wird nach einer entsprechend lang gewählten Relaxationsphase unter OCV Bedingungen erreicht.

### Elektrochemisch-optische Charakteristik

Wenn sich die Elektrode im Gleichgewicht befindet, ist davon auszugehen, dass die optischen Eigenschaften des Aktivmaterials unabhängig von  $x$  sind und  $U_{\zeta_1}(x) = \phi_{OCV_E}$  gilt. In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (4.8) zu

$$I_S(U_{\zeta_1})|_{OCV} = k_G \cdot k_{SF} \cdot \int_{x=0}^L k_P(x) dx \cdot f_k(U_{\zeta_1}) \quad (4.9)$$

wobei eine Kennlinie  $I_S(U_{\zeta_1})|_{OCV}$  mit einer spannungsabhängigen Messung des Sensorstroms  $I_S$  unter OCV Bedingungen gewonnen werden kann. Mit Hilfe der Kennlinie  $I_S(U_{\zeta_1})|_{OCV}$  kann durch das Umstellen der Gl. (4.9) auch die elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_{kx}(U_{\zeta_1})$  berechnet werden. Aus den im vorigen Kapitel genannten Gründen ist die Kennlinie  $I_S(U_{\zeta_1})|_{OCV}$  allerdings zunächst zu normieren. Dadurch ergibt sich die Änderung der optischen Eigenschaften  $\Delta O_{E\lambda}$  der Elektrode unter OCV Bedingungen und somit eine normierte elektrochemisch-optische Charakteristik.

### Normierung des Messsignals

Unter der Voraussetzung, dass die Konstanten  $k_{SF}$  und  $k_G$  unabhängig von der elektrischen Anregung sind, ergibt sich  $\Delta O_E$  aus dem Photodiodensignal  $I_S$ , indem dieses auf zwei Referenzströme  $I_{S,ref}$  und  $I_{S,max}$  aus der Kennlinie  $I_S(U_{\zeta_1})|_{OCV}$  bezogen wird:

$$\Delta O_E = \frac{I_S - I_{S,ref}}{I_{S,max} - I_{S,ref}} \quad (4.10)$$

Auf ähnliche Weise kann aus dem Spektrometersignal  $I_{S\lambda}$  die spektrale Änderung der optischen Eigenschaften  $\Delta O_{E\lambda}$  extrahiert werden. Dazu werden zunächst die Referenzspektren  $I_{S\lambda,ref}$  und  $I_{S\lambda,max}$  gemessen.

$$\Delta O_{E\lambda} = \frac{I_{S\lambda} - I_{S\lambda,ref}}{I_{S\lambda,max} - I_{S\lambda,ref}} \quad (4.11)$$

Wird ein Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  definiert, ergibt sich die Änderung der optischen Eigenschaften  $\Delta O_E$  wie folgt:

$$\Delta O_E = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (I_{S\lambda} - I_{S\lambda,ref}) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (I_{S\lambda,max} - I_{S\lambda,ref}) d\lambda} \quad (4.12)$$

## 4.3 Betrachtung im Frequenzbereich

In Kapitel 3 wurden die dynamischen OIS Messungen im Frequenzbereich definiert. Demnach ist es möglich, entweder einen Strom  $I(\omega)$  oder eine Spannung  $U(\omega)$  als Eingangssignal zu wählen und gleichzeitig den Photodiodenstrom  $I_S(\omega)$  als Ausgangssignal zu messen. Bei den OIS Messungen wird ein Arbeitspunkt (AP) z.B. über das Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  definiert und konstant gehalten. Im AP gilt  $U_{\zeta_1}(x) = \phi_{OCV_E}$ , sodass die elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_{kx}(U_{\zeta_1}(x))$  durch eine Konstante

$$k_{\phi_{OCV}} = \left. \frac{df_k(U_{\zeta_1})}{dU_{\zeta_1}} \right|_{\phi_{OCV}} \quad (4.13)$$

ersetzt werden kann. Die Konstante  $k_{\phi_{OCV}}$  ergibt sich aus der am AP ausgewerteten differentiellen elektrochemisch-optischen Charakteristik  $f_{k,ICA}$ .

Die OIS Messungen werden entsprechend der Gln. (3.9) und (3.10) aus der Korrelation von Eingangs- und Ausgangssignalen berechnet. Für die Herleitung der entsprechenden elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen geht man in den Frequenzbereich über.

Dazu wird der ortsabhängige Spannungsabfall  $U_{\zeta}(x)$  als komplexe Größe  $U_{\zeta}(x, \omega)$  aufgefasst. Gl. (4.8) wird daher zu

$$I_S(\omega) = \underbrace{k_G \cdot k_{SF} \cdot k_{\phi_{OCV}}}_{\bar{k}} \cdot \int_{x=0}^L k_P(x) \cdot U_{\zeta_1}(x, \omega) dx, \quad (4.14)$$

wobei der Photodiodenstrom  $I_S(\omega)$  entsprechend  $U_{\zeta_1}(x, \omega)$  ebenfalls zu einer komplexen Größe wird. Eine Konstante  $\bar{k}$  erfasst nun alle frequenzunabhängigen Einflüsse in einem AP. Die Konstante  $\bar{k}$  wird im Folgenden elektrochemisch-optische Empfindlichkeit genannt, da sie angibt, wie empfindlich das optische Messsignal auf eine Änderung des ortsabhängigen Spannungsabfalls  $U_{\zeta_1}(x, \omega)$  reagiert.

Die elektrischen Eingangssignale werden am Stromableiter in unmittelbarer Nähe zur Elektrode ( $x = 0$ ) eingepreßt. Im Fall der Spannung  $U(\omega)$  als Eingangssignal, kommt es hier zur Potentialänderung  $\phi_1(0, \omega) = U(\omega)$ , sodass sich die elektrochemisch-optische Übertragungsfunktion

$$Z_{OIS(U)}(\omega) = \frac{I_S(\omega)}{U(\omega)} = \frac{\bar{k} \cdot Z_{VD} \cdot \int_{x=0}^L k_P(x) \cdot U_{\zeta}(x, \omega) dx}{\phi_1(0, \omega)} \quad (4.15)$$

ergibt. Im Fall eines Stroms  $I(\omega)$  ist die Stromänderung als  $J_1(0, \omega) = I(\omega)$  definiert, und die elektrochemisch-optische Übertragungsfunktion ergibt sich zu:

$$Z_{OIS(I)}(\omega) = \frac{I_S(\omega)}{I(\omega)} = \frac{\bar{k} \cdot Z_{VD} \cdot \int_{x=0}^L k_P(x) \cdot U_{\zeta}(x, \omega) dx}{J_1(0, \omega)} \quad (4.16)$$

Dabei wurde der Spannungsteiler aus Gl. (4.2) durch

$$Z_{VD} = \frac{\zeta_1}{\zeta_1 + \zeta_2} \quad (4.17)$$

ersetzt, weshalb anstelle  $U_{\zeta_1}(x, \omega)$  die Spannungsverteilung  $U_{\zeta}(x, \omega)$  in den Gln. (4.15) und (4.16) enthalten ist.

Die Spannungsverteilung  $U_{\zeta}(x, \omega)$  ist entsprechend Gl. (4.1) gegeben. Die Funktion  $k_P(x)$  definiert den Beitrag jeder Aktivmaterialschicht am gemessenen optischen Ausgangssignal. Damit können die elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen an Elektroden mit beliebigen optischen Eigenschaften und Messungen der Reflexion oder Transmission (Kapitel 3) angepasst werden. Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, lassen sich die beiden Übertragungsfunktionen über die elektrische Impedanz  $Z_{EIS}$  ineinander umrechnen.

In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen für zwei wichtige Sonderfälle berechnet, bei denen sich  $k_P(x)$  vereinfacht.

### 4.3.1 Ideal undurchsichtige Elektroden

In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass die Oberflächenreflexion  $R_O$  von einer ideal undurchsichtigen Elektrode als optisches Ausgangssignal erfasst werden kann. Bei dieser Methode trägt ausschließlich die oberste Aktivmaterialschicht zum optischen Ausgangssignal bei (siehe Abb. 4.3). In der elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktion wird das mit der Randbedingung

$$k_p(x) = \begin{cases} 1 & x = L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.18)$$

berücksichtigt. Im TLM hat also nur der Spannungsabfall  $U_\zeta(x, \omega)$  über dem Leiterelement bei  $x=L$  einen Einfluss auf  $R_O$ . Die elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen aus Gln. (4.15) und (4.16) vereinfachen sich dann zu

$$\begin{aligned} Z_{\text{ROIS}(U)}(\omega) &= \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \frac{U_\zeta(L, \omega)}{\phi_1(0, \omega)} \\ &= \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \cdot \frac{(\chi_1 + \chi_2) (\chi_1 + \chi_2 \cosh [L\alpha])}{(\chi_1^2 + \chi_2^2) \cosh [L\alpha] + \chi_1 \chi_2 (2 + L\alpha \sinh [L\alpha])} \end{aligned} \quad (4.19)$$

und

$$Z_{\text{ROIS}(I)}(\omega) = \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \frac{U_\zeta(L, \omega)}{J_1(0, \omega)} = \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \cdot \frac{\chi_1 + \chi_2 \cosh [L\alpha]}{\alpha \sinh [L\alpha]} \quad (4.20)$$

In Gln. (4.19) und (4.20) wird der ionische Pfad  $\chi_2$  - im Gegensatz zum elektronischen Pfad  $\chi_1$  - jeweils mit einer Hyperbelfunktion *cosh* gewichtet. Die mathematischen Abhängigkeiten zwischen  $\chi_1$  bzw.  $\chi_2$  und der OIS Messung sind bei Reflexionsmessungen somit eindeutig. Daher kann ohne weitere Annahme aufgrund der OIS Messung theoretisch entschieden werden, ob ein bestimmter Ladungstransportprozess  $\chi_1$  bzw.  $\chi_2$  zuzuordnen ist. Ob sich die Unterschiede der Abhängigkeiten auch in der Praxis ausnutzen lassen, wird in der Parameterstudie im Anhang A evaluiert.

### 4.3.2 Transparente Elektroden

Wenn das Aktivmaterial der Elektrode ausreichend transparent ist und ein transparent leitfähiger Stromableiter existiert, kann außer der Reflexion  $R_O$  auch die Transmission  $T_O$  durch die Elektrode gemessen werden. In diesem Fall wird die Konstante  $k_p(x)$  ortsunabhängig, denn alle Aktivmaterialschichten tragen in gleichem Maße zu  $T_O$  (Abb. 4.4) bei:

$$k_p(x) = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.21)$$



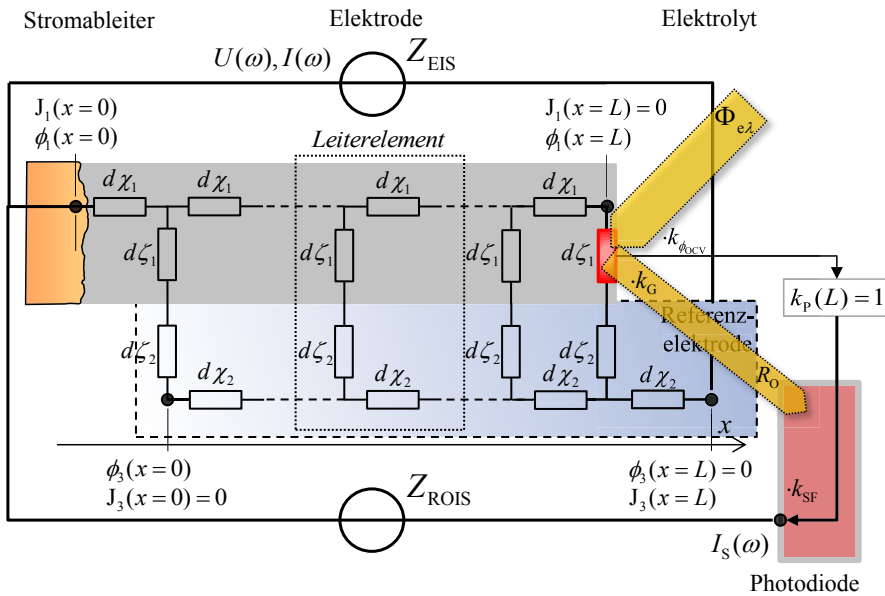


Abb. 4.3: Bei der Oberflächenreflexionsmessung einer ideal undurchsichtigen Elektrode, trägt nur die oberste Aktivmaterialschicht zum optischen Ausgangssignal bei.

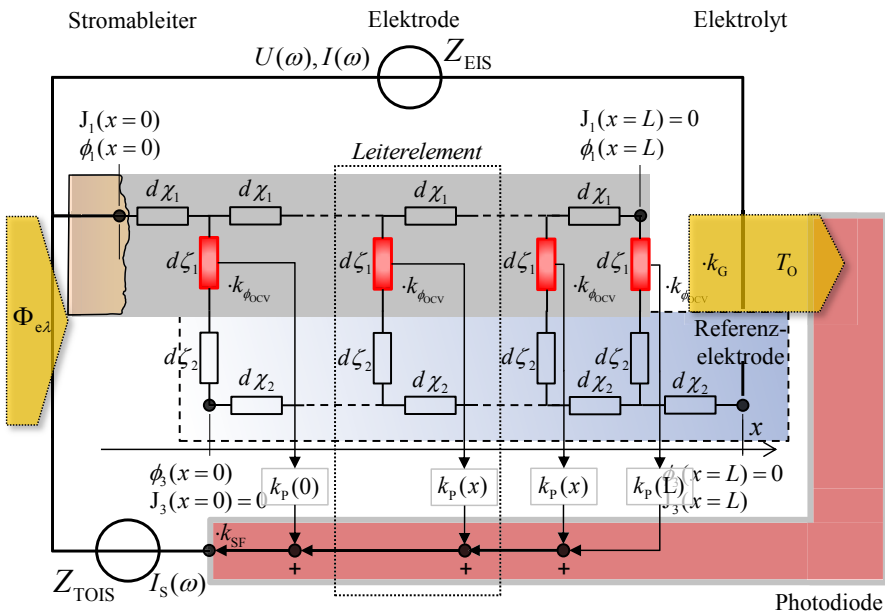


Abb. 4.4: Bei der Transmissionsmessung einer transparenten Elektrode tragen alle Aktivmaterialschichten im gleichen Maße zum optischen Ausgangssignal bei.

Im TLM hat demnach der Spannungsabfall  $U_\zeta$  jedes Leiterelements den gleichen Einfluss auf  $T_O$  und somit auf das Photodiodensignal. Die elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen aus Gln. (4.15) und (4.16) vereinfachen sich zu

$$\begin{aligned} Z_{\text{TOIS}(U)}(\omega) &= \frac{\bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \cdot \frac{1}{L} \int_0^L U_\zeta(x, \omega) dx}{\phi_1(0, \omega)} \\ &= \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \cdot \frac{(\chi_1 + \chi_2)^2 \sinh[L\alpha]}{L\alpha \left( (\chi_1^2 + \chi_2^2) \cosh[L\alpha] + \chi_1 \chi_2 (2 + L\alpha \sinh[L\alpha]) \right)} \end{aligned} \quad (4.22)$$

und

$$Z_{\text{TOIS}(I)}(\omega) = \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \cdot \frac{\frac{1}{L} \int_0^L U_\zeta(x, \omega) dx}{J_1(0, \omega)} = \bar{k} \cdot Z_{\text{VD}} \cdot \frac{1}{L\zeta} \quad (4.23)$$

Aus Gl. (4.23) geht hervor, dass die Übertragungsfunktion  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  die Ladungsspeicherung im Aktivmaterial zusammen mit der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt (über Spannungsteilerterm  $Z_{\text{VD}}$ ) beschreibt.

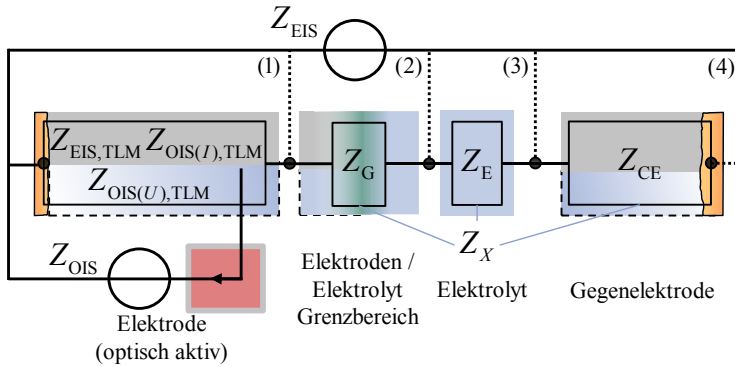
### 4.3.3 Modellerweiterung

Die zuvor hergeleiteten elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen  $Z_{\text{OIS}(I)}$  und  $Z_{\text{OIS}(U)}$  gelten ausschließlich für die Annahme eines TLM und werden daher nun als  $Z_{\text{OIS}(I),\text{TLM}}$  bzw.  $Z_{\text{OIS}(U),\text{TLM}}$  bezeichnet. Die Übertragungsfunktionen  $Z_{\text{OIS}(I),\text{TLM}}$  bzw.  $Z_{\text{OIS}(U),\text{TLM}}$  sind - wie auch die elektrische Impedanz  $Z_{\text{EIS},\text{TLM}}$  - nur anwendbar, wenn (i) eine Referenzelektrode die Messung der Arbeitselektroden (WE) Halbzelle erlaubt und dazu in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche eingebracht werden kann (Abb. 4.5 (1)), und (ii) alle Ladungstransportprozesse des elektrochemischen Systems mit dem TLM beschrieben werden können.

Im Allgemeinen sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, da die EIS und OIS Messungen Anteile von weiteren Ladungstransportprozessen enthalten. Die TLM-Impedanz  $Z_{\text{EIS},\text{TLM}}$  (Abb. 4.5 (1)) ist dann um entsprechende Impedanzelemente  $Z_X$  zu erweitern:

- Bei einer nicht porösen Elektrode findet ein Ladungstransfer über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt statt, bevor es zum ionischen Ladungstransport in der Elektrode kommt. Der ionische Ladungstransport ist in der TLM-Impedanz  $Z_{\text{EIS},\text{TLM}}$  erfasst, während in diesem Fall die beim Ladungstransfer stattfindenden Ladungstransportprozesse mit einer zusätzlichen Impedanz  $Z_G$  zu beschreiben sind (Abb. 4.5 (2)).
- Mit einer Referenzelektrode kann das Potential aus experimentellen Gründen nicht direkt an der Elektrodenoberfläche abgegriffen werden. Daher wirkt sich auf die Impedanzmessungen auch das Elektrolytvolumen vor der Elektrode aus (Elektrolytimpedanz  $Z_E$ ) (Abb. 4.5 (3)).

- Ohne Verwendung einer Referenzelektrode beeinflusst auch die Gegenelektrodenimpedanz  $Z_{CE}$  die Messungen (Abb. 4.5 (4)).



**Abb. 4.5:** Die TLM-Impedanz  $Z_{EIS,TLM}$  ist zu erweitern, wenn der Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt die WE-Halbzellenmessung beeinflusst (2), der Ladungstransport im Elektrolyt einen Anteil an der WE-Halbzellenmessung hat (3), oder eine Vollzellenmessung durchgeführt wird (4).

Im Allgemeinen muss die TLM-Impedanz  $Z_{EIS,TLM}$  wie folgt zur elektrochemischen Impedanz  $Z_{EIS}$  erweitert werden:

$$Z_{EIS} = Z_{EIS,TLM} + \underbrace{Z_G + Z_E + Z_{CE}}_{Z_X} \quad (4.24)$$

Die elektrochemisch-optische Übertragungsfunktion  $Z_{OIS(U)}$  ergibt sich dann aus dem Spannungsteileransatz zu:

$$Z_{OIS(U)} = Z_{OIS(U),TLM} \cdot \frac{Z_{EIS} - Z_X}{Z_{EIS}} \quad (4.25)$$

Da  $Z_{OIS(I)}$  und  $Z_{OIS(U)}$  in der Gl. (3.11) miteinander verknüpft sind, kann Gl. (4.25) entsprechend auf  $Z_{OIS(I)}$  angewandt werden.

Welche der Impedanzelemente  $Z_X$  in Gl. (4.24) zu berücksichtigen sind, ist vom Einzelfall einer Messung abhängig. Da die TLM-Impedanz  $Z_{EIS,TLM}$  gewöhnlich sehr komplex ist, sollten für eine eindeutige Parameterbestimmung möglichst wenige  $Z_X$  im Modell vorkommen. Aus diesem Grund sind die Impedanzen  $Z_{EIS}$  und  $Z_{OIS(U)}$  nach Möglichkeit von einigen Impedanzelementen  $Z_X$  zu befreien.

Ein Verfahren besteht darin, manche Impedanzelemente  $Z_X$  durch Verwendung einer Referenzelektrode abzutrennen (Messaufbau siehe Kapitel 3.4.2). In Gl. (4.24) können die entsprechenden Impedanzelemente dann zu null gesetzt werden. Ein anderes Verfahren besteht darin, Impedanzelemente in einem separaten Aufbau zu charakterisieren (siehe Kapitel 5.4.1). Die charakterisierten Impedanzelemente können dann im Modell fixiert werden, sodass keine zusätzlichen Freiheitsgrade entstehen. Ist ein Impedanzelement  $Z_X$  bekannt, besteht über die Beziehungen

$$Z_{EIS,T} = Z_{EIS} - Z_X \quad (4.26)$$

und

$$Z_{OIS(U),T} = Z_{OIS(U)} \cdot \frac{Z_{EIS} - Z_{EIS,T}}{Z_{EIS}} \quad (4.27)$$

die Möglichkeit, die EIS und OIS Messungen an der Vollzelle vor einer Parameteranpassung in die jeweiligen Teilimpedanzen  $Z_{EIS,T}$  bzw.  $Z_{OIS(U),T}$  zu transformieren.

## 4.4 Elektrochemisch-optische Parameteranpassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eine Methode entwickelt, mit der die OIS eines ESB simuliert werden kann. Neben den EIS Residuen können nun die OIS Residuen als Kriterien zur Modellevaluation genutzt werden. Dazu könnten das ESB und die Modellparameter manuell in Abhängigkeit der OIS Residuen angepasst werden.

Im Folgenden soll die Abwägung zwischen Modellparametern und Residuen aber automatisiert werden, indem die elektrische Parameteranpassung mit den OIS Residuen stabilisiert wird.

### Elektrochemisch-optisches Gütekriterium

Der Fehler  $S$  des elektrochemisch-optischen Gütekriteriums ergibt sich zunächst wie folgt:

$$S = S_{EIS} + S_{OIS} \quad (4.28)$$

Die Gütekriterien  $S_{EIS}$  und  $S_{OIS}$  sind so zu gewichten, dass der Fit Algorithmus nicht die EIS oder OIS Residuen bevorzugt minimiert. Ein erster Ausgleich wird durch Normierung der Gütekriterien  $S_{EIS}$  und  $S_{OIS}$  auf das Betragsmaximum der jeweiligen Impedanz erzielt:

$$Z_{Max} = \max \left( \left| Z(\omega_{f_{min}} \dots \omega_{f_{max}}) \right| \right) \quad (4.29)$$

Anhand von Simulationen wurde gezeigt (siehe Anhang A), dass die OIS für hohe Frequenzen im Gegensatz zur EIS gegen null tendiert. Ab einer bestimmten Frequenz ist die Energie des optischen Ausgangssignals nicht mehr ausreichend für die Berechnung der optischen Impedanz (Abb. 4.6).

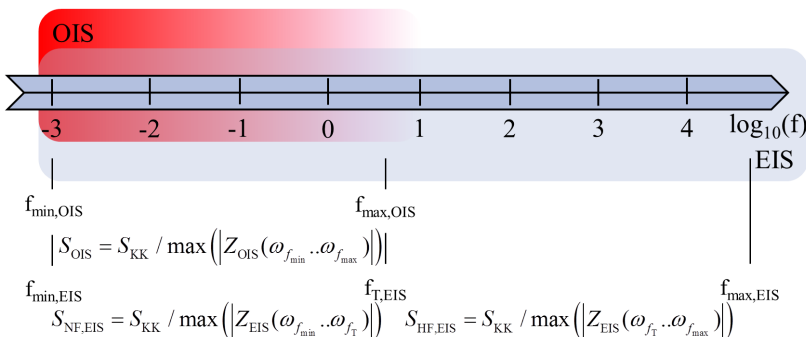


Abb. 4.6: Gütekriterium bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung

Folglich ist das OIS Gütekriterium  $S_{\text{OIS}}$  nur im niederfrequenten Bereich aktiv. Das EIS Gütekriterium  $S_{\text{EIS}}$ , umfasst dagegen den gesamten Frequenzbereich. Im hochfrequenten Bereich sind die EIS und somit deren Residuen betragsmäßig geringer, sodass der niederfrequente Bereich insgesamt deutlich stärker gewichtet ist. Dieser Effekt lässt sich reduzieren, indem man  $S_{\text{EIS}}$  in zwei Frequenzbereiche  $S_{\text{NF,EIS}}$  und  $S_{\text{HF,EIS}}$  aufteilt und jeweils auf das Betragsmaximum  $Z_{\text{Max}}$  normiert. Das Vorgehen und die Formeln sind in Abb. 4.6 gezeigt.

Die elektrochemisch-optische Parameteranpassung lässt sich weiter stabilisieren, wenn bei der Berechnung von  $S_{\text{EIS}}$  und  $S_{\text{OIS}}$  die EIS und OIS Residuen mit der jeweiligen Messdatenqualität gewichtet werden. Die Messdatenqualität soll sich aus den KK-Residuen  $\text{Res}_{\text{KK}}$  (siehe Kapitel 2.3.2.1) ergeben, sodass sich für das Gütekriterium  $S_{\text{KK}}$  ergibt:

$$S_{\text{KK}} = \sum_{i=1}^N \text{Res}(\omega_i)^2 \cdot (1 - \text{Res}_{\text{KK}}(\omega_i) \cdot w) \quad (4.30)$$

Die Konstante  $w$  ist ein Gewichtungsfaktor, mit dem der Einfluss der KK-Residuen auf das Gütemaß vorgegeben werden kann. Durch empirische Untersuchungen der Stabilität der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung wurde in dieser Arbeit ein  $w$  ermittelt, das sich aus dem Maximum der KK-Residuen wie folgt ergibt:  $w = 1/(\max(\text{Res}_{\text{KK}}(\omega)) \cdot 3)$ .

## 4.5 Zusammenfassung

In Kapitel 4 wurde das ESB mit einer Übertragungsfunktion zwischen den elektrischen Eingangssignalen (Strom, Spannung) und den optischen Ausgangssignalen (Reflexionsmessung, Transmissionsmessung) zu einem elektrochemisch-optischen Modell erweitert. Dieses Modell beinhaltet die TLM-Impedanz  $Z_{\text{TLM}}$ , die Impedanz einer Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt  $Z_{\text{G}}$ , die Elektrolytimpedanz  $Z_{\text{E}}$  und die Gegenelektrodenimpedanz  $Z_{\text{CE}}$ . Die TLM-Impedanz löst die Ladungstransportprozesse im elektronischen Pfad  $\chi_1$ , im ionischen Pfad  $\chi_2$  und im Aktivmaterial  $\zeta$  in Teilimpedanzen auf. Für alle Impedanzen können entsprechend einer physikalisch motivierten Modellvorstellung passende Ersatzschaltbildelemente ausgewählt werden. Die Modellstruktur ist somit allgemein gehalten, sodass sich das elektrochemisch-optische Modell auf diverse elektrochemische Systeme anpassen lässt.

Es wurde unter anderem durch die Simulation unterschiedlicher Modellstrukturen und Modellparameter gezeigt (siehe auch Anhang A), dass aus OIS Messungen wertvolle Zusatzinformationen über die Dynamik eines elektrochemischen System zu gewinnen sind. Für den Fall, dass  $Z_{\text{G}} = 0$  und  $Z_{\text{E}} = 0$  angenommen werden kann, gilt:

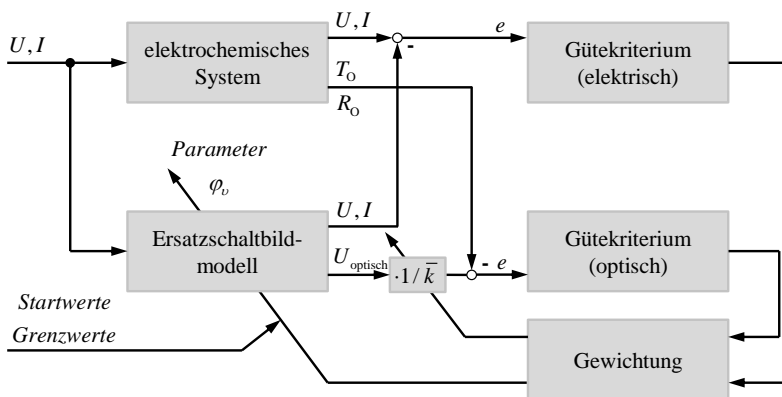
- Ladungstransportprozesse können eindeutig dem Aktivmaterial oder der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt zugeordnet werden. Dies ist möglich, da sich Ladungstransportprozesse im Aktivmaterial und Ladungstransportprozesse an der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt unterschiedlich auf die OIS Messungen auswirken.
- Ladungstransportprozesse können eindeutig dem elektronischen oder dem ionischen Pfad zugeordnet werden, sofern OIS Messungen auf Basis der Oberflächenreflexion durchge-

führt werden ( $Z_{\text{ROIS}(I)}$  oder  $Z_{\text{ROIS}(U)}$ ). Hieraus ergibt sich ein klarer Vorteil gegenüber EIS Messungen und gegenüber OIS Messungen auf Basis der Transmission ( $Z_{\text{TOIS}(I)}$ ). Diese erlauben die genannte Zuordnung nicht, da  $\chi_1$  und  $\chi_2$  in den entsprechenden elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen (Gln. (2.39) und (4.16)) nur als Summe vorkommen.

- Über die OIS Messung  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  (Transmission, Strom als Eingangssignal) kann die Impedanz der Ladungstransportprozesse im Aktivmaterial  $\zeta$  von den Impedanzen des elektronischen und ionischen Pfads ( $\chi_1$  und  $\chi_2$ ) befreit werden (siehe Gl. (4.16)).
- Die OIS Spektren sind sehr sensitiv zu manchen Elektrodenparametern, weshalb schon geringe Abweichungen vom wirklichen Parameterwert sehr hohe OIS Residuen verursachen können. Die deutliche Abhängigkeit zwischen bestimmten Parametern und den OIS Residuen, kann die elektrochemisch-optische Parameteranpassung stabilisieren.

Wenn das TLM um die Impedanzen  $Z_E$  oder  $Z_G$  erweitert wird, dann können auch diese einen erheblichen Einfluss auf die OIS Messungen haben.

Zur Verwertung der Zusatzinformationen wird die elektrochemisch-optische Kopplung bei der Modellbildung entsprechend Strukturbild in Abb. 4.7 angewandt.



**Abb. 4.7:** Strukturbild der Modellevaluation mit Hilfe der elektrochemisch-optischen Charakterisierung. Das elektrochemisch-optische Modell wird bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung über ein kombiniertes Gütekriterium mit den elektrochemisch-optischen Messdaten verglichen und somit die Werte der Modellparameter  $\varphi_v$  bestimmt.

# 5 Charakterisierung und Modellierung einer Redox-Polymerelektrode

Ziel dieses Kapitels ist, ein physikalisches Ersatzschaltbildmodell zu entwickeln, das für die Schaltdauer relevante Ladungstransportprozesse der zu untersuchenden elektrochromen Redox-Polymerelektrode enthält. Mit Hilfe dieses Modells sollen die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Redox-Polymerelektrode und der Schaltdauer verstanden werden. Die Charakterisierung soll auf Basis der in Kapitel 3 und 4 eingeführten elektrochemisch-optischen Methoden erfolgen. Von besonderem Interesse ist, welchen Nutzen die Mehrgrößenstrategie zur Entwicklung eines physikalischen Modells für den Fall der hier durchzuführenden Transmissionsmessungen bringt.

Im Rahmen einer Literaturrecherche wird die Redox-Polymerelektrode zunächst in den aktuellen Stand der Forschung und Charakterisierung von elektrochromen Elektroden eingeordnet (Kapitel 5.1). Anschließend wird das zur Charakterisierung der Redox-Polymerelektrode verwendete elektrochemische System vorgestellt und im Detail auf dessen Funktionsweise eingegangen (Kapitel 5.2). Das elektrochemische System wird dann mit EIS und OIS Messungen charakterisiert (Kapitel 5.3). Auf dieser Grundlage wird das Ersatzschaltbildmodell entwickelt und mit einer elektrochemisch und elektrochemisch-optischen Parameteranpassung evaluiert (Kapitel 5.4).

## 5.1 Stand der Technik

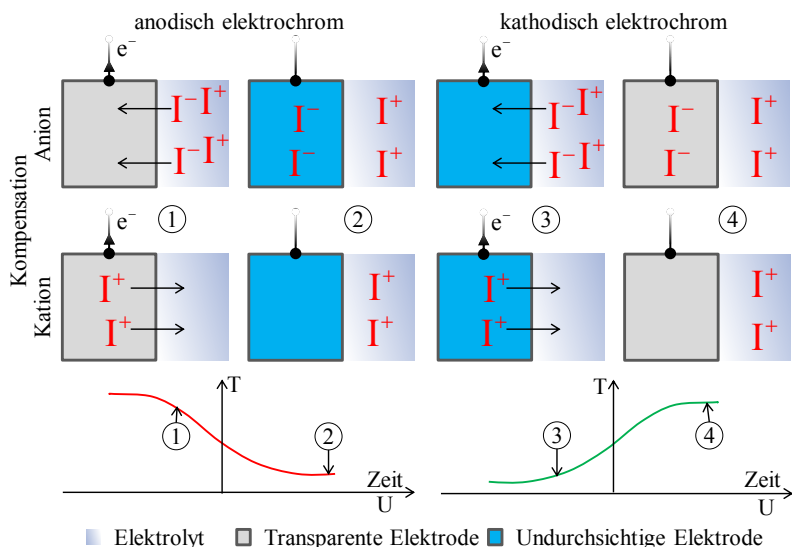
### 5.1.1 Elektrochromie

Elektrochrome Elektroden bestehen aus Materialien, die ihren Transmissionsgrad  $T_O^*$  in Abhängigkeit der elektrischen Spannung reversibel ändern. Eine Änderung von  $T_O^*$  führt zu einer Änderung der Reflexion  $R_O$  und Transmission  $T_O$  (siehe Kapitel 2.2.3).

Die Materialien lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Bei anodisch elektrochromen Materialien führt eine Elektronenabgabe (Oxidation) zu einer Transmissionsabnahme, während bei kathodisch elektrochromen Materialien eine Elektronenzunahme (Reduktion) zu einer Transmissionsabnahme führt (Abb. 5.1) [85].

Grundsätzlich kommt es an einer elektrochromen Elektrode nur zu einer Transmissionsänderung, wenn ein Elektrolyt mit geeigneten Ionen für die Ladungskompensation vorhanden ist. Die Ionen gehen bei einem Schaltvorgang Verbindungen mit dem Elektrodenmaterial ein und

beeinflussen gemeinsam mit der elektronischen Ladungsänderung den Absorptionsgrad. Zur Ladungskompensation werden entweder Anionen oder Kationen aus dem Elektrolyt in die Elektrode ein- bzw. ausgebaut, wobei es auch Materialien gibt, die mit beiden interagieren. Alle elektrochromen Eigenschaften können für anorganische oder organische Materialien zutreffen [12].



**Abb. 5.1:** Verschiedene Typen von elektrochromen Elektroden und deren Einteilung nach dem Ladungsträgeraustausch beim Entladen (1 bzw. 3 geladener Zustand, 2 bzw. 4 ungeladener Zustand)

## 5.1.2 Anorganische Materialien

Bei den anorganischen Materialien handelt es sich meistens um Metalloxide, die in Abhängigkeit ihres Oxidationszustandes eine Transmissionsänderung zeigen. Eine umfangreiche Übersicht über die Eigenschaften verschiedener Metalloxide ist in [86] zu finden. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das Wolframoxid. Dieses Metalloxid ist schon seit vielen Jahren für seine kathodisch elektrochromen Eigenschaften bekannt. Aufgrund seiner hohen Stabilität findet man es bereits in einigen Spezialausführungen im Bereich der Gebäudeverglasung. Für die flächendeckende Anwendung kommen Metalloxide bisher nicht in Frage. Grund dafür sind hohe Kosten (1500-2000 €/m<sup>2</sup>), verursacht durch das wertvolle Ausgangsmaterial (Wolfram) und den aufwändigen Herstellungsprozess der Schichten (Sputterverfahren).

Als weiteres anorganisches Material ist die unter dem Namen Preussisch-Blau bekannte Komplexverbindung des Eisens zu nennen. Das im Cyano-Komplex gebundene Eisenatom ist von mehreren Liganden umgeben. Die theoretischen Grundlagen solcher Metall-Ligandenkomplexe sind in [28] beschrieben. In Abhängigkeit der Oxidationsstufen des Eisens, ergeben sich unterschiedliche Elektronenkonfigurationen, durch die sich der Metallkomplex anodisch elektrochrom verhält [87, 88].



### 5.1.3 Organische Materialien

Organische Materialien mit elektrochromen Eigenschaften gehören zu der Gruppe der elektrisch leitfähigen Polymere, die vielfältige elektrochemische Eigenschaften haben können: In Abhängigkeit der chemischen Struktur kann sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit eingestellt werden. Die reversible Oxidation bzw. Reduktion von einzelnen Polymergruppen oder integrierten Redoxzentren ermöglicht eine Ladungsspeicherung. Dadurch ergeben sich eine Vielzahl möglicher Anwendungen in elektrochemischen Systemen, z.B. als Elektrolyt, Separator und Ladungsspeicher.

Die vielfältigen Entwicklungen bei der Erforschung elektrisch leitfähiger Polymere wurden von Inzelt et. al [89, 90] im Detail nachvollzogen und beschrieben. Demnach sind Polyanilin [91] und Polypyrrol [92] die am besten erforschten elektrisch leitfähigen Polymere mit elektrochromen Eigenschaften. Sie basieren auf mit  $\pi$  Bindungen verknüpften Polymeren [93] und können im Vergleich zu den anorganischen Materialien in der Regel günstiger hergestellt und in industriellen Anlagen einfacher auf ein Substrat zu Elektroden beschichtet werden. Eine Anwendung der elektrochromen Polymere findet man seit dem Jahr 2011 in der Boeing 787 als einstellbare Verdunkelung der Flugzeugfenster. Die Technologie wurde von der Firma Gentex entwickelt, wobei die dafür verwendeten elektrochromen Polymere in den Patenten [94, 95] beschrieben sind.

#### MEPE Redox-Polymer

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten elektrochromen Polymer sind Metallionen als Redoxzentren in einen organischen "bis(terpyridine)s Ligandenkomplex" [96–98] eingebunden. In [96, 97] wurden diese Art von Redox-Polymeren als "Organic-Metallic Hybrid-Polymer" bezeichnet, in [99, 100] als "Metallo-Supramolecular Polyelectrolyt". In der vorliegenden Arbeit wird die Abkürzung MEPE verwendet. Die MEPE gehören zu den Redox-Polymeren, die nach Vorotyntsev et. al [101] eine Untergruppe der leitfähigen Polymere bilden.

Die optischen Eigenschaften der Redox-Polymere sind an die Bandlücke zwischen dem höchsten vollständig besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) gekoppelt (Kapitel 2.2.3, Abb. 2.7) [28]. Die Bandlücke kann bei den MEPE durch die Auswahl von Ligand und Metallion mit Auswirkung auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften manipuliert werden [102].

Bei der Herstellung der MEPE wird die positive Ladung der Metallionen von der negativ geladenen Acetoxygruppe ( $\text{OAc}^-$ ) der Essigsäure als Anion kompensiert. Der MEPE ist in Ethanol lösbar und lässt sich mit einem Tauchbeschichtungsverfahren auf ein leitfähiges Substrat auftragen. Nach dem Trocknen ergibt sich der in Abb. 5.2 schematisch gezeigte Schichtaufbau einer MEPE Elektrode.

Die MEPE Elektroden sind in organischen Elektrolyten mit Lithiumsalz unlöslich und können daher in ein elektrochemisches System integriert werden [103]. Bei der Ladungsspeicherung wurde eine kathodische Elektrochromie beobachtet, die nach [104] ihren Ursprung in der Änderung der Ladungszahl des Metallions (Redoxreaktion) hat. Die Ladung des Metallions bestimmt nach der Ligandenfeldtheorie die Energiebandlücke für einen Metall-Liganden Ladungstransfer und wirkt sich somit auf den Absorptionsgrad (siehe Kapitel 2.2.3) aus. Exemplarisch sind die Farbeigenschaften einer entladenen und geladenen MEPE Elektrode mit Eisen (Fe) Metallionen in Abb. 5.3 gezeigt.

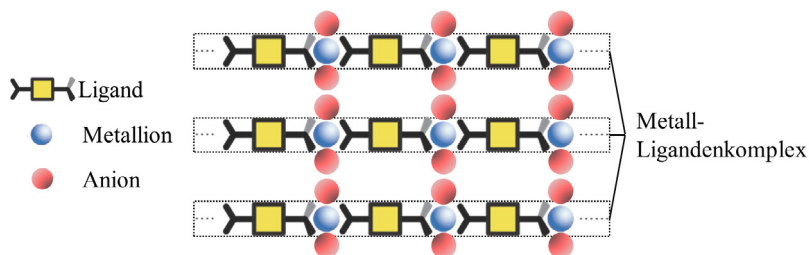


Abb. 5.2: Schematischer Schichtaufbau einer MEPE Elektrode

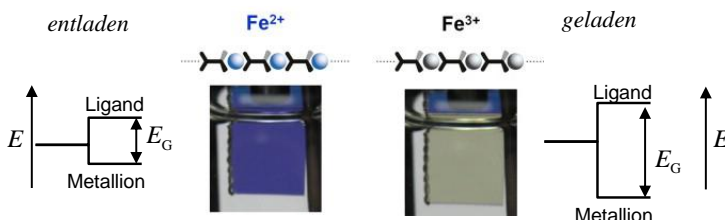


Abb. 5.3: Farbeigenschaften einer entladenen und geladenen MEPE Elektrode (modifiziert aus [103])

Im reduzierten Zustand ( $\text{Fe}^{2+}$ , entladen) hat die Elektrode eine dunkelblaue Farbe, im oxidierten Zustand ( $\text{Fe}^{3+}$ , geladen) verschwindet die Farbe und die Elektrode erscheint nahezu transparent. Ein  $\text{Fe}^{2+}$  Metallion hat nach der Atomorbitaltheorie ein Elektron mehr in der äußeren Schale als ein  $\text{Fe}^{3+}$  Metallion ( $d^6$  anstelle  $d^5$ ). Dadurch wird die Energiebandlücke  $E_G$  zwischen Metallion und Ligand kleiner, sodass in diesem Fall auch Photonen mit einer geringeren Energie  $E_{\text{ph}}$  absorbiert werden. Anders als im oxidierten Zustand liegt  $E_G$  im reduzierten Zustand bei einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich, sodass die Elektrode blau gefärbt erscheint.

Ein wichtiger Vergleichswert für elektrochrome Elektroden ist das Verhältnis zwischen geflossener Ladung und Transmissionsänderung, die sogenannte Einfärbefizienz. Im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts übertrifft die Einfärbefizienz von MEPE ( $525\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ ) zum Beispiel deutlich die von Wolframoxid ( $118\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ ) [103]. Zum Schalten der MEPE Elektroden ist demnach eine große Transmissionsänderung mit relativ wenig elektrischer Ladung möglich. Von Zhang et. al [105] wurde die spektrale Transmission von MEPE Elektroden bei deren Zyklierung in organischen Elektrolyten mit unterschiedlichen Lithiumsalzen (u.a.  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ) untersucht. Die Metallionen der MEPE waren im Ausgangszustand mit  $\text{OAc}^-$  Anionen kompensiert. Die spektrale Transmission nach einer Zyklierung war erheblich vom verwendeten Lithiumsalz abhängig.

Zwischen dem Ausgangszustand und dem Zustand nach der Zyklierung, sollte es zu einer Wechselwirkung mit dem Elektrolyt gekommen sein, bei der  $\text{OAc}^-$  Anionen und die Anionen der Lithiumsalze beteiligt waren. Für diese Formierung und den anschließend reversiblen Redoxprozess bei der Ladungsspeicherung wurden bis zum Beginn der Arbeit keine faradayschen Reaktionsgleichungen aufgestellt.

### 5.1.4 Charakterisierung der Ladungstransportprozesse

Damit Metallionen im Redoxprozess oxidiert bzw. reduziert werden, muss es zwischen den Polymerketten der MEPE Elektrode Ladungstransportprozesse geben. Die Ladungstransportprozesse müssen im Detail verstanden sein, damit die MEPE Elektrode gezielt für die Anwendung in einem elektrochromen Fenster (ECW) optimiert werden kann.

Für die untersuchte MEPE Elektrode lagen bei Beginn dieser Arbeit weder dynamische Messungen noch eine Modellvorstellung für den Ladungstransport vor. Der Stand der Technik wird daher anhand der Charakterisierung von Redox-Polymeren, der weiter übergeordneten Gruppe der leitfähigen Polymere und im Zusammenhang mit elektrochromen Elektroden beschrieben.

#### Messverfahren und Messdatenanalyse

Zur Charakterisierung sind entsprechende Messungen erforderlich (Kapitel 2.3.2). Als Messverfahren zur Charakterisierung der Ladungsspeicherung in leitfähigen Polymeren wird in der Literatur die Cyclovoltammetrie teilweise in Kombination mit Quarzkristall-Mikrowaagen angewandt [34].

Mit Cyclovoltammetrie Diagrammen kann qualitativ beurteilt werden, ob die faradayschen Reaktionen reversibel sind, und ob ein Ladungsdurchtritt an der Elektrode stattfindet. Die Anzahl der gemessenen Peaks gibt Aufschluss über die Anzahl der stattfindenden faradayschen Reaktionen, während die Breite der Peaks die Hemmung der Reaktion aufgrund der Ladungstransportprozesse beschreibt [21]. Werden die Messungen in Abhängigkeit verschiedener Elektrolyte und mit unterschiedlichen Ionenkonzentrationen durchgeführt, erhält man ein genaues Bild über die faradayschen Reaktionen.

Die Quarzkristall-Mikrowaage ermöglicht, beim Laden- und Entladen eine Gewichtsänderung der Elektrode aufgrund von ein- und ausgebauten Ionen zu messen. Somit kann die grundlegende Frage geklärt werden, ob der ionische Ladungstransport über die im Elektrolyt enthaltenen Anionen oder Kationen geschieht.

Beide Methoden eignen sich nicht zur einzelnen Modellierung der Ladungstransportprozesse. Dafür sind dynamische Messungen (Kapitel 3.1.4) wie die EIS oder OIS notwendig. EIS Messungen an leitfähigen Polymeren haben sich bewährt und sind zahlreich in die Literatur eingegangen. Veröffentlichungen, denen zur Messdatenanalyse auch eine Modellvorstellung zugrunde lag, werden im nächsten Abschnitt genannt. Hingegen sind OIS Messungen an elektrochromen Elektroden seltener zu finden [62, 106–110]. Weiter wurden elektrochrome Polymerelektroden bisher ausschließlich von den Gruppen Hutton et. al [62] und Amemiya et. al [106] mit Hilfe der OIS Messungen analysiert.

#### Modellvorstellung

Die Ladungstransportprozesse in leitfähigen Polymeren wurden bereits in der Literatur untersucht, und es wurden für diese passende Ersatzschaltbildmodelle entwickelt [106, 108, 111–124]. Die Ersatzschaltbildmodelle lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Entweder werden die Ladungstransportprozesse in der Elektrode mit einer Serienschaltung diskreter ESB Elemente beschrieben (serielles Modell [106, 108, 111–119]), oder in ein Kettenleitermodell (TLM) [120–124] integriert [125]. Im Unterschied zu den seriellen Modellen bildet ein TLM

die Ladungstransportprozesse realistischer nach, da der elektronische und ionische Ladungstransport sowie der Redoxprozess in den jeweiligen Impedanzelementen einzeln berücksichtigt werden.

Die bisher in einem TLM verwendeten Ersatzschaltbildelemente für die Impedanz des elektronischen Pfads  $X_1$ , die Impedanz des ionischen Pfads  $X_2$  und die Aktivmaterialimpedanz  $Z_P$  sind in Abb. 5.4 gezeigt.

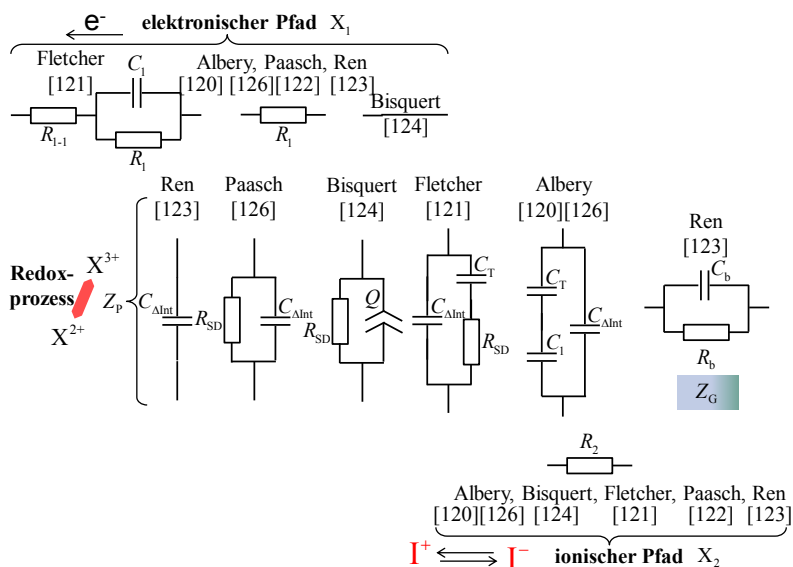


Abb. 5.4: Modellierung der Ladungsspeicherung in elektrisch leitfähigen Polymeren, unter Berücksichtigung des elektronischen und ionischen Ladungstransports sowie dem Redoxprozess

Mit EIS Untersuchungen wurde in [122–124, 126] gezeigt, dass ein elektronischer und ein ionischer Pfad im Modell vorkommen müssen, da beide Pfade relevante Verlustanteile bei der Ladungsspeicherung bewirken können. Zur Modellierung von Redox-Polymeren haben allerdings ausschließlich Albery und Mount [126] das TLM angewandt. Den elektronischen und ionischen Pfad modellierten Albery und Mount, wie Paasch et. al [122] und Ren et. al [123], indem sie aus den jeweilig spezifischen Leitfähigkeiten des Redox-Polymer die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  der Elektrode berechneten. Nach den theoretischen Herleitungen der Gruppe Andrieux et. al [127] und von Laviron [128] ist der elektronische Pfad nicht mit  $R_1$  modellierbar, da der elektronische Ladungstransport im Redox-Polymer auf einem Hoppingmechanismus basieren müsste. Nach dieser Vorstellung kommt es zwischen den Metallionen erst zu einer Elektronenbewegung, wenn der Spannungsabfall über den Polymer gefüllten Zwischenräumen groß genug wird. Zur Modellierung des Hoppingmechanismus hat Fletcher [121] ein Ersatzschaltbildmodell entwickelt, das im elektronischen Pfad ein RC Glied ( $R_1, C_1$ ) vorsieht. In der Veröffentlichung von Bisquert et. al [124] wurde hingegen der elektronische Pfad vernachlässigt. Dies steht allerdings im Widerspruch zu zahlreichen Untersuchungen mit seriellen Modellen [115, 129]. In der Regel vernachlässigen diese den elektronischen Pfad und bevor-

zugen den ionischen Pfad. Der ionische Pfad wird in der Literatur allgemein als elektrischer Widerstand  $R_2$  modelliert. Die treibende Kraft für den ionischen Ladungstransport ist der beim Laden und Entladen entstehende Ionenkonzentrationsgradient zwischen der Elektrodenoberfläche und den tiefer gelegenen Schichten. Die resultierende Ionendiffusion wird mit der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben [130].

Weitere Differenzen bestehen bei der Modellierung des Transports von Ionen aus dem Elektrolyt in die Elektrode. Während in seriellen Modellen von einem homogenisierten Ladungstransfer ausgegangen wird, der zumeist mit einem Widerstand ( $R_b$ ) oder ein RC Glied ( $R_b, C_b$ ) modelliert wurde, kam ausschließlich im TLM von Ren et. al [123] ein separates Element für die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt vor.

Auch bei der Modellierung des Redoxprozesses gibt es Differenzen. In [123] wurde der Redoxprozess als einfache Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  modelliert. Paasch et. al [122] und Bisquert et. al [124] erkannten neben der Ladungsspeicherung auch einen Ladungsdurchtritt (Widerstand  $R_{SD}$ ), während von Fletcher [121] und Albery et. al [126] zusätzliche Kapazitäten ( $C_T, C_I$ ) im Modell verwendet werden. In Übereinstimmung mit den seriellen Modellen in [117] und [118], beschreibt  $C_T$  einen sogenannten Trapping-Prozess. Die Redoxreaktion zwischen Polymerstruktur und Ionen würde demnach erst angestoßen, sofern eine ausreichende lokale Ionenkonzentration vorhanden ist. Der Trapping-Prozess könnte nach Bisquert [117] den Redoxprozess entscheidend hemmen.

Die Unterschiede zwischen den ESB in der Literatur hängen mit den variablen elektrochemischen Eigenschaften der leitfähigen Polymere zusammen. Allerdings gibt es auch Studien, in denen nahezu gleiche Elektroden mit deutlich unterschiedlichen Modellvorstellungen parametrisiert werden (zum Beispiel [106] und [123]). Die Ursache dafür könnten Mehrdeutigkeiten bei Modellbildung und Parameteranpassung sein.

Ausschließlich die Gruppen Agrisuelas et. al [109, 110] und Garcia-Belmonte et. al [119] haben jeweils zur Reduktion der Mehrdeutigkeit, ein elektrochemisch-optisches Modell entwickelt. Diese Modelle wurden allerdings nicht für Polymere, sondern für eine Preußisch Blau Elektrode [110] und eine Wolframoxid Elektrode [119] entwickelt. Garcia-Belmonte et. al [119] konnten dabei die OIS Messung zur Parametrierung eines seriellen Modells nutzen. Die Gruppe vernachlässigte allerdings die elektronischen und ionischen Strompfade, sodass es bei der Parameteranpassung zu einem Verwischen der Leitungspfade mit dem Redoxprozess kommen konnte. Deshalb ist es problematisch, dem Ersatzschaltbildmodell eine physikalische Bedeutung zu unterstellen.

## 5.2 Elektrochemisches System

Die MEPE Elektrode (Kapitel 5.2.1) wird als Arbeitselektrode (WE) in der Testzelle für Transmissionsmessungen (Kapitel 3.4.1) untersucht. Die optischen Eigenschaften der Elektrode  $O_{E\lambda}$  werden dabei durch Messung der Transmission  $T_O$  charakterisiert.

Voraussetzung für die elektrochemisch-optische Charakterisierung ist ein funktionierendes elektrochemisches System, bei dem das Elektrodenpotential der Gegenelektrode (CE) und

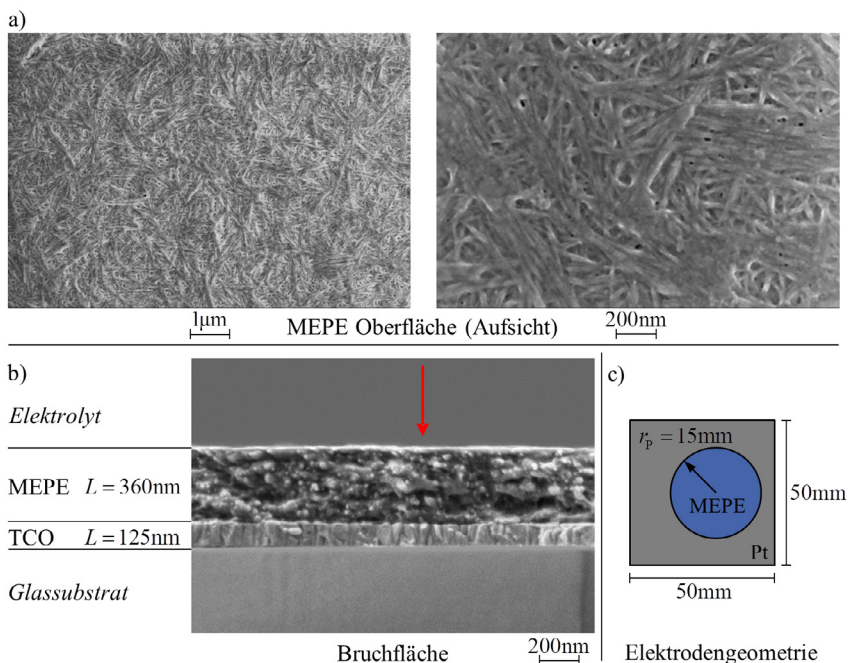
deren Nennkapazität mit der WE abgestimmt sind. Daher wird als CE eine Titanvanadiumoxid ( $\text{TiVO}_x$ ) Elektrode (Kapitel 5.2.2) verwendet. Die Funktionsweise des im Zuge der elektrochemisch-optischen Charakterisierung entwickelten elektrochromen Fensters (ECW) ist in Kapitel 5.2.3 beschrieben.

Als Flüssigelektrolyt wird einmolar in EC:EMC (1:1) gelöstes Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) eingesetzt.

### 5.2.1 MEPE Arbeitselektrode

Die folgenden Untersuchungen wurden an MEPE Elektroden des Lehrstuhls für Chemische Technologie der Materialsynthese (LCTM) der Universität Würzburg [103] durchgeführt. Das Redox-Polymer besteht aus dem Ligand 4',4''''-(1,4-phenylene)bis(2,2':6',2''-terpyridine) (tpy-ph-tpy) und Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) Metallionen, die von  $\text{OAc}^-$  Anionen neutralisiert werden. Als Substrat wurde ein Glas der Firma Pilkington (NSG-TEC<sup>TM</sup>) verwendet, dessen transparent leitfähige Stromableiter (TCO) Beschichtung einen Flächenwiderstand von  $\text{ASR}_{\text{TCO}} = 15\Omega$  bei einem Transmissionsgrad  $T_O^* > 85\%$  (nach ISO 9050:2003) aufweist.

In Abb. 5.5a und b sind REM-Aufnahmen der Oberfläche und einer Bruchfläche der MEPE Elektrode gezeigt.



**Abb. 5.5:** REM-Aufnahmen der MEPE Elektrode a) Oberfläche. b) Bruchfläche. c) Elektrodengeometrie

An der Bruchfläche sind der auf dem Glassubstrat aufgetragene TCO (Dicke 125nm) sowie die darauf beschichtete MEPE Elektrode (Dicke 360nm) erkennbar. Die Oberfläche der MEPE Elektrode hat keine Poren, weist eine faserartige Struktur mit einer offenbar geringen Rauheit auf und bedeckt die TCO Schicht vollständig.

Die Elektrodengeometrie für den Einbau in die Testzelle für Transmissionsmessungen ist in Abb. 5.5c gezeigt. Der Radius der Elektrodenfläche beträgt 15mm.

## 5.2.2 Titanvanadiumoxid Gegenelektrode

Die verwendeten Titanvanadiumoxid ( $\text{TiVO}_x$ ) Elektroden wurden von der Firma EControl-Glas bezogen. Auch für die  $\text{TiVO}_x$  Elektrode wurde als Substrat Glas mit einer TCO Beschichtung verwendet. Die Elektrodengeometrie wurde äquivalent zur Arbeitselektrode ausgeführt (Abb. 5.5c).

Die Funktionsweise der Ladungsspeicherung in  $\text{TiVO}_x$  wird an dieser Stelle zusammenfassend erklärt:

Nach einer SEI (Solid Electrolyte Interphase) Bildung können in das Wirtsgitter des Übergangsmetalloxid  $\text{TiVO}_x$ , reversibel Lithium-Ionen ( $\text{Li}^+$ ) interkalieren, sodass Ladung in einer Größenordnung von  $Q = 20\text{mC}/\text{cm}^2$  gespeichert werden kann [131]. Die Interkalation der  $\text{Li}^+$  beginnt bei einem Potential  $\phi_{\text{TiVO}_x} < 3.8\text{V}$  [85] und kann bis  $\phi_{\text{TiVO}_x} > 2.0\text{V}$  [131] als reversibel angenommen werden. Für ein vollständiges Entladen von  $\text{TiVO}_x$ , ist ein Elektrodenpotential  $\phi_{\text{TiVO}_x} > 4.1\text{V}$  erforderlich.

Der Transmissionsgrad  $T_O^*$  der  $\text{TiVO}_x$  Elektrode liegt im Spektralbereich des sichtbaren Lichts bei  $T_O^* > 70\%$ . Im spektralen Sensitivitätsbereich des Messplatzes beträgt die Transmissionsänderung  $\Delta T_O$  während eines Vollzyklus weniger als 10% [85].

## 5.2.3 Funktionsweise

Für das Verständnis der Funktionsweise des ECW ist die Formierung von besonderer Bedeutung. Erst nach dieser Phase kann das ECW in einen stabilen Zustand übergehen, sodass die Voraussetzungen für dynamische Messungen wie z.B. Zeitinvarianz erfüllt sind.

### Messprogramm

Das ECW durchlief zunächst 10 Zyklen mit  $I_C = 2\text{C}$ . Eine Lade- und Entladephase wurde nach spätestens 3h oder nach dem Erreichen eines Spannungslimits abgebrochen. Anschließend wurde eine CV Messung eingestellt. Die Spannungslimits der Zyklen wurden so gewählt, dass die Transmissionsänderung  $\Delta T_O$  vollständig abgeschlossen war. Als sinnvolle Spannungslimits haben sich  $U_{\min} = 0.8\text{V}$  und  $U_{\max} = 2.0\text{V}$  etabliert. Nach der Zyklisierung wurde über 4h eine CV Messung bei  $U = 1.8\text{V}$  ausgeführt und abschließend der Selbstentladungsstrom  $I_{SD}$  bestimmt.

Neben Strom und Spannung wurden am ECW die Einzelektrodenpotentiale, die Transmission  $T_O$  und der Photodiodenstrom  $I_S$  gemessen.

## Formierung

In Abb. 5.6 sind die Potentiale der MEPE Elektrode ( $\phi_{\text{MEPE}}$ ) und der  $\text{TiVO}_x$  Elektrode ( $\phi_{\text{TiVO}_x}$ ) über der Zeit aufgetragen.

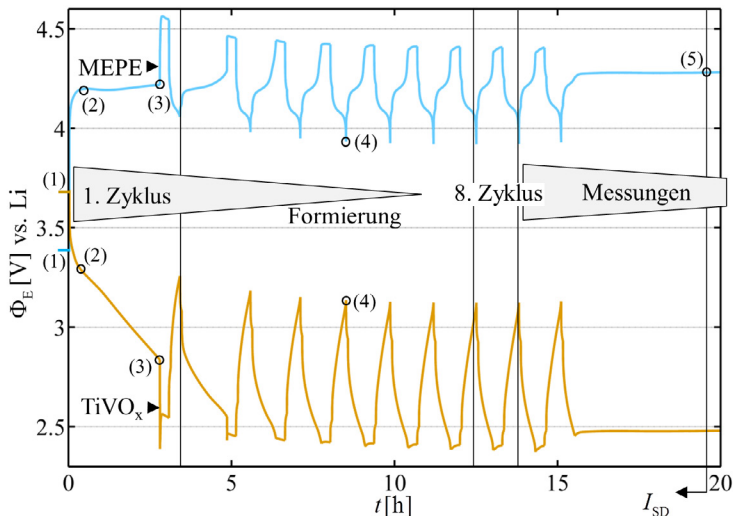


Abb. 5.6: Potentialverläufe  $\phi_{\text{MEPE}}$  und  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  bei der Formierung des ECW mit 2C

Die Messungen zeigen, dass zu Beginn (1) das Elektrodenpotential  $\phi_{\text{MEPE}}$  unterhalb von  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  liegt, sodass sich eine negative Zellspannung  $U$  ergibt. Gleich nach dem Einschalten des Ladestromes steigt  $\phi_{\text{MEPE}}$  über das Standardpotential der Redoxreaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  nach  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\phi_{\text{Fe}} = 3.81\text{V}$ ) an. Dagegen sinkt  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  zunächst deutlich ab. Anschließend (2) erreicht  $\phi_{\text{MEPE}}$  ein Plateau, während  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  weiter abnimmt. Nachdem die Ladephase länger als 3h andauert (3), wird eine CV Phase mit  $U_{\text{max}} = 2.0\text{V}$  eingestellt. Dadurch überschreitet  $\phi_{\text{MEPE}}$  für kurze Zeit die Stabilitätsgrenze des Elektrolyten (4.5V gegen Lithium). Ab dem zweiten Zyklus bleibt  $\phi_{\text{MEPE}}$  unterhalb der Stabilitätsgrenze und die CC-Phasen werden bis zum vierten Zyklus (4) kürzer. Danach treten keine weiteren Änderungen der CC Phasen auf und die Potentialverläufe bleiben konstant: Das Potential  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  variiert zwischen 2.4V und 3.2V, das Potential  $\phi_{\text{MEPE}}$  zwischen 3.9V und 4.4V.

Das Plateau von  $\phi_{\text{MEPE}}$  und die anfänglichen Drifts der Potentialverläufe lässt auf Formierungsreaktionen an der MEPE Elektrode schließen, die nach den ersten vier Zyklen abgeschlossen waren. Anschließend laufen nur noch reversible Elektrodenreaktionen ab, denn die Potentialverläufe bleiben stabil. Nach der Herstellung der MEPE Elektrode ist die positive Ladung der  $\text{Fe}^{2+}$  Ionen zunächst von  $\text{OAc}^-$  Anionen kompensiert. Eine reversible Reaktion mit dem  $\text{LiClO}_4$  Elektrolyten erscheint nur unter der Voraussetzung möglich, dass  $\text{ClO}_4^-$  Anionen zur Ladungskompensation beitragen. Ein  $\text{ClO}_4^-$  Einbau ist nur reversibel möglich, wenn (i) genügend  $\text{ClO}_4^-$  Anionen aus einer Konzentrationsänderung des Elektrolytsalzes bereitgestellt werden und (ii) während der Formierung irreversibel in der MEPE Elektrode gebundene Ladung auch in der  $\text{TiVO}_x$  Elektrode gespeichert werden kann.



Vergleicht man die in den Elektroden gespeicherte Ladungsmenge  $C_N$  mit dem Ladungsäquivalent der zwischen den Elektrodenflächen im Elektrolyt enthaltenen Salzmenge  $C_{\text{LiClO}_4}$ ,

$$r_Q = \frac{C_N}{C_{\text{LiClO}_4}} \approx 8\% \quad (5.1)$$

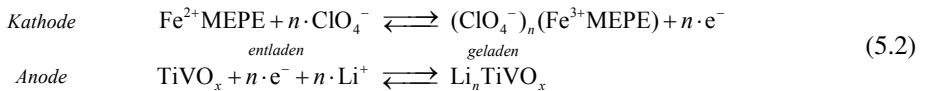
ergibt sich ein relativ kleiner Faktor  $r_Q$ . Demnach ist Voraussetzung (i) erfüllt, da der Elektrolyt deutlich mehr  $\text{ClO}_4^-$  Anionen bereitstellt, als in der MEPE Elektrode zur Ladungskompensation benötigt.

Während der ersten Phase sinkt  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  durch den Einbau von  $\text{Li}^+$  in die  $\text{TiVO}_x$  Elektrode. Das Elektrodenpotential  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  bleibt dabei im zulässigen Bereich. Die  $\text{TiVO}_x$  Elektrode hat entweder eine ausreichende  $\text{Li}^+$  Kapazität, oder kompensiert die Ladungsmenge durch SEI Bildung; Voraussetzung (ii) ist ebenfalls erfüllt.

Schlussfolgernd ergibt sich, dass  $\text{OAc}^-$  Anionen während der Formierung abgebaut und durch  $\text{ClO}_4^-$  Anionen aus dem Elektrolyt ersetzt werden. Diese Wechselwirkung zwischen  $\text{OAc}^-$  und den Anionen im Elektrolyt bestätigen auch die Beobachtungen von Zhang et. al [105]. Für eine vergleichbare MEPE Elektrode fand dieser eine Abhängigkeit zwischen den Anionen im Elektrolyt und der spektralen Transmission nach der Formierung, die ebenfalls auf eine Änderung der Materialzusammensetzung hinweist.

### Elektrodenreaktionen

Nach Abschluss der Formierung funktioniert das ECW dann wie folgt: Beim Ladevorgang wandern Elektronen von der Kathode zur Anode. An der Kathode werden ausgebaute Elektroden durch  $\text{ClO}_4^-$  Anionen aus dem Elektrolyt kompensiert. Dabei wird die Ladungsneutralität an der Anode durch  $\text{Li}^+$  aus dem Elektrolyt gewährleistet, die in das  $\text{TiVO}_x$  interkalieren. Folgende faradayschen Reaktionen an Kathode und Anode laufen beim Redoxprozess ab:



Die Funktionsweise dieses ECW unterscheidet sich somit von gewöhnlichen Sekundärbatterien, da nicht nur ein Ladungsträger zwischen den Elektroden hin- und her wandert, sondern beidseitig unterschiedliche Ladungsträger mit dem Elektrolyt ausgetauscht werden. Die Ladungsspeicherung ist demnach mit einer Konzentrationsänderung des Elektrolytsalzes gekoppelt.

### Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften des ECW wurden mit dem Spektrometer über den spektralen Strahlungsfluss  $I_{S\lambda}$  bei den Zellspannungen  $U = 0.8\text{V}$  und  $U = 2.0\text{V}$  nach Abschluss der Formierung gemessen.

In Abb. 5.7 ist  $I_{S\lambda}$  im ungeladenen und geladenen Zustand des ECW gezeigt. Des weiteren ist die LED Abstrahlcharakteristik gezeigt (Leermessung), weshalb die spektrale Transmission  $T_{O\lambda}$  des ECW diskutiert werden kann.

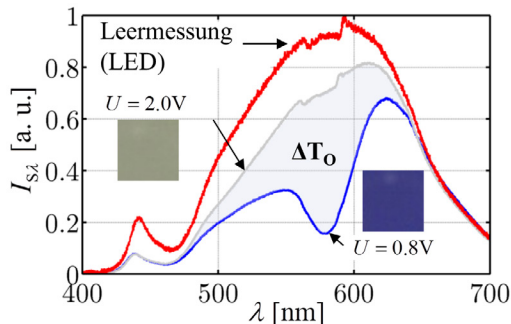


Abb. 5.7: Spektraler Strahlungsfluss  $I_{S\lambda}$  durch das ECW bei den Zellspannungen  $U = 0.8V$  und  $U = 2.0V$  sowie LED Abstrahlcharakteristik

Die Leermessung von  $I_{S\lambda}$  liegt im Wellenlängenbereich  $\lambda = 400...630nm$  deutlich über der Messung mit ECW. Die ECW Komponenten  $TiVO_x$  Elektrode, Stromableiter und Glassubstrat sind nicht ideal transparent und reduzieren  $T_{O\lambda}$  auch wenn die MEPE Elektrode auf transparent geschaltet ist. Die einzelnen Anteile der Komponenten sind für die folgenden Untersuchungen nicht relevant. Bei diesen ist vielmehr die Transmissionsänderung  $\Delta T_{O\lambda}$  von Interesse, die zwischen dem geladenen und ungeladenen Zustand im Wellenlängenbereich  $\lambda = 500...620nm$  sichtbar ist. Der Bereich  $\lambda = 570...590nm$  markiert deren Maximum ( $\Delta T_{O\lambda} \approx 80\%$ ).

Die spektrale Transmissionsänderung  $\Delta T_{O\lambda}$  liegt im Sensitivitätsbereich des elektrochemisch-optischen Messplatzes (siehe Abb. 3.4) und wirkt sich auf den Photodiodenstrom  $I_S$  aus. Im Folgenden wird die normierte Transmission  $T_{O,norm}$  als Messgröße für die Transmissionsänderung  $\Delta T_O$  verwendet. Dazu wird  $I_S$  auf den Photodiodenstrom  $I_{S,max}$  bei maximaler Transmission  $T_{O,max}$  normiert.

### Transmission und Ladung

In Abb. 5.8 sind die normierte Transmission  $T_{O,norm}$  und die Ladung  $Q$  eines Standardzyklus (hier 5. Zyklus, nach Abschluss der Formierung) gezeigt. Die normierte Transmission  $T_{O,norm}$  ist über der Zellspannung  $U$  aufgetragen (Abb. 5.8a), die Ladung  $Q$  über den Einzelelektrodenpotentialen (Abb. 5.8b und c).

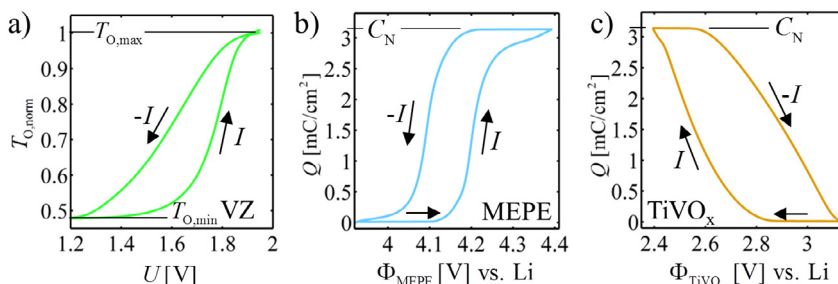


Abb. 5.8: Standardzyklus a) Normierte Transmission  $T_{O,norm}$  über der Zellspannung  $U$ . b) Ladungsmenge  $Q$  über dem Potential der MEPE Elektrode  $\Phi_{MEPE}$ . c) Ladungsmenge  $Q$  über dem Potential der  $TiVO_x$  Elektrode  $\Phi_{TiVO_x}$

Sichtbar ist, dass die MEPE Elektrode bei der Zellspannung  $U_{\max} = 2.0\text{V}$  ihre maximale Transmission  $T_{O,\max}$  aufweist, die minimale Transmission  $T_{O,\min}$  bei  $U_{\min} = 0.8\text{V}$  (Abb. 5.8a). Das Potential der MEPE Elektrode  $\phi_{\text{MEPE}}$  variiert während des Schaltens zwischen  $4.4\text{V}$  und  $4.0\text{V}$  (Abb. 5.8b), während sich das Potential der  $\text{TiVO}_x$  Elektrode  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  im Bereich zwischen  $3.2\text{V}$  und  $2.4\text{V}$  bewegt (Abb. 5.8c). Die Steigungen der beiden Kennlinien verlaufen in der Nähe von  $U_{\min}$  und  $U_{\max}$  relativ flach. Dazwischen lässt sich ein sehr steiler Verlauf erkennen. Die Nennkapazität des ECW beträgt  $C_N = 3.14\text{mC}$ .

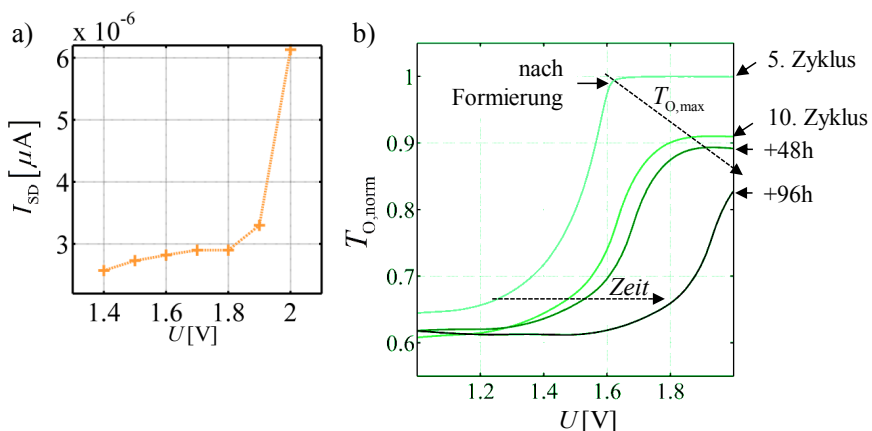
Die entnommene Ladungsmenge stimmt mit der gespeicherten Ladungsmenge überein, so dass die Ladungsspeicherung reversibel ist. Der Potentialbereich der  $\text{TiVO}_x$  Elektrode deckt im Standardzyklus nur ca. 30% eines vollständigen  $\text{TiVO}_x$  Zyklus ab. Das  $\Delta T_O$  der  $\text{TiVO}_x$  Elektrode liegt demnach deutlich unter den für einen Vollzyklus angegebenen 10% und ist im Verhältnis zur MEPE Transmissionsänderung zu vernachlässigen.

### Selbstentladung und Degradation

Zum Ende der Zyklierung (Abb. 5.6 (5)) wurde bei  $U = 1.8\text{V}$  aus den Messdaten der Selbstentladungsstrom  $I_{\text{SD}} = 3.5\mu\text{A}$  abgelesen. Im Vergleich zur Nennkapazität ( $C_N = 3.14\text{mC}$ ) ist  $I_{\text{SD}}$  relativ hoch. Das ECW entlädt sich ohne äußere Stromquelle bereits nach ca. 60 min vollständig.

Die Gründe der Selbstentladung sind bisher weitgehend unklar. Zur Untersuchung der Ursache wurde  $I_{\text{SD}}$  nach Abschluss der obigen Messung in Abhängigkeit der Zellspannung  $U$  bestimmt. Dazu wurde  $U$  von  $1.4\text{V}$  auf  $2.0\text{V}$  schrittweise erhöht und jeweils nach 3h CV der Strom  $I_{\text{SD}}$  abgelesen. Danach wurde das Messprogramm für die EIS und OIS Messungen durchlaufen (Kapitel 5.3) und nach weiteren 48h bzw. 96h der Transmissionsverlauf während der Ladung gemessen.

In Abb. 5.9a ist die Abhängigkeit zwischen  $U$  und  $I_{\text{SD}}$  für eine typische MEPE Elektrode dargestellt.



**Abb. 5.9:** a) Selbstentladestrom  $I_{\text{SD}}$  in Abhängigkeit der Zellspannung  $U$ . b) Typische Transmissionsverläufe beim Laden mit  $I_C = C/3$  (nach der Formierung, im 10. Zyklus sowie 48h bzw. 96h nach dem 10. Zyklus)

Der Selbstentladestrom  $I_{SD}$  nimmt mit der Zellspannung  $U$  zu, wobei die stärkste Zunahme zwischen 1.8V und 2.0V auftritt.

Aus Abb. 5.8a und b wird ersichtlich, dass  $\phi_{MEPE}$  ab einer Zellspannung  $U = 1.8V$  auf ein Potential  $\phi_{MEPE} > 4.3V$  ansteigt. Zwischen  $\phi_{Li} = 4.2V$  und  $\phi_{Li} = 4.6V$  befindet man sich nach [18] an der Grenze zum Stabilitätsbereich des  $LiClO_4$  Elektrolyten. Nicht auszuschließen ist, dass bei  $\phi_{MEPE} > 4.3V$  Nebenreaktionen aktiviert werden, die durch  $I_{SD}$  sichtbar sind. Diese Nebenreaktionen könnten die in Abb. 5.9b gezeigte Degradation des ECW auslösen. Die Degradation lässt sich zwischen dem Abschluss der Formierung (5. Zyklus) und dem 10. Zyklus an der deutlichen Abnahme der Transmissionsänderung  $\Delta T_O^*$  erkennen (Abb. 5.8b). Weiter ist auffällig, dass  $T_{O,max}$  erst bei höheren Zellspannungen erreicht wird. Während der darauf folgenden Phase verlangsamt sich die Degradation für eine Dauer von mindestens 48h. In den nächsten 48h macht sich wieder eine deutlichere Zunahme der zum vollständigen Schalten notwendigen Zellspannung  $U$  bemerkbar.

Das ECW verhält sich nach der Zyklisierung über einem Zeitraum von etwa 48h weitgehend stabil. Die zum Schalten notwendige Zellspannung  $U$  steigt während dieser Phase nur langsam an, dennoch wird die Stabilitätsgrenze des Elektrolyten immer weiter überschritten. Nach spätestens 72h kann davon ausgegangen werden, dass diese Stabilitätsgrenze soweit überschritten ist, dass die Degradation rasant zunimmt.

### 5.3 Dynamische Charakterisierung mit elektrochemisch-optischen Impedanzmessungen

Eine vollständige Charakterisierung benötigt mehrere Arbeitspunkte (AP) innerhalb des Standardzyklus (Abb. 5.8), diese möglichst bei unterschiedlichen Temperaturen angefahren werden. Die Dauer einer Charakterisierung ist allerdings durch die schnell fortschreitende Degradation auf maximal 72h begrenzt (Kapitel 5.2.3). Deshalb wird nur in zwei Arbeitspunkten  $U_{AP1} = 1.805V$  und  $U_{AP2} = 1.890V$  bei den Temperaturen  $T_1 = 22.5^\circ C$  und  $T_2 = 15^\circ C$  gemessen.

#### Messprogramm

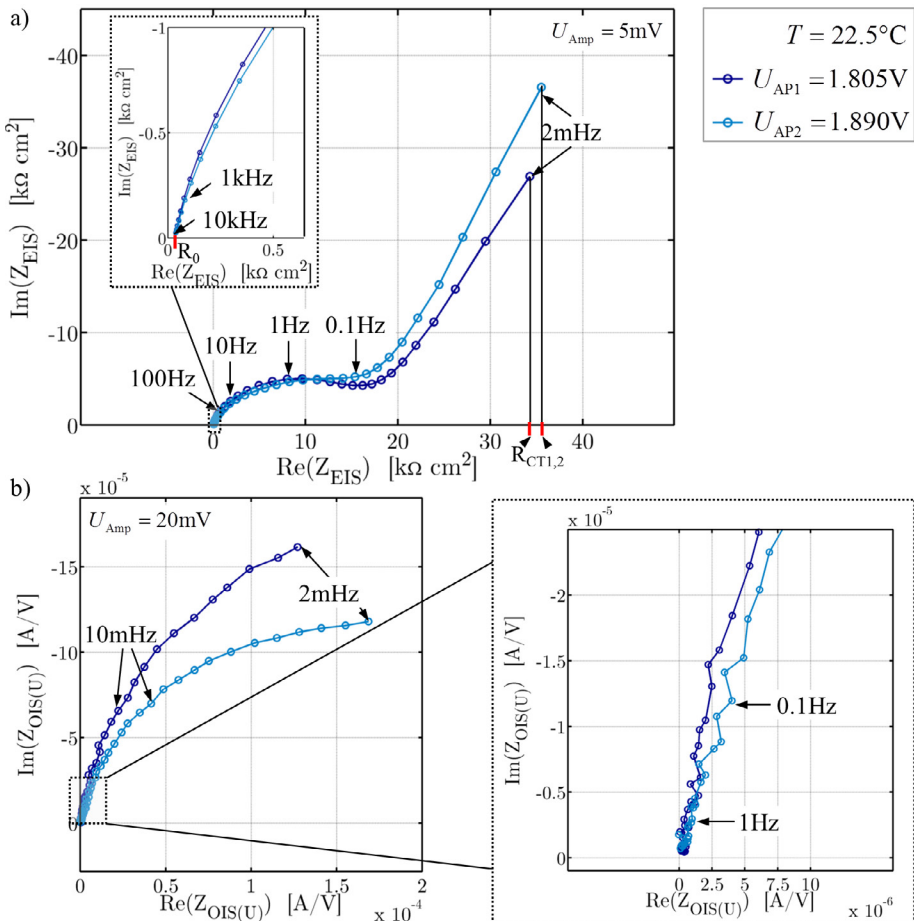
Vor jeder Impedanzmessung wurde eine Relaxationsphase (CV) von 40min abgewartet, damit im AP ein nahezu stationärer Zustand erreicht ist. Aufgrund der verhältnismäßig großen Selbstentladung erfolgte die Anregung potentiostatisch. Als Anregungsamplitude wurden bei den EIS Messungen  $U_{Amp} = 5mV$  eingestellt und bei den OIS Messungen  $U_{Amp} = 20mV$ . Bei den EIS Messungen wurden im Frequenzbereich von 20kHz bis 1mHz fünf Impedanzwerte pro Frequenzdekade aufgenommen. Die OIS Messungen wurden im Frequenzbereich von 100Hz bis 2mHz mit 20 Impedanzwerten pro Frequenzdekade durchgeführt.

Eine dynamische Charakterisierung mit EIS und OIS Messungen dauerte in einem AP ca. 8h.

### Elektrochemisch-optische Impedanzmessungen

Abb. 5.10 zeigt die EIS und OIS Messungen in AP1 und AP2 bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$ . Die EIS Spektren (Abb. 5.10a) nähern sich für hohe Frequenzen größer als 100Hz der reellen Achse, wobei das Realteilminimum erreicht wird. Bei Frequenzen kleiner als 10Hz nimmt der Realteil sichtbar zu. Bei abnehmender Frequenz von 0.1Hz bis 2mHz ist eine Zunahme des Imaginärteils deutlich erkennbar, wobei sich auch der Realteil noch um 100% ändert.

Die OIS Spektren (Abb. 5.10b) liegen ebenso wie die EIS Spektren im 4. Quadranten der imaginären Ebene. Allerdings zeigen die OIS Spektren ausschließlich im Frequenzbereich von 2mHz bis 1Hz eine Signalantwort. Bei höheren Frequenzen ist keine Antwort mehr sichtbar und die OIS Spektren nähern sich dem Ursprung.



**Abb. 5.10:** Dynamische elektrochemisch-optische Charakterisierung des ECW in zwei Arbeitspunkten a) EIS Messungen (5 Frequenzpunkte pro Dekade). b) OIS Messungen (15 Frequenzpunkte pro Dekade)

Dass die OIS im gleichen Quadranten wie die EIS liegt, lässt sich mit der kathodischen Elektrochromie der MEPE Elektrode erklären: Eine größere Spannung  $U$  führt zu einem erhöhten Transmissionsgrad  $T_O^*$  und somit zu einem größeren Photodiodenstrom  $I_S$ , was dem Verhalten von Eingangs- und Ausgangssignal bei EIS Messungen entspricht.

Das Realteilmaximum der EIS Messungen bei  $f = 1\text{mHz}$  wird als Ladungstransportwiderstand  $R_{CT}$  definiert. Das im hochfrequenten Bereich des EIS Spektrums ( $f \approx 100\text{Hz}$ ) sichtbare Realteilminimum wird, wie bei der Untersuchung an Batterietestzellen üblich, als Elektrolytwiderstand  $R_0$  bezeichnet. In den Untersuchungen von Batterietestzellen wird  $R_0$  normalerweise bei deutlich höheren Frequenzen ( $f = 10\text{kHz} \dots 100\text{kHz}$ , siehe Kapitel 5.3) sichtbar. Die Ursachen für die vergleichsweise geringe Frequenz von  $R_0$  sind der in der Testzelle für Transmissionsmessungen vorhandene Abstand zwischen der Kontaktierung am Elektrodenrand und der Elektrodenmitte sowie die vergleichsweise großen Stromableiterwiderstände (gezeigt in Anhang B.1). Die Messdatenqualität ist über große Frequenzbereiche ausreichend für eine Messdatenanalyse (siehe Anhang B.2). Die problematischen Frequenzbereiche werden bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung über die KK-Residuen gewichtet (Kapitel 4.4). Unzuverlässige Frequenzbereiche haben daher nur wenig Einfluss auf das Fitergebnis.

Die weitere Analyse der EIS und OIS Messungen erfolgt erst nach einer Weiterverarbeitung dieser Vollzellenmessungen in Kapitel 5.4.

## 5.4 Entwicklung eines physikalischen Ersatzschaltbildmodells

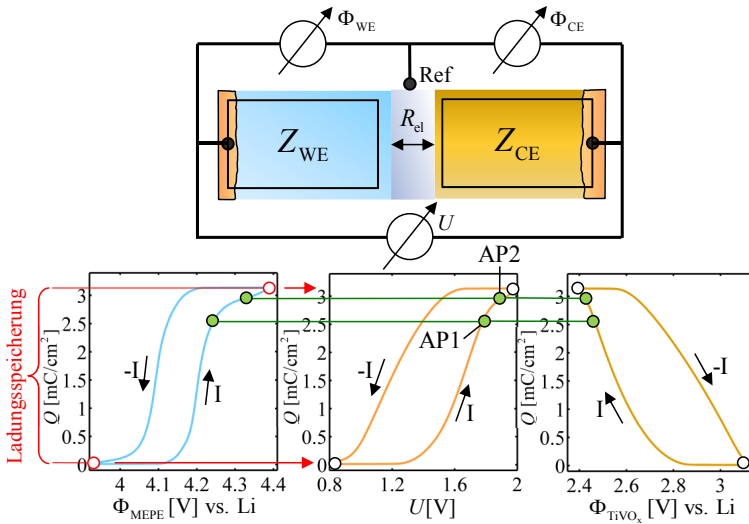
Das physikalische Modell der MEPE Elektrode basiert auf der elektrochemischen Impedanz  $Z_{EIS}$  (Gl. (2.39)) und der elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktion  $Z_{TOIS(U)}$  (Gl. (4.22)) eines TLM. Das physikalische Modell soll mit einer elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Parameteranpassung parametrisiert werden. Die EIS und OIS Messungen müssen hierfür aufbereitet werden.

### 5.4.1 Weiterverarbeitung der Impedanzmessungen

Mit der integrierten Lithium Referenzelektrode kann die Arbeitselektroden-EIS  $Z_{EIS,WE}$  nicht von der Gegenelektroden-EIS  $Z_{EIS,CE}$  getrennt werden (siehe Kapitel 3.4.1). Die Vollzellenmessungen  $Z_{EIS}$  und  $Z_{OIS(U)}$  enthalten deshalb auch die Ladungstransportprozesse der Gegenelektrode und sind nicht direkt für die Modellbildung geeignet. Die Arbeitselektroden-EIS  $Z_{EIS,WE}$  und die Arbeitselektroden-OIS  $Z_{OIS(U),WE}$  werden daher aus den jeweils in AP1 und AP2 durchgeführten Vollzellenmessungen ( $Z_{EIS}$ ,  $Z_{OIS(U)}$ ) berechnet.

Zur Berechnung von  $Z_{EIS,WE}$  und  $Z_{OIS(U),WE}$  sind mehrere Schritte notwendig (Abb. 5.11):

- Aus der quasistationären Messung wird im AP das Gegenelektrodenpotential  $\phi_{TiVO_x}$  abgelesen. Im Potential  $\phi_{TiVO_x}$  wird die Gegenelektroden-EIS  $Z_{EIS,CE}$  anhand eines separaten Aufbaus gemessen.



**Abb. 5.11:** Bestimmung der Einzelelektrodenpotentiale  $\phi_{\text{MEPE}}$  und  $\phi_{\text{TiVO}_x}$  aus den für die EIS und OIS Messungen ausgewählten Arbeitspunkten

Für diesen Aufbau wurde Lithium als Gegenelektrode verwendet, welches zuvor mit hohen C-Raten (mindestens 3C) zyklert wurde. Die Lithium Vorzyklisierung führt zu einer Oberflächenvergrößerung, sodass die Lithiumimpedanz gegenüber  $Z_{\text{EIS,CE}}$  zu vernachlässigen ist [22].

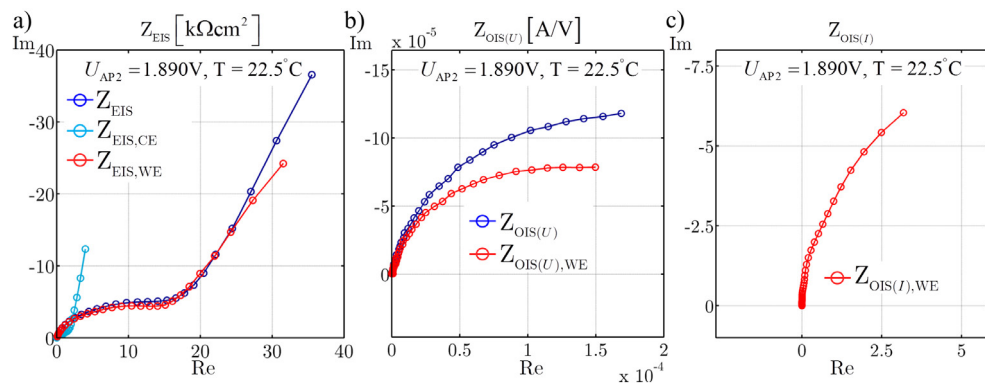
- Mit Hilfe von  $Z_{\text{EIS,CE}}$  wird die Arbeitselektroden-EIS  $Z_{\text{EIS,WE}}$  aus  $Z_{\text{EIS}}$  berechnet (Gl. (4.26)). Nach Kapitel 4.3.3 kann die berechnete Impedanz  $Z_{\text{EIS,WE}}$  - neben der TLM-Impedanz  $Z_{\text{EIS,TLM}}$  - auch eine Impedanz für die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt  $Z_G$  sowie die Elektrolytimpedanz  $Z_E$  enthalten.

Bei der MEPE Elektrode darf  $Z_G$  nicht vernachlässigt werden, da keine Poren vorhanden sind, und der Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt stattfindet. Die Elektrolytimpedanz  $Z_E$  wird dagegen vernachlässigt ( $Z_E = 0$ ). Die EIS Messungen in Abb. 5.10 zeigen einen Elektrolytwiderstand  $R_0$ , der im Verhältnis zu  $R_{\text{CT}}$  sehr klein ist. Grund dafür ist das sehr kleine Elektrolytvolumen, welches aus dem geringen Abstand ( $D_G = 50\mu\text{m}$ ) zwischen Gegenelektrode (CE) und Arbeitselektrode (WE) resultiert.

- Mit der berechneten Impedanz  $Z_{\text{EIS,WE}}$  kann die Arbeitselektroden-OIS  $Z_{\text{OIS}(U),\text{WE}}$  aus  $Z_{\text{OIS}(U)}$  bestimmt werden (Gl. (4.27)).

In Abb. 5.12 sind die berechneten Impedanzen  $Z_{\text{EIS,WE}}$  und  $Z_{\text{OIS}(U),\text{WE}}$  zusammen mit den Vollzellenmessungen  $Z_{\text{EIS}}$  und  $Z_{\text{OIS}(U)}$  sowie der Gegenelektroden-EIS  $Z_{\text{EIS,CE}}$  in AP2 dargestellt. Im Vergleich zu  $Z_{\text{EIS,WE}}$  ist  $Z_{\text{EIS,CE}}$  zwar betragsmäßig kleiner, wirkt sich aber dennoch im niederfrequenten Bereich deutlich auf den Imaginärteil von  $Z_{\text{EIS}}$  aus. Auch  $Z_{\text{OIS}(U)}$  ist von  $Z_{\text{EIS,CE}}$  beeinflusst.

Die vorherige Bestimmung der Gegenelektroden-EIS  $Z_{\text{EIS,CE}}$  ist demnach unerlässlich, sofern die Informationen über die MEPE Elektrode in unverfälschter Weise zur Entwicklung eines Ersatzschaltbildmodells beitragen soll.



**Abb. 5.12:** Für die MEPE Elektrode gemessene und berechnete Impedanzen a) EIS Messung  $Z_{EIS}$ , Gegenelektroden-EIS  $Z_{EIS,CE}$  und Arbeitselektroden-EIS  $Z_{EIS,WE}$ . b) OIS Messung  $Z_{OIS(U)}$  und Arbeitselektroden-OIS  $Z_{OIS(U),WE}$ . c) Für einen Strom  $I$  als Eingangssignal berechnete Arbeitselektroden-OIS  $Z_{OIS(I),WE}$

Über die Berechnung der zweiten Arbeitselektroden-OIS  $Z_{OIS(I),WE}$  (siehe Kapitel 4.3.2, Gl. (3.11)), sollten aus den Impedanzmessungen zusätzliche Daten zur Modellbildung gewonnen werden. Das Ergebnis von  $Z_{OIS(I),WE}$ , ist in Abb. 5.12c dargestellt. Man erkennt einen aufsteigenden imaginären Ast, der im niederfrequenten Bereich zunehmend von einem Realteil überlagert wird.

Durch die Weiterverarbeitung der OIS Messungen liegen Informationen über die MEPE Elektrode in einer Form vor, die sich im nächsten Kapitel zur Modellbildung nutzen lassen. Die berechneten Impedanzen  $Z_{EIS,WE}$  und  $Z_{OIS(U),WE}$  werden bei der Parameteranpassung eines erweiterten TLM über die Modellgleichungen (4.24) und (4.25) angewandt (Kapitel 5.4.4).

## 5.4.2 Modellvorstellung

In der Literatur fehlen zumeist detaillierte Angaben zu den Elektrodeneigenschaften wie Morphologie, Mikrostruktur und Materialzusammensetzung. Diese Eigenschaften haben aber einen entscheidenden Einfluss auf die Modellwahl.

Beispielsweise muss das Modell für den ionischen Pfad in Abhängigkeit der Mikrostruktur gewählt werden. In einer porösen Polymerelektrode kommt es sowohl im Polymer als auch in den Elektrolyt gefüllten Poren zu einem ionischen Ladungstransport. In einer unporösen Elektrode findet hingegen der ionische Ladungstransport ausschließlich im Polymer statt, da zunächst die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt polarisiert und übersprungen werden muss. Letzteres wurde für die von Ren et. al [123] untersuchte Redox-Polymerelektrode angenommen, allerdings wurde auf die Mikrostruktur nicht näher eingegangen. Aus solchen Gründen fällt es schwer, eines der Modelle aus Kapitel 5.1.4 direkt auf die MEPE Elektrode zu übertragen.

Die genauen Modelleigenschaften werden aufgrund der physikalischen Eigenschaften der MEPE Elektrode und einer Analyse der Impedanzspektren  $Z_{EIS,WE}$ ,  $Z_{OIS(U),WE}$  und  $Z_{OIS(I),WE}$  festgelegt. Die elektronischen und ionischen Ladungstransporteigenschaften der MEPE Elek-



trode sowie des Redoxprozess werden in einem TLM berücksichtigt. Die entwickelte Modellvorstellung ist in Abb. 5.13 gezeigt und wird nun im einzelnen motiviert.

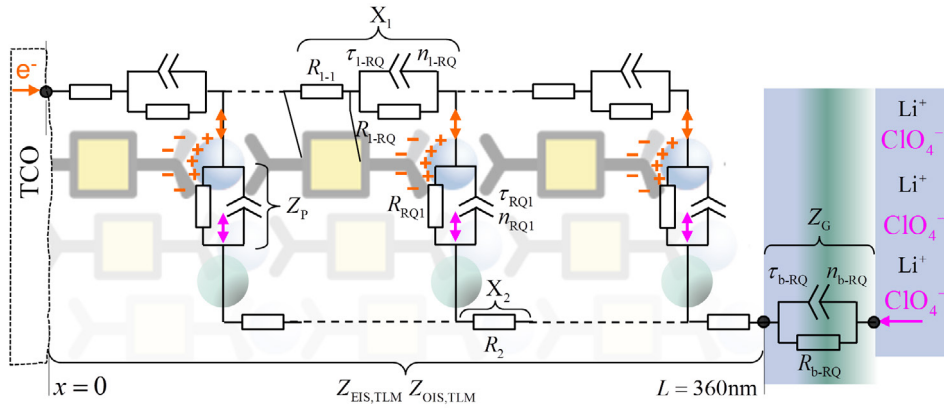


Abb. 5.13: Modellvorstellung M1 der Ladungsspeicherung in der MEPE Elektrode

Die MEPE Elektrode hat eine Dicke von  $L = 360\text{nm}$ , ist nicht porös und somit nicht mit Elektrolyt gefüllt. Der ionische Ladungstransport basiert daher nicht auf dem Elektrolyt, sondern auf einer Ionendiffusion im Redox-Polymer. Damit es zu dieser Ionendiffusion kommt, müssen Ionen aus dem Elektrolyten zunächst die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt überwinden. Um diesen Ladungstransfer zu berücksichtigen, wird das TLM um die Impedanz  $Z_G$  erweitert.

Der Ladungstransfer ließe sich mit einem Widerstand  $R_b$ , die Polarisation der Grenzfläche mit der Kapazität  $C_b$  modellieren. Eine vorhandene Oberflächenrauigkeit könnte das RC Verhalten entarten lassen, sodass im Modell für  $Z_G$  letztendlich ein RQ Element mit den Parametern  $R_{b-RQ}$ ,  $\tau_{b-RQ}$  und  $n_{b-RQ}$  angesetzt wird.

Bereits bei der Formierung in Kapitel 5.2.3 hat sich gezeigt, dass es  $\text{ClO}_4^-$  Anionen sind, die den Weg in die Elektrode finden. Die Ionendiffusion der  $\text{ClO}_4^-$  Anionen im Redox-Polymer trägt nach Kapitel 5.1.4 entscheidend zu den Ladungstransportverlusten bei und wird deshalb mit dem Widerstand  $R_2$  in der Impedanz des ionischen Pfads  $X_2$  modelliert.

Bei Verwendung von seriellen Modellen ging man gewöhnlich davon aus, dass die elektronische Leitfähigkeit hauptverantwortlich für die Ladungstransportverluste ist. Im Redox-Polymer wird die Elektronenleitung nach Fletcher [121] über einen Hoppingmechanismus bereitgestellt. Fletcher [121] hat für den idealisierten Fall von Elektronenhopping ein Ersatzschaltbildelement aus RC Glied ( $R_1$ ,  $C_1$ ) und Widerstand  $R_{1-1}$  für den elektronischen Pfad entworfen, das für die MEPE Elektrode passen könnte. Der Widerstand  $R_{1-1}$  bildet Polymerbereiche mit einer hohen elektronischen Leitfähigkeit nach (entlang der MEPE Ketten), während  $R_1$  für die Polymerbereiche mit einer sehr niedrigen elektronischer Leitfähigkeit (zwischen den MEPE Ketten) steht. Mit  $C_1$  werden die an den Grenzen der beiden Bereiche auftretenden Polarisierungseffekte modelliert. In dieser Arbeit werden Unregelmäßigkeiten in der Polymerstruktur berücksichtigt, indem anstelle des RC Glied [121], ein RQ Glied mit den Parametern  $R_{1-RQ}$ ,  $\tau_{1-RQ}$  und  $n_{1-RQ}$  für die Impedanz  $X_1$  des elektronischen Pfads eingesetzt wird.

Der Redoxprozess ist im einfachsten Fall eine faradaysche Reaktion, die als Kapazität  $C_1$  modelliert werden kann. Mit der OIS Messung  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  lässt sich nach Kapitel 4.3.2, der Redoxprozess gesondert analysieren. Eine isolierte Kapazität würde im Spektrum von  $Z_{\text{TOIS}(I)}$ , zu einem senkrecht ansteigenden Imaginärteil führen. Das Messergebnis der MEPE Elektrode zeigt für  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  jedoch den Beginn eines Halbkreises (Abb. 5.12c). Daher müsste der Redoxprozess mit einem RC Glied modelliert werden. Der Widerstand  $R_1$  im RC Glied beschreibt einen Ladungsdurchtritt und führt zu einem selbstständigen Entladen der Kapazität  $C_1$ . Ein Ladungsdurchtritt wurde bereits in Kapitel 5.2.3 durch den Selbstentladungsstrom  $I_{\text{SD}}$  sichtbar. Der mit Ladungsdurchtritt gekoppelte Redoxprozess kann über Elektrodenfläche und Elektrodendicke geringfügig variieren. Ebenfalls wird zur Modellierung des Redoxprozess ein RQ Glied (Parameter  $R_{\text{RQ}1}$ ,  $\tau_{\text{RQ}1}$  und  $n_{\text{RQ}1}$ ) für die Aktivmaterialimpedanz  $Z_{\text{P}}$  verwendet. Die Idee einer zusätzlichen Trappingkapazität  $C_{\text{T}}$  im Redoxprozess in [117, 121, 126] wurde in dieser Arbeit nicht aufgegriffen, da Polarisierungseffekte innerhalb der Elektrode dem elektronischen Pfad zugeordnet werden.

### 5.4.3 Start- und Grenzwerte

Die Grenzwerte der meisten Parameter sind sehr weit gewählt worden, da für die MEPE Elektrode keine Werteangaben in der bestehenden Literatur vorhanden sind. Im Folgenden werden plausible Start- und Grenzwerte für die Modellparameter anhand verschiedener Vorgehensweisen ermittelt.

#### Elektrochemisch-optische Empfindlichkeit $\bar{k}$

Nach Kapitel 4.3 kann  $\bar{k}$  aus der differentiellen elektrochemisch-optischen Charakteristik  $f_{k,\text{ICA}}(U)$  im AP abgelesen werden. Die Aufnahme dieser Leerlaufkennlinie ist aufgrund der Degradation der ECW nicht möglich. Der Startwert für  $\bar{k}$  wurde daher näherungsweise über den Differenzenquotient

$$\bar{k} = \frac{\Delta I_{\text{S}}}{\Delta \phi_{\text{MEPE}}} \quad (5.3)$$

aus der Photodiodenstromänderung  $\Delta I_{\text{S}}$  und der Potentialdifferenz  $\Delta \phi_{\text{MEPE}}$  zwischen  $T_{\text{min}}$  und  $T_{\text{max}}$  berechnet.

Für den verwendeten Messaufbau wurden  $\Delta I_{\text{S}} = 220 \mu\text{A}$  und  $\Delta \phi_{\text{MEPE}} = 0.4\text{V}$  bestimmt, sodass sich  $\bar{k} = 550 \mu\text{AV}^{-1}$  ergibt. Der Berechnung über Gl. 5.3 liegt die Annahme zugrunde, dass Transmission  $T$  und Spannung  $U$  linear zusammenhängen. Die Kennlinie der MEPE Elektrode (Abb. 5.8a) verläuft nichtlinear, sodass eine Arbeitspunktabhängigkeit entsteht, die in der näherungsweise Berechnung von  $\bar{k}$  nicht berücksichtigt werden konnte. Aus diesem Grund wurden Grenzwerte gewählt, die hohe Toleranzen vom Startwert (+/-80%) zulassen.

#### Differentielle Kapazität $C_{\Delta\text{Int}}$

Der Startwert für die differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  wurde näherungsweise aus der Nennkapazität  $C_{\text{N}}$  und der Potentialdifferenz  $\Delta \phi_{\text{MEPE}}$  bestimmt:

$$C_{\Delta\text{Int}} = \frac{C_{\text{N}}}{\Delta \phi_{\text{MEPE}}} \quad (5.4)$$

Die Werte  $C_N$  und  $\Delta\phi_{\text{MEPE}}$  werden aus Abb. 5.8b entnommen, sodass sich  $C_{\Delta\text{Int}} = 8.5\text{mCcm}^{-2}$  als Startwert ergibt. Da  $C_{\Delta\text{Int}}$  ebenfalls arbeitspunktabhängig ist, wurden für die Grenzwerte auch in diesem Fall Toleranzen von  $\pm 80\%$  des Startwerts zugelassen.

#### Widerstände $R_{\text{RQ1}}$ , $R_{1-\text{RQ}}$ , $R_2$ , $R_{\text{b-RQ}}$

Die spezifischen elektrischen Widerstände der MEPE Elektrode sind unbekannt, sodass  $R_2$  und  $R_{1-\text{RQ}}$  über mehrere Zehnerpotenzen  $0.36 \dots 3.6 \cdot 10^6 \text{k}\Omega\text{cm}^2$  frei gewählt werden mussten.

Der Ladungstransfer über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wurde über die Zeitkonstante  $\tau_{\text{b-RQ}}$  dem hochfrequenten Teil der EIS Messung zugeordnet (siehe nächsten Abschnitt, Zeitkonstanten). In diesem Frequenzbereich beträgt der Realteil der EIS zwischen  $3\text{k}\Omega\text{cm}^2$  und  $8\text{k}\Omega\text{cm}^2$  (Abb. 5.12), womit die Grenzen für  $R_{\text{b-RQ}}$  definiert wurden.

Der Startwert für den Ladungsdurchtrittswiderstand  $R_{\text{RQ1}}$  wurde aus dem Selbstentladungsstrom  $I_{\text{SD}} = 3.34\mu\text{A}$  und dem über der MEPE Elektrode vermuteten Potentialabfall  $\phi_{\text{MEPE-EI}} = 0.8\text{V}$  berechnet:  $R_{\text{RQ1}} = 240\text{k}\Omega\text{cm}^2$ . Die Bestimmung von  $I_{\text{SD}}$  ist allerdings fehlerbehaftet und wie  $\phi_{\text{MEPE-EI}}$  arbeitspunktabhängig. Aus diesem Grund wurden auch hier große Toleranzen ( $\pm 80\%$ ) zugelassen.

#### Zeitkonstanten $\tau_{\text{RQ1}}$ , $\tau_{1-\text{RQ}}$ , $\tau_{\text{b-RQ}}$

Die Grenzwerte der Zeitkonstanten sind von besonderer Bedeutung, da diese Grenzwerten den ESB Elementen bestimmte Frequenzbereiche der EIS Messung zuordnen. Die Zuordnung ist in Abb. 5.14 gezeigt und wird nun im Einzelnen begründet.

Die Polarisierung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt sowie der Ladungstransfer sind schnelle Prozesse, die bei kleinen Zeitkonstanten sichtbar werden. Die Zeitkonstante  $\tau_{\text{b-RQ}}$  wurde aus diesem Grund im Bereich von  $0.02\text{s}$  bis  $0.1\text{s}$  fixiert, sodass sich das RQ Element ausschließlich auf den hochfrequenten Bereich der EIS auswirkt.

Für den Redoxprozess kann der Startwert für die Zeitkonstante  $\tau_{\text{RQ1}}$  aus den Startwerten von  $C_{\Delta\text{Int}}$  und  $R_{\text{RQ1}}$  berechnet werden, sodass sich  $\tau_{\text{RQ1}} = 2000\text{s}$  ergab. Da  $C_{\Delta\text{Int}}$  und  $R_{\text{RQ1}}$  großen Toleranzen unterliegen, wurden die jeweiligen Grenzwerte um den Faktor 20 vom Startwert entfernt gewählt.

Die Polarisierungseffekte verursacht durch Elektronenhopping im elektronischen Pfad waren im restlichen Bereich der EIS sichtbar, sodass für  $\tau_{1-\text{RQ}}$  ein Bereich von  $0.05\text{s}$  bis  $15\text{s}$  zugelassen wurde.

#### Weitere Parameter

Die Parameter  $n_{\text{RQ1}}$ ,  $n_{\text{RQ2}}$ ,  $n_{\text{RQ3}}$  wurden im Bereich  $0.8 \dots 1.0$  festgelegt, da die Ladungstransportprozesse nicht zu stark vom idealen RC Verhalten abweichen sollten.

### 5.4.4 Parameteranpassung

Eine Schwierigkeit bei der Parameteranpassung besteht darin, dass die in der Modellvorstellung für elektronischen und ionischen Pfad verwendeten ESB Elemente in der EIS  $Z_{\text{EIS,WE}}$  und OIS  $Z_{\text{OIS}(U),\text{WE}}$  nicht einzeln aufgelöst werden. So kommen der elektronische und der ionische Pfad nur als Summe vor (Kapitel 4). Von daher ist es unmöglich, den Widerstand  $R_{1-1}$  getrennt von

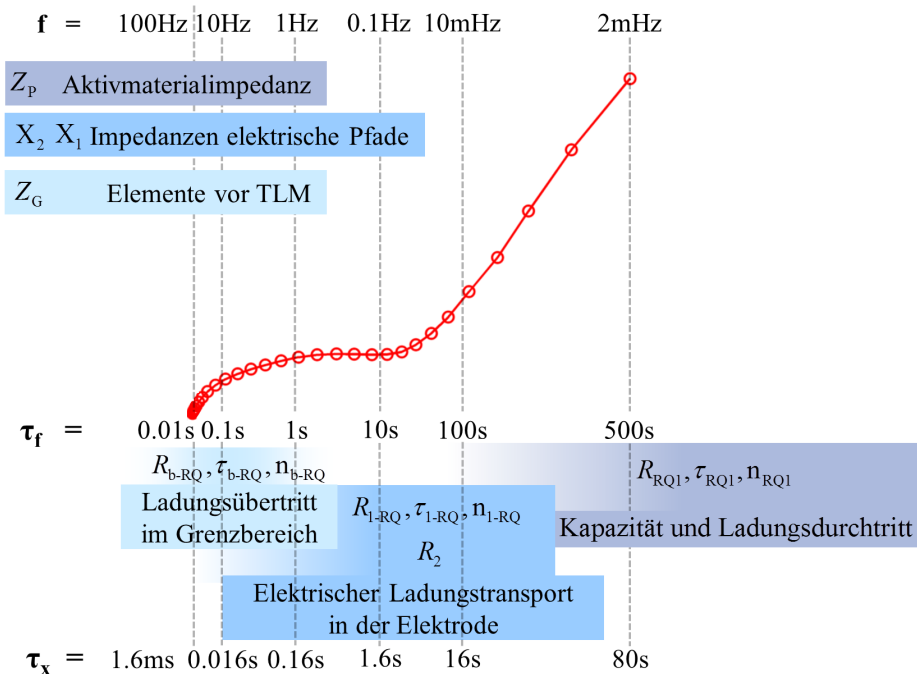


Abb. 5.14: EIS Messung in AP2 (normiert), Zeitkonstanten der Ladungstransportprozesse und die zur Modellierung ausgewählten ESB Elemente für die MEPE Elektrode

$R_2$  zu bestimmen. Im Folgenden wird  $R_{1-1}$  daher per Definition dem Widerstand  $R_2$  zugeordnet. Davon unberührt bleibt das RQ Element im elektronischen Pfad, das aufgrund der vorhandenen Frequenzabhängigkeit dennoch von  $R_2$  zu unterscheiden ist.

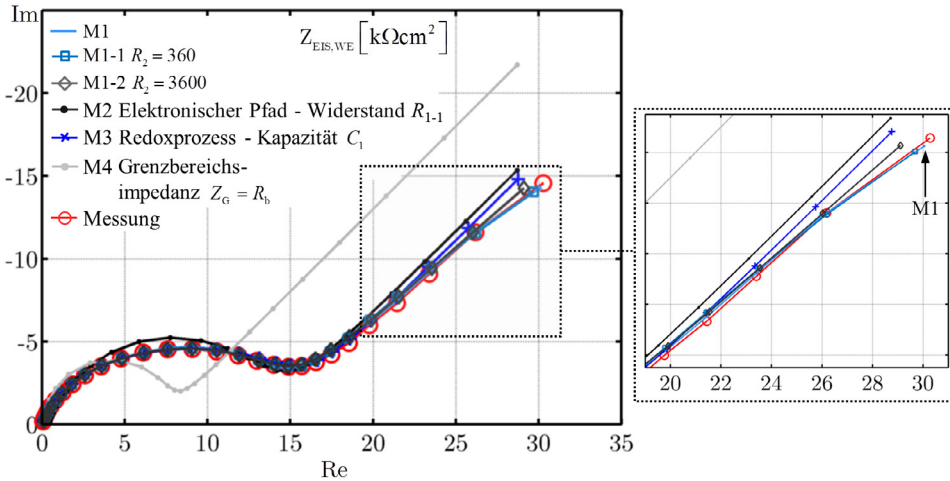
### Elektrochemische Parameteranpassung

Bei der elektrochemischen Parameteranpassung soll die zuvor entwickelte Modellvorstellung (M1, Abb. 5.13) ausschließlich mit Hilfe des elektrochemischen Gütekriteriums evaluiert werden. Die Modellevaluation geschieht in mehreren Schritten:

- Zunächst wird überprüft, ob mit der Modellvorstellung M1 geringe Residuen möglich sind.
- Die Eindeutigkeit der bestimmten Parameterwerte wird durch zwei weitere Parameteranpassungen (M1-1, M1-2) untersucht. Stellvertretend für andere Modellparameter wird dazu der Widerstand  $R_2$  des ionischen Pfads auf zwei Werte, im Abstand von einer Zehnerpotenz, fest eingestellt.
- Die Signifikanz von M1 wird durch eine systematische Modifikation einzelner ESB Elemente untersucht. Die Modifikationen erfolgen nach den in Kapitel 5.4.2 vorgestellten Modellen:  
 Eine Modellvariante M2 ist [122, 123, 126] nachempfunden und enthält im elektronischen Pfad anstelle eines RQ Glieds ausschließlich den Widerstand  $R_{1-1}$ . Bei der Modellvariante

M3 wird der Ladungsdurchtritt im Redoxprozess (Widerstand  $R_{RQ1}$ ) vernachlässigt (wie in [123]), Modellvariante M4 vernachlässigt die Polarisation der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ( $Z_G = R_b$  ähnlich wie in [120–122, 124]).

Zur Modellevaluation wurde die EIS Messung in AP1 bei einer Temperatur  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  verwendet. Die Ergebnisse der Modellevaluation sind in Abb. 5.15 dargestellt.



**Abb. 5.15:** Ergebnisse der elektrochemischen Parameteranpassung an die EIS Messung in Arbeitspunkt AP1 bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  | Modellvarianten M1-M4

Die geringsten Residuen ergeben sich für die Parameteranpassungen M1 und M1-1. Bei den Modellvarianten M1-2 und M3 sind minimale Residuen im niederfrequenten Bereich sichtbar, die Modellvarianten M2 und M4 verursachen dagegen über den gesamten Frequenzbereich deutliche Residuen.

Modellvorstellung M1 beschreibt das elektrochemische Verhalten der MEPE Elektrode korrekt. Allerdings kann der Parameter  $R_2$  über mindestens eine Zehnerpotenz nicht eindeutig bestimmt werden, da die Modellvarianten M1-1 und M1-2 sehr geringe Residuen aufweisen. Die Residuen unter Verwendung von M3 sind im Hinblick auf die problematische Messdatenqualität im niederfrequenten Bereich noch nicht ausreichend signifikant, um diese Modellvariante zu verwerfen. Lediglich die Modellvarianten M2 und M4 haben deutliche Residuen zur Folge und kommen daher für die weitere Modellevaluation nicht in Betracht.

### Elektrochemisch-optische Parameteranpassung

Die Modellvorstellung M1 wird im Folgenden durch eine elektrochemisch-optische Parameteranpassung (siehe Kapitel 4.4) mit der EIS  $Z_{\text{EIS,WE}}$  und der OIS  $Z_{\text{OIS}(U),\text{WE}}$  evaluiert.

Abb. 5.16 zeigt das Ergebnis der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung. Zusätzlich zu  $Z_{\text{EIS,WE}}$  und  $Z_{\text{OIS}(U),\text{WE}}$  ist die berechnete elektrochemisch-optische Übertragungsfunktionen  $Z_{\text{OIS}(I),\text{WE}}$  dargestellt.

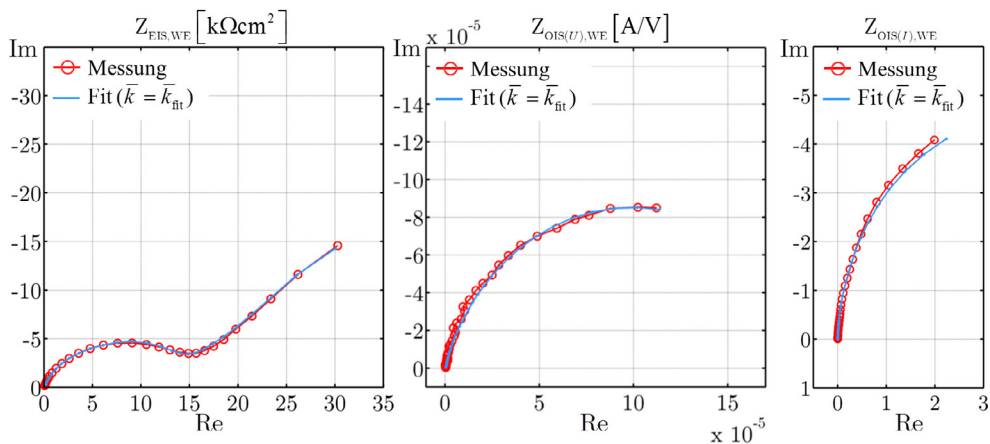


Abb. 5.16: Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung im Arbeitspunkt AP1 bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  | Modellvariante M1

Unabhängig vom betrachteten Impedanzspektrum sind die Residuen sehr gering. Die Modellvorstellung M1 und die zugehörigen EIS und OIS beschreiben demnach das elektrochemisch-optische Verhalten der MEPE Elektrode.

In den OIS existiert mit der elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$  ein Freiheitsgrad mehr als in der EIS. Wie die Parameteranpassung von  $\bar{k}$  beeinflusst werden kann, wird durch eine Variation von  $\bar{k}$  um den aus der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung gewonnenen Wert  $\bar{k}_{\text{fit}}$  gezeigt (Abb. 5.17).

Geringfügige Abweichungen von  $\bar{k}_{\text{fit}}$  führen zu deutlichen Residuen im niederfrequenten Bereich der EIS. Der kapazitive Ast ist in den Simulationen von  $Z_{\text{EIS,WE}}$  gegenüber der EIS Messung abgeflacht. Zwischen den OIS Simulationen und der OIS Messung treten relativ geringe Residuen auf.

Die Unterschiede zwischen den EIS und OIS Residuen hängen mit dem kombinierten elektrochemisch-optischen Gütekriterium zusammen. Ein größeres  $\bar{k}$  führt zu linear gestreckten OIS Spektren. Eine größere differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  wirkt diesem Effekt entgegen (Anhang A) und führt in der EIS gleichzeitig zu einem abgeflachten kapazitiven Ast. Eine Abweichung von  $\bar{k}_{\text{fit}}$  kompensiert der Optimierungsalgorithmus über eine Änderung der differentiellen Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$ . Bereits geringe Abweichungen von  $\bar{k}_{\text{fit}}$  wirken sich daher auf die EIS Residuen aus. Die Korrelation zwischen  $\bar{k}$  und den Residuen ist demnach groß, sodass sich  $\bar{k}$  offenbar zuverlässig über die Parameteranpassung bestimmen lässt.

Die Residuen der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung unter Verwendung der Modellvorstellung M1 werden nun mit den Residuen unter Verwendung von M1-1 und M3 verglichen.

In Abb. 5.18 sind die Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung mit den Modellvarianten M1, M1-1 und M3 gezeigt.

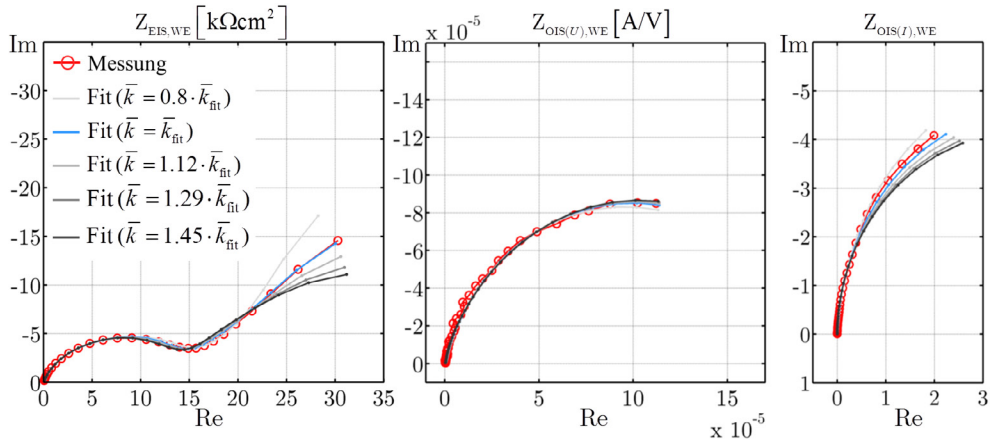


Abb. 5.17: Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung im Arbeitspunkt AP1 bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  | Modellvariante M1,  $\bar{k}$  fest eingestellt

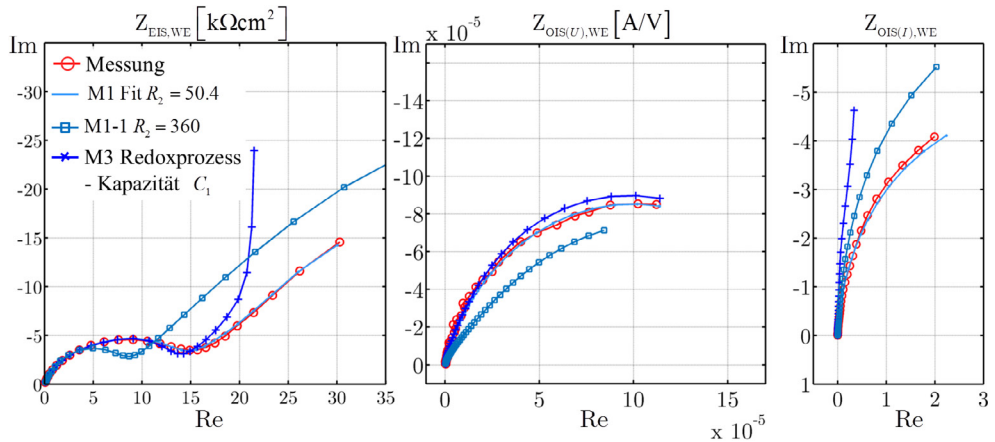


Abb. 5.18: Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung im Arbeitspunkt AP1 bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  | Modellvariante M1, M1-1 und M3

Während für die Modellvariante M1 die EIS und OIS Residuen sehr gering sind, sind sowohl für M1-1 als auch für M3 deutliche Residuen erkennbar.

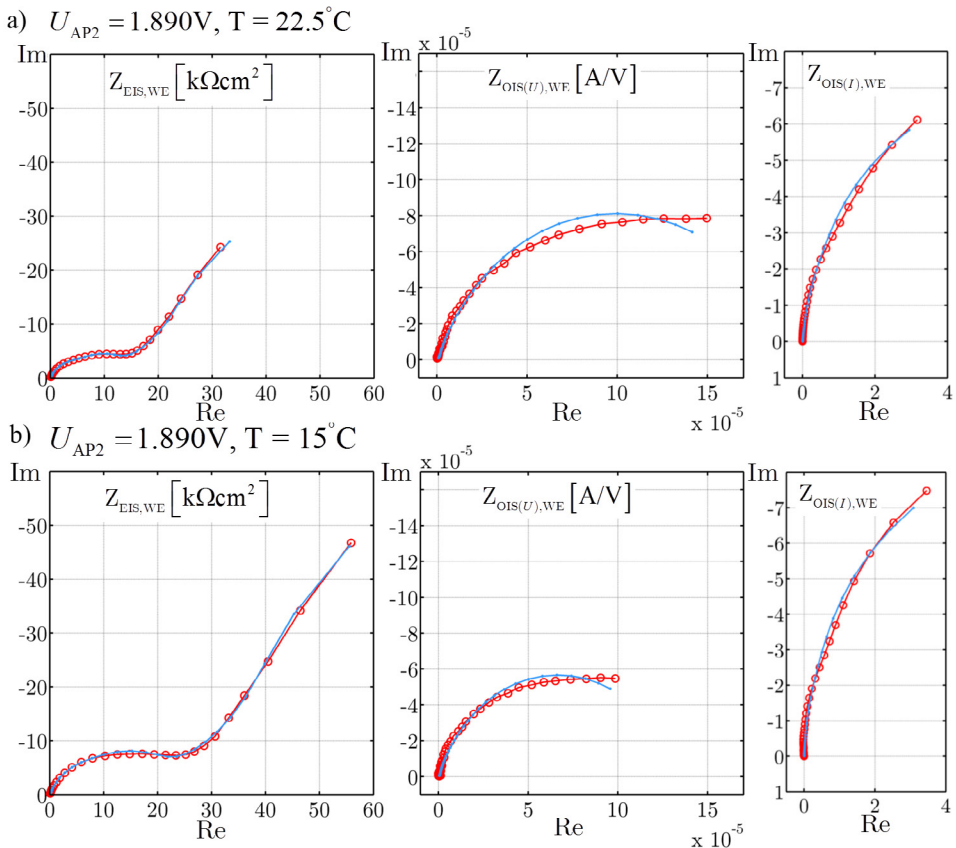
Aufgrund der hohen Residuen erlaubt die elektrochemisch-optische Parameteranpassung im Gegensatz zur elektrochemischen Parameteranpassung den Ausschluss der Modellvariante M3. Weiterhin wurde die Stabilität der Parameterbestimmung verbessert, da bereits relativ geringe Abweichungen von  $R_2$  (repräsentiert durch M1-1) signifikante Residuen hervorrufen.

### Variation der Betriebsbedingungen

Durch Variation der Betriebsbedingungen wird evaluiert, ob die für M1 ausgewählten ESB Elemente zu den physikalischen Eigenschaften der Ladungstransportprozesse passen. Dazu wurden die EIS und OIS in AP2 bei einer Temperatur von  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  und  $T_2 = 15^\circ\text{C}$  gemessen. Anschließend wurde auch für diese Messungen eine elektrochemisch-optische Parameteranpassung an die Modellvorstellung M1 durchgeführt.

In Abb. 5.19 sind die Ergebnisse dieser elektrochemisch-optischen Parameteranpassungen gezeigt. Unabhängig von der Temperatur, passen die Kurvenverläufe von Messung und Modell sehr gut zusammen. Weiterhin sind die EIS und OIS Residuen in AP2 relativ gering.

Die Variation der Betriebsbedingungen (Abb. 5.19) zeigt zusammen mit dem Ergebnis für AP1 (Abb. 5.18), dass die Modellvariante M1 das Verhalten der MEPE Elektrode korrekt nachbildet. Dies ist ein Indiz für die physikalische Relevanz der Modellvariante M1, die durch eine genaue Betrachtung der Parameterwerte im Folgenden diskutiert wird.



**Abb. 5.19:** Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung in AP2 ( $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  und  $T_2 = 15^\circ\text{C}$ ) | Modellvariante M1



### 5.4.5 Diskussion

In Tab. 5.1 sind alle bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung ermittelten Parameterwerte zusammengefasst. Die TLM Parameterwerte von  $X_1$ ,  $X_2$  und der Aktivmaterialimpedanz  $Z_P$  sind wie alle weiteren Parameter zur Elektrodenfläche  $A$  spezifische Angaben. Die differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  konnte in guter Näherung aus  $R_{\text{RQ1}}$  und  $\tau_{\text{RQ1}}$  berechnet werden, denn das ESB Element RQ1 weicht nur geringfügig ( $n_{\text{RQ1}} = 0.95$  bis  $n_{\text{RQ1}} = 0.98$ ) von einem idealen RC Element ( $n_{\text{RQ1}} = 1$ ) ab.

	$X_2$		$X_1$			$Z_P$			$Z_E$			
	$\bar{k}$	$R_2$	$R_{1-\text{RQ}}$	$\tau_{1-\text{RQ}}$	$n_{1-\text{RQ}}$	$R_{\text{RQ1}}$	$\tau_{\text{RQ1}}$	$n_{\text{RQ1}}$	$C_{\Delta\text{Int}}$	$R_{b-\text{RQ}}$	$\tau_{b-\text{RQ}}$	$n_{b-\text{RQ}}$
	$[\mu\text{A/V}]$	$[\text{k}\Omega\text{cm}^2]$	$[\text{k}\Omega\text{cm}^2]$	$[\text{s}]$		$[\text{k}\Omega\text{cm}^2]$	$[\text{s}]$		$[\text{mF}/\text{cm}^2]$	$[\text{k}\Omega\text{cm}^2]$	$[\text{ms}]$	
$\phi_{\text{AP1}}, 22.5^\circ\text{C}$	310	50	9.4	0.19	0.83	32	160	0.98	5.0	5.1	22	0.80
$\phi_{\text{AP2}}, 22.5^\circ\text{C}$	240	43	7.2	0.30	0.90	74	206	0.95	2.8	5.1	22	0.81
$\phi_{\text{AP2}}, 15^\circ\text{C}$	160	79	14.4	0.25	0.88	140	213	0.98	1.5	7.0	30	0.86

**Tab. 5.1:** Parameterwerte in AP1 ( $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$ ) und AP2 ( $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  und  $T_2 = 15^\circ\text{C}$ ) sowie die aus dem RQ1 Element berechnete differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$

Die Parameter  $n_{b-\text{RQ}}$  und  $n_{1-\text{RQ}}$  nehmen ebenfalls Werte  $n_X > 0.8$  an.

Die entsprechenden RQ Elemente unterscheiden sich daher nur wenig von idealen RC Elementen. Größere Abweichungen vom RC Verhalten waren aufgrund der MEPE Elektroden Homogenität (Abb. 5.5) nicht zu erwarten. Demnach führen die bei der Modellentwicklung eingeführten Parameter  $n_X$  zu keinen physikalisch unrealistischen Ergebnissen, zumal alle weiteren Parameterwerte innerhalb der festgelegten Grenzwerte bestimmt wurden.

Die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  und die differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  nehmen beide zwischen AP1 und AP2 sowie mit höherer Temperatur zu. Die Korrelationen zum AP ergeben sich durch die nichtlinear verlaufenden Kennlinien der Transmission und Ladung über dem Potential  $\phi_{\text{MEPE}}$  (Abb. 5.8a und b). Da  $\bar{k}$  sowie  $C_{\Delta\text{Int}}$  aus diesen beiden Kennlinien berechnet werden können, folgt ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen  $\bar{k}$  sowie  $C_{\Delta\text{Int}}$  und dem Potential  $\phi_{\text{MEPE}}$ . Dieses hängt wiederum von dem über die Spannung definierten AP ab. Die beobachteten Korrelationen zur Temperatur waren dagegen nicht zu erwarten: Sowohl der lineare Zusammenhang zwischen der Spannungsänderung über  $C_{\Delta\text{Int}}$  und dem Photodiodenstrom  $I_S$ , als auch die Menge der an Faradayschen Reaktionen beteiligten Metallionen sollte gleich bleiben. Die Erklärung berücksichtigt, dass die AP2 Messungen bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$  ca. 24h nach den AP2 Messungen bei  $T_2 = 15^\circ\text{C}$  stattfanden. Währenddessen könnte sich durch Degradation (Abb. 5.9b) der über die Spannung  $U$  definierte AP verschoben haben. Die Spannung  $U_{\text{AP2}}$  würde dann im steileren Bereich der nichtlinearen Kennlinien liegen, sodass  $\bar{k}$  und  $C_{\Delta\text{Int}}$  zunehmen.

Die Widerstandswerte ( $R_{1-\text{RQ}}$ ,  $R_2$ ,  $R_{\text{RQ1}}$ ,  $R_{b-\text{RQ}}$ ) sind bei  $T_2 = 15^\circ\text{C}$  durchgehend größer als bei  $T_1 = 22.5^\circ\text{C}$ .

Dieses Verhalten der Parameter passt zu den generell Temperatur aktivierten Ladungstransportprozessen. Der Widerstand  $R_{1-\text{RQ}}$  und die Zeitkonstante  $\tau_{1-\text{RQ}}$  sind jedoch stärker vom AP als

von der Temperatur abhängig. Der Hoppingmechanismus im elektronischen Pfad scheint daher von der elektronischen Struktur der MEPE Elektrode bzw. der Oxidationszahl des Metallions beeinflusst zu sein. Erwartungsgemäß beeinflusst dies nicht den Ladungstransfer, weshalb  $\tau_{b-RQ}$  und  $R_{b-RQ}$  gleich bleiben.

Zwischen AP1 und AP2 ist jedoch auch für  $R_{RQ1}$  ein signifikanter Unterschied (Zunahme >25%) zu erkennen. Der Widerstandswert  $R_{RQ1}$  ist durch den Frequenzbereich der EIS und OIS Messungen nur schwer zu bestimmen. Das Maximum der gemessenen Zeitkonstanten ( $\tau_{max} = 89s$ ) liegt deutlich niedriger als die Zeitkonstanten des durch das RQ1 Element beschriebenen Ladungstransportprozesses ( $\tau_{RQ1} = 160...200s$ ). Die Datengrundlage ist damit für eine stabile Parameteranpassung des RQ1 Elements unzureichend. Aufgrund dieser Tatsache lassen sich die signifikanten Unterschiede zwischen AP1 und AP2 bei der Bestimmung von  $R_{RQ1}$  erklären.

## 5.5 Zusammenfassung

### Elektrochemisches System

Das zur Charakterisierung verwendete elektrochemische System mit optisch aktiver MEPE Elektrode und  $TiVO_x$  Elektrode ist in dieser Kombination eine Innovation. Aufgrund seiner Eigenschaften Transmissionsänderung und Schaltdauer wäre das System als ECW generell wettbewerbsfähig, allerdings ist die bisher erzielte Haltbarkeit von wenigen Tagen ungenügend. Die schnelle Degradation macht sich durch eine Selbstentladung bemerkbar, die auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein könnte.

Unklar ist, ob die MEPE Elektrode und der Elektrolyt zueinander kompatibel und dauerhaft chemisch stabil sind. Weiterhin ist fraglich, ob der im ECW eingesetzte  $LiClO_4$  Elektrolyt dauerhaft die beim Schalten auftretende Änderung der Elektrolytsalzkonzentration verträgt. Die untersuchten MEPE Elektroden waren darüber hinaus in einem frühen Entwicklungsstadium, sodass die Herstellungsverfahren noch optimiert werden können.

### Ersatzschaltbildmodell

Ein Ersatzschaltbildmodell für die Ladungstransportprozesse in der MEPE Elektrode konnte trotz der Degradation entwickelt werden. Im Gegensatz zu den in der Literatur gängigen Modellen von Redox-Polymerelektroden, sind auch die Prozesse Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode sowie das Elektronenhopping zwischen den Metallionen in ein erweitertes Kettenleitermodell (TLM), das zehn Parameter enthält, implementiert. Außerdem ist in diesem physikalischen Modell die Selbstentladung mit einem Durchtrittswiderstand berücksichtigt. Simulationen mit dem Ersatzschaltbildmodell (siehe Anhang B.3) haben bereits gezeigt, dass eine Reduktion der Selbstentladung auch die Schaltdauer einer MEPE Elektrode um bis zu 35% reduzieren kann. Ein weiteres Verbesserungspotential von bis zu 40% bietet eine Verbesserung des Ionentransports zum Beispiel durch eine Porosität der Elektrode. Das Ersatzschaltbildmodell kann somit ein wichtiges Werkzeug zur Optimierung der MEPE Elektrode sein, denn es erlaubt eine schnelle Beurteilung durchgeführter Optimierungen, wenn die Werte der Modellparameter einmal bestimmt sind.

In weiteren Arbeiten könnte das Ersatzschaltbildmodell verwendet werden, um über den Durchtrittswiderstand das Degradationsverhalten bei Verwendung unterschiedlicher Elektrolytlösungsmittel zu analysieren. Dabei würde das Modell gleichzeitig auch mögliche Auswirkungen der Elektrolytlösungsmittel z.B. auf den Ladungstransfer oder das Elektronenhopping offenbaren.

Im Gegensatz zu den meisten der genannten Literaturquellen ist in dieser Arbeit auch eine morphologische Analyse der modellierten Elektrode vorhanden. Das Ersatzschaltbildmodell kann somit als Grundlage für die Beschreibung der Ladungstransportprozesse in weiteren Redox-Polymeren dienen.

### Elektrochemisch-optische Charakterisierung

Die Gültigkeit des Ersatzschaltbildmodells wurde mit Hilfe von elektrochemisch-optischen Messungen evaluiert. Die Vorgehensweise unterscheidet sich deutlich von allen bisherigen Studien.

Durch die Kopplung von optischen Messungen an das erweiterte TLM war es erstmals möglich, die Information aus den OIS Messungen zur elektrochemisch-optischen Parameteranpassung anzuwenden. Der Vergleich zur elektrochemischen Parameteranpassung hat gezeigt, dass sich dadurch wesentliche Vorteile bei Prozessidentifikation und Parameterbestimmung ergeben. Bei der elektrochemischen Parameteranpassung verbleiben Mehrdeutigkeiten, die durch den Mehrgrößenansatz vermieden werden konnten. Dies war möglich, obwohl aufgrund der vorhandenen Degradation nur wenig Messzeit zur Verfügung stand. Weiterhin konnten die Parameterwerte durch die elektrochemisch-optische Parameteranpassung bestimmt werden, sodass über Simulationen Vorhersagen zur Verbesserung der Elektrode möglich wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die OIS Messungen neue Informationen für die elektrochemisch-optische Charakterisierung bereitstellen, obwohl die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  als zusätzlicher Freiheitsgrad im elektrochemisch-optischen Modell vorhanden ist.

Die elektrochemisch-optische Charakterisierung der Elektrode basierte auf Transmissionsmessungen. Elektronischer und ionischer Pfad können daher nicht ohne weitere Annahmen voneinander getrennt werden. Die elektrochemisch-optische Charakterisierung würde diese Möglichkeit bieten, sofern Reflexionsmessungen durchgeführt werden. Hierbei wäre jedoch zu beachten, dass die MEPE Elektrode nicht als ideal undurchsichtig angenommen werden darf. Zum gemessenen Photodiodenstrom tragen nicht nur die obersten Aktivmaterialschichten bei, sondern auch tiefer gelegene Aktivmaterialschichten. Das Endringverhalten des Lichts und das Absorptionsverhalten der MEPE Elektrode wirken sich daher auf die Randbedingung  $k_p(x)$  aus. Damit die Information aus Reflexionsmessungen zur elektrochemisch-optischen Parameteranpassung beitragen kann, müsste zunächst die Randbedingung  $k_p(x)$  aufgestellt werden. Die elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen  $Z_{\text{ROIS}(I)}$  und  $Z_{\text{ROIS}(U)}$  müssten dann mit Hilfe der Gl. (4.16) bzw. (4.15) neu berechnet werden.

Mit der elektrochemisch-optischen Charakterisierung steht eine bislang einzigartige Strategie zur Verfügung, die eine getrennte Analyse von ionischen und elektronischen Ladungstransport in Polymeren erlaubt.



# 6 Charakterisierung und Modellierung einer Graphitanode

Die Charakterisierung und Modellierung der für den Einsatz in Lithium-Ionen Batterien entwickelten Graphitanode verfolgt das Ziel, ein tieferes Verständnis für die in der Graphitanode ablaufenden Ladungstransportprozesse zu entwickeln. Mit diesem Wissen erhält man einen Eindruck von den Verlustanteilen einzelner Ladungstransportprozesse, sodass eine Graphitanode auf den Einsatz in Energie- oder Leistungszellen optimiert werden kann. Die Charakterisierung und Modellierung der Graphitanode ist eine große Herausforderung, da (i) eine Vielzahl von Ladungstransportprozessen berücksichtigt werden muss, (ii) die Ladungstransportprozesse miteinander gekoppelt sind, und (iii) die Mikrostruktur der Anode einen großen Einfluss auf das Elektrodenverhalten nimmt.

In diesem Kapitel werden die Herausforderungen (i)-(iii) erstmals mit der Strategie der elektrochemisch-optische Charakterisierung angegangen.

Unterkapitel 6.1 beschreibt den Stand der Technik bei der Entwicklung und Erforschung von Graphitanoden. Die Schwerpunkte liegen dabei auf dem elektrochemischen Verhalten und den optischen Eigenschaften von Graphitanoden. Um den Stand der Technik zu erörtern, wurde eine ausführliche Literaturrecherche angestellt. Auf dieser Basis werden aktuelle Studien, die sich mit den optischen Eigenschaften von Graphitanoden bzw. mit der Charakterisierung der Ladungstransportprozesse beschäftigen, zusammenfassend dargestellt.

Die in dieser Arbeit untersuchte Graphitanode und das dazu verwendete elektrochemische System, sind in Unterkapitel 6.2 beschrieben. In Unterkapitel 6.3 wird die Reflexionsänderung der Graphitanode bei Ladung und Entladung mit unterschiedlichen Messsignalen analysiert und dadurch das geeignetste Messsignal für die elektrochemisch-optische Charakterisierung ausgewählt. In Unterkapitel 6.4 wird die Graphitanodenreflexion stationär charakterisiert. Zusammen mit der quasistationären Charakterisierung in Unterkapitel 6.5 soll das Verhalten der Graphitanode während der Ladung und Entladung tiefgehend verstanden werden. Dieses Verständnis ist wichtig, damit die Form der EIS und OIS Messungen interpretiert werden kann (Kapitel 6.6). Die Inhalte der Unterkapitel 6.2-6.6 wurden teilweise in [132] veröffentlicht. Durch die wichtigen Vorarbeiten kann in Unterkapitel 6.7 die elektrochemisch-optische Charakterisierung auf ein Ersatzschaltbildmodell angewandt werden.

## 6.1 Stand der Technik

### 6.1.1 Graphit als Anodenmaterial

Die Anoden kommerzieller Lithium-Ionen Batterien basieren heute fast ausschließlich auf dem Aktivmaterial Graphit. Graphit ist eine natürlich vorkommende Ressource, kann aber auch industriell, relativ kostengünstig durch das Verkoken kohlenstoffhaltiger Materialien hergestellt werden. Es hat aufgrund seiner Materialeigenschaften einige Vorteile gegenüber anderen Anodenmaterialien, wie metallischem Lithium, Lithium-Legierungen oder Lithium-Oxiden.

#### Materialeigenschaften

Das Graphitgitter besteht aus übereinander geschichteten, hexagonal mit  $\pi$  Bindungen verknüpften Kohlenstoffringen, den sogenannten Graphenlagen. Die Graphenlagen haben eine Dicke von 0,246nm und werden von Van-der-Waals-Kräften zusammengehalten, wobei die Bindungsenergie und die elektrische Leitfähigkeit entlang einer Graphenlage deutlich größer sind als senkrecht zu den Graphenlagen [133]. In der Praxis wird der Begriff Graphit für verschiedene Substanzen aus Kohlenstoff verwendet. Die Kristallstruktur unterscheidet sich mehr oder weniger von dem in Abb. 6.1 gezeigten Graphitgitter und kann auch polykristallin oder amorph sein [134]. Solche Graphite sind genauer als graphitartige Kohlenstoffe zu bezeichnen. Kohlenstoffe ganz ohne messbare Kristallinität, mit mehr oder weniger parallel angeordneten Graphenlagen, heißen nicht-graphitartig. Diese Kohlenstoffe werden vorwiegend bei niedrigen Prozesstemperaturen unter 1500°C aus der Pyrolyse flüssiger Ausgangsstoffe, wie beispielsweise Erdöl gewonnen. Erst bei hohen Prozesstemperaturen (1500°C - 3000°C) können die graphitartigen Kohlenstoffe entstehen [135]. Bei Temperaturen über 3000°C bildet sich der hoch geordnete pyrolytische Graphit (HOPG), dessen Kristallstruktur dem gezeigten Graphitgitter sehr nahe kommt. In Graphitanoden sind heute fast ausschließlich graphitartige Kohlenstoffe mit einer polykristallinen Struktur zu finden.

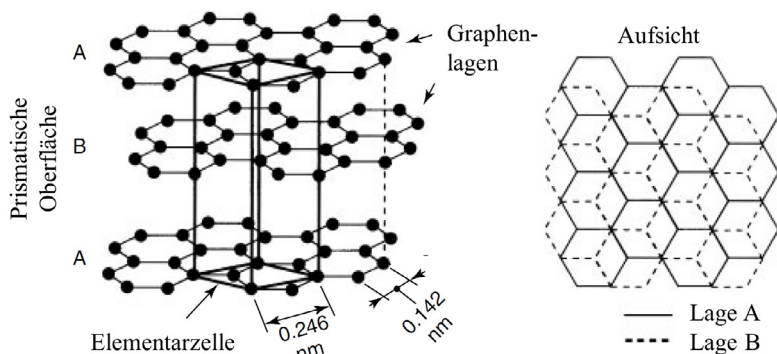


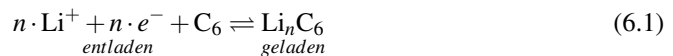
Abb. 6.1: Hexagonale Gitterstruktur von Graphit mit einer A-B-A Abfolge der Graphenlagen (modifiziert nach [136])

Die optischen Eigenschaften einer ungeladenen Graphenlage lassen sich durch die lineare Banddispersion am K-Punkt erklären [137]. „Da die Energielücke Null ist, sind Übergänge

für alle Photonfrequenzen möglich“ [24]. Die Absorption einer Graphenlage ist also über den gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichts unabhängig von der Wellenlänge. Außerdem ist die Absorption einer Graphenlage mit 2.3% sehr hoch, wobei der Reflexionsgrad mit 0.1% sehr gering ist [138]. Auch wenn mehrere Graphenlagen gestapelt sind, kann von derselben Absorptionscharakteristik ausgegangen werden, zumal die Bindungen durch Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Graphenlagen keine Auswirkungen auf die Absorption haben. Es genügen also schon relativ wenige der sehr dünnen Graphenlagen für eine vollständige Absorption. Das ist auch der Grund, weshalb ein ungeladener Graphit sehr schwach reflektiert und dunkelgrau erscheint.

### Lithium Interkalation

Die Ladungsspeicherung in Graphit basiert auf der Einlagerung von Lithium, auch Interkalation genannt. Bei der Interkalation ändert sich die Gitterstruktur in Abhängigkeit des Interkalationsgrads  $n$ , von einer A-B-A Abfolge hin zu einer A-A-A Abfolge. Der Interkalationsgrad kann dabei nicht größer als  $n = 1$  werden, da maximal ein Lithium Atom pro  $C_6$  Kohlenstoffring reversibel gespeichert werden kann. Die Interkalation kann auch mit der faradayschen Reaktionsgleichung



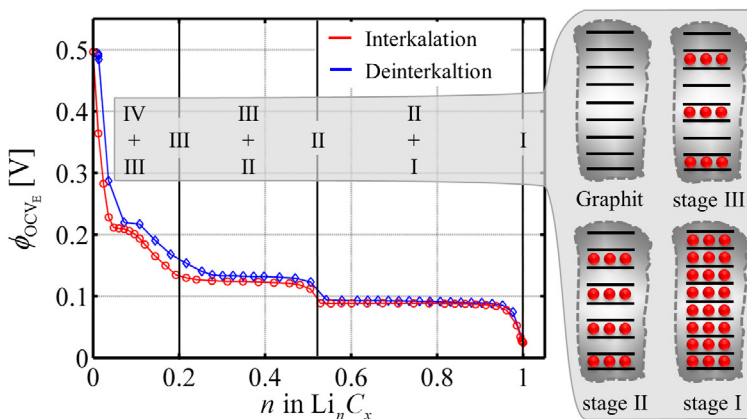
beschrieben werden. Eine formierte Elektrode hat eine theoretische Kapazität von max. 372mAh/g [136]. Diese ist zwar geringer als beispielsweise von metallischem Lithium (3861mAh/g), oder von Lithium-Legierungen (500mAh/g – 800mAh/g), aber höher als von Lithium-Oxiden (200 – 300mAh/g).

Daumas und Hérold [139] haben bereits 1969 herausgefunden, dass Lithium zunächst zwischen jede dritte Graphenlage, dann zwischen jede zweite und schließlich zwischen die verbleibenden Graphenlagen interkaliert. Dieses Staging-Phänomen hat thermodynamische Ursachen. Damit Lithium zwischen Graphenlagen eindringen kann, muss es die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Lagen und die abstoßenden Kräfte von bereits interkaliertem Lithium überwinden [136]. Die abstoßenden Kräfte des interkalierten Lithiums sind deutlich schwächer und eine vollständige Besetzung einer Graphenlage mit Lithium wird energetisch gegenüber der Aufweitung einer neuen Graphenlage bevorzugt.

In Abb. 6.2 ist eine charakteristische Leerlaufkennlinie von Graphit gezeigt. Das von der Lithium Konzentration abhängige Elektrodenpotential  $\phi_{OCV_E}$  liegt zwischen 0.5V und 0.01V. Es sind deutliche Potentialstufen zu erkennen. Ein sprunghaft niedrigeres Elektrodenpotential beim Interkalieren ist erforderlich, wenn z.B. Beispiel in Stage III oder Stage II eine Graphenlage vollständig befüllt ist, und für die Aufweitung der nächsten Graphenlagen dieses Potentialgefälle als treibende Kraft erforderlich ist. Wegen der Aufweitung der Graphenlagen [140–142] dehnt sich bei der Interkalation von Lithium das Graphitgitter um ca. 10% bis 30% aus [143].

Die Aufweitung der Graphenlagen, verursacht durch die Lithium Interkalation, hat einen Einfluss auf die Bandstruktur des Graphits [144]. Wegen der Interbandabsorption ändern sich

die optischen Eigenschaften von Graphit in Abhängigkeit des Interkalationsgrades [145]. Xie und Lu [146] haben mit Hilfe einer spektroskopischen Charakterisierung gezeigt, dass der Interkalationsgrad und die damit einhergehenden Abstände zwischen den Graphenlagen ebenso in nicht-graphitartigen Kohlenstoffen eine Änderung der optischen Eigenschaften bewirken. Weiter lässt sich aus quasistationär aufgenommenen *in-situ* Spektren erkennen, dass es im Wellenlängenbereich zwischen 600nm und 800nm zu einer Verschiebung der spektralen Reflexionsverteilung in Abhängigkeit des Interkalationsgrads kommt.



**Abb. 6.2:** Das Elektrodenpotential  $\phi_{\text{OCV}_E}$  der Interkalationsreaktion von Lithium ist abhängig vom Interkalationsgrad. Der charakteristische Stufenverlauf ist auf die nacheinander ablaufende Besetzung der Graphenlagen zurückzuführen.

Diese Verschiebung bestimmt letztlich die Farbe des nicht-graphitartigen Kohlenstoffs. Von einem Interkalationsgrad  $n = 0$  zu  $n = 0.4$  ändert sich die Farbe von dunkelgrau zu schwarz, von  $n = 0.4$  zu  $n = 0.6$  zu dunkelrot und von  $n = 0.6$  bis  $n = 1.0$  zu einem hellen Gelb [147–149]. In [147] wurde gezeigt, dass die Farbänderung mit Hilfe der Kolorimetrie gemessen werden kann. Diese Methode erlaubt, den Interkalationsgrad einer Graphitanode aus graphitartigem Kohlenstoff zu bestimmen.

Graphit hat bei der Ladungsspeicherung ein Elektrodenpotential von  $\phi_{\text{OCV}_E} = 0.01 \dots 0.5 \text{V}$  und liegt mit diesem Potential deutlich niedriger als Lithium-Legierungen ( $\phi_{\text{OCV}_E} = 0.5 \dots 1.2 \text{V}$ ) und Lithium-Oxide ( $\phi_{\text{OCV}_E} = 0.8 \dots 1.8 \text{V}$ ). Lithium-Ionen Batterien mit Graphitanode weisen deshalb eine höhere Zellspannung auf, die zu einer größeren Energiedichte führt. Im Vergleich zu metallischem Lithium, hat Graphit eine geringere Energiedichte und ein höheres Elektrodenpotential. Metallisches Lithium war aufgrund der unzureichenden Zykleneffizienz, allerdings bisher keine Alternative zu Graphit in kommerzieller Anwendung [135]. Zudem besteht bei der Verwendung von metallischem Lithium ein höheres Sicherheitsrisiko, Lithium ist hochreaktiv. Ungleichmäßige Lithium Abscheidung führt zur Bildung von Dendriten, die einen internen Kurzschluss der Zelle verursachen [150].

### Formierung

Bei der Anfangszyklisierung einer Graphitanode werden, durch Absinken des Elektrodenpotentials, chemische Reaktionen an der Graphitoberfläche ausgelöst [151]. Elektrolytbestandteile



werden zu löslichen, gasförmigen und festen Produkten umgesetzt. Die Feststoffe lagern sich auf der Graphitoberfläche ab und bilden dabei die sogenannte SEI. Diese Deckschicht ist nur wenige Nanometer [152] dick und hat Ähnlichkeit mit einem Feststoffelektrolyt. Wegen ihrer begrenzten Ionenleitfähigkeit beeinflusst die SEI (Solid Electrolyte Interface) den Lithium Austausch zwischen Elektrolyt und Graphit deutlich. Bei Formierungsreaktionen werden Elektronen und Ionen irreversibel umgesetzt, d.h. in den ersten Zyklen werden mehr Elektronen beim Laden aufgenommen, als beim Entladen wieder abgegeben werden können. Die Formierungsreaktionen können in Abhängigkeit des Elektrolyten unterschiedlich in Erscheinung treten. Zwischen den Formierungsreaktionen gibt es Wechselwirkungen, da diese parallel und in Konkurrenz zueinander ablaufen. Generell besteht die Möglichkeit, die Formierung einer Graphitanode mit (i) bestimmten Elektrolytmaterialien oder Elektrolytadditiven [153], (ii) einer Änderung der Betriebsbedingungen wie der Temperatur [154], und (iii) dem elektrischen Strom bzw. Potentialverlauf während der ersten Zyklen [79] zu beeinflussen. Die Komplexität der Formierung erschwert jedoch genaue Vorhersagen zur Qualität einer SEI in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen. Die der Formierung zugrunde liegenden Mechanismen sind bisher nicht im Detail aufgeschlüsselt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Bildung der SEI nach wenigen Zyklen abgeschlossen ist. Die SEI passiviert die Graphitoberfläche dann vollständig, sodass es nicht zu einer weiteren Elektrolytzersetzung kommen kann [133].

### Elektrodeneigenschaften

Um Graphit als Graphitanode in Lithium-Ionen Batterien einsetzen zu können, ist das Material aufzubereiten. Zunächst wird Graphit zu kleinen Partikeln zermahlen, in vielen Fällen mit Leitruß vermischt und anschließend zusammen mit Binder und Lösungsmittel zu einer Paste verarbeitet, um es auf einen Stromableiter (Kupfer, ca.  $10\mu\text{m}$  Dicke) auftragen zu können [155]. Nach einem Trocknungsprozess und anschließender Kalandrierung (Verdichten mit Walzen) bleibt eine Mikrostruktur aus Graphit zurück, die durch die Parameter Schichtdicke, Porosität, Tortuosität, Partikelgröße und Materialzusammensetzung charakterisiert ist.

Das Volumen des insgesamt verwendeten Graphits (Aktivmaterial), bestimmt die Nennkapazität  $C_N$  der so hergestellten Anode. Die Poren sind nach der Herstellung der Lithium-Ionen Batterie mit einem Flüssigelektrolyt gefüllt.

Die Eigenschaften einer Graphitanode lassen sich durch den Herstellungsprozess wie folgt manipulieren:

- Mit einer größeren Masse an Aktivmaterial steigt die Nennkapazität einer Graphitanode. Dadurch nimmt die Elektrodendicke zu, sodass sich beim Laden und Entladen ein größeres Ladungsungleichgewicht über der Elektrode ausbildet (siehe Kapitel 4.1). In der Regel werden daher Graphitanoden mit einer Dicke zwischen  $20\mu\text{m}$  und  $110\mu\text{m}$  in Lithium-Ionen Batterien verwendet. Weiter muss die Graphitanode mechanisch stabil bleiben und die Nennkapazität auf die gegenüberliegende Kathode abgestimmt sein.
- Der Leitruß besteht aus sehr kleinen Kohlenstoffteilchen, die ein sehr großes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis aufweisen. Die Kohlenstoffteilchen sollen durch ihre hohe Leitfähigkeit den elektronischen Ladungstransport in der Mikrostruktur verbessern.
- Eine größere Porosität wirkt sich zunächst positiv auf den ionischen Ladungstransport in einer Elektrode aus, verursacht aber ein größeres Volumen bei gleicher Aktivmaterialmenge

(Kapitel 2.2.2) und verschlechtert dadurch den elektronischen Ladungstransport. Ein größeres Volumen bei gleichbleibender Nennkapazität senkt hingegen die in einer Lithium-Ionen Batterie erzielbare Energiedichte.

- Die Kombination der Parameter Porosität und Partikelgröße bestimmt die aktive Oberfläche zwischen Graphit und Elektrolyt. Je größer die aktive Oberfläche ist, desto einfacher kann Lithium in den Graphitpartikel interkalieren.
- Die Partikelgröße und die Partikelform bestimmen die durchschnittliche Weglänge, die das Lithium durch die Festkörperlithiumdiffusion zurücklegen muss.

Die Mikrostrukturparameter bestimmen demnach auf vielfältige Art und Weise die Leistungsfähigkeit einer Graphitanode.

### 6.1.2 Charakterisierung der Ladungstransportprozesse

Die Herausforderung besteht darin, die Eigenschaften der Graphitanode so zu optimieren, dass sie den Anforderungen hinsichtlich der Energie- und Leistungsdichte gerecht wird. Eine gezielte Optimierung ist nur möglich, sofern die durch Ladungstransportprozesse verursachten Überspannungen und die somit induzierten Ladungstransportverluste bekannt sind. Dazu sollen die Ladungstransportprozesse zunächst in einem physikalisch basierten Modell einzeln aufgelöst werden.

#### Literatur

Abb. 6.3 zeigt, welche Ladungstransportprozesse und Überspannungen in einer Graphitanode auftreten, und welche ESB Elemente Illig et. al [156] im Kettenleitermodell (TLM) zur physikalischen Modellierung angewendet haben. Außer in [156] wurden Graphitanoden mit einer Dicke von  $20\mu\text{m}$  bis  $110\mu\text{m}$  bereits in sehr vielen Veröffentlichungen mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie charakterisiert [157–165]. Die mit Hilfe der Messdatenanalyse entwickelten Ersatzschaltbildmodelle unterscheiden sich insbesondere in den relevant eingestuft Ladungstransportprozessen, als auch in der Auswahl der zur Modellierung benötigten ESB Elemente:

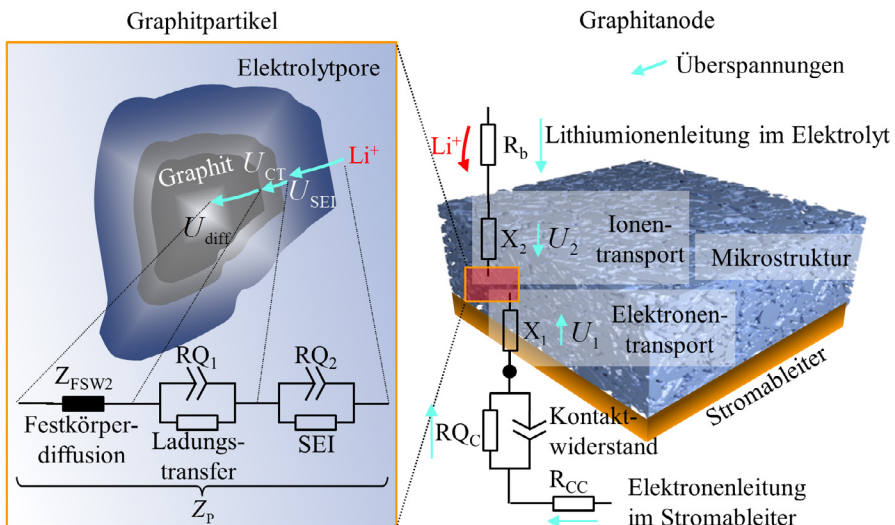
- In einigen Veröffentlichungen wurde in den gemessenen EIS Spektren ein induktiver Ast beobachtet, der durch eine Induktivität modelliert wurde.
- Die Ladungstransportprozesse Elektronentransport im Stromableiter ( $P_{CC}$ ) und Lithium-Ionentransport im Elektrolytvolumen vor der Elektrode ( $P_{b-EI}$ ) wurden nicht unterschieden und mit einem elektrischen Widerstand modelliert.
- Der Elektronentransport vom Stromableiter in die Graphitanode ( $P_{CR}$ ) wurde in [156, 162, 165] mit einem RQ Element modelliert, das als Kontaktwiderstand bezeichnet wurde. In den weiteren Studien wurde  $P_{CR}$  nicht berücksichtigt.
- Der Lithium-Ionentransport durch die SEI ( $P_{SEI}$ ) wurde in Kombination mit dem Ladungstransfer ( $P_{CT}$ ) als relevant identifiziert. Die Autoren der Studien [156, 160, 162, 165] haben  $P_{SEI}$  und  $P_{CT}$  jeweils mit einem RQ Element modelliert. Levi et. al [157] haben  $P_{SEI}$  mit einem Verhaltensmodell aus fünf RC Elementen nachgebildet. In [158, 159, 163]

wurde  $P_{CT}$  mit nur einem RC Element modelliert. In den Studien [157, 159, 163] kann der Ladungstransfer ( $P_{CT}$ ) mit zwei RC Elementen beschrieben werden, nach Funabiki et. al [158] mit einem einzelnen Widerstand und nach La Mantia et. al [164] mit einer Serienschaltung aus Widerstand und Kapazität.

- Mit Ausnahme der Arbeit von Xu [163] (hier lag der Fokus auf einer detaillierten Analyse von  $P_{CT}$  und  $P_{SEI}$ ) wurde der Prozess der Li-Festkörperdiffusion im Partikel ( $P_{FD}$ ), entweder mit einem FSW Element oder mit einer Kombination aus FLW Element und Kapazität nachgebildet.
- In [156, 157, 159, 164] wurde der Lithium-Ionentransport in den elektrolytgefüllten Poren der Elektrode ( $P_2$ ) sowie der Elektronentransport im Graphit ( $P_1$ ) durch Widerstände im elektronischen bzw. ionischen Pfad eines Kettenleitermodells (TLM) berücksichtigt. Nach den Studien [158, 160, 162] kommt man hingegen selbst bei einer relativ großen Elektrodendicke ( $L > 50\mu\text{m}$ ) ohne ein TLM aus.

Der Prozess  $P_1$  und somit der elektronische Pfad wurde aufgrund der Annahme einer hohen elektronischen Leitfähigkeit von Graphit in den Kettenleitermodellen jedoch vernachlässigt.

Der Widerstand für  $P_2$  wurde mit Ausnahme der Untersuchungen in [156] bei der Messdatenanalyse ermittelt. In [156] wurde der Widerstand für  $P_2$  zusätzlich aus einer experimentellen Mikrostrukturanalyse der Graphitanode und der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnet. Der Widerstandswert aus der Messdatenanalyse war allerdings deutlich größer, als der zuvor aus der Mikrostrukturanalyse und Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnete Wert. Für die Differenz konnte bisher keine eindeutige Erklärung gefunden werden.



**Abb. 6.3:** Ladungstransportprozesse und Überspannungen in einer Graphitanode, Ersatzschaltbildmodell nach Illig et. al [156]

Für Graphitanoden existieren somit eine große Anzahl unterschiedlicher Ersatzschaltbildmodelle, die eine elektrochemische Parameteranpassung mit geringen EIS Residuen zulassen. Demnach konnten wesentliche Zusammenhänge, zwischen der Mikrostruktur und den Ladungstransportverlusten sowie deren Auswirkung auf die Leistungsdichte der Graphitanode, nicht eindeutig geklärt werden. Der Grund dafür könnte sein, dass selbst die physikalischen Gleichungen der einfacheren Modelle mindestens acht freie Parameter enthalten. Wegen der vielen Freiheitsgrade können die unterschiedlichsten EIS Spektren simuliert werden, sodass Mehrdeutigkeiten entstehen. Dies könnte die unterschiedlichen Forschungsansätze der Modellbildung erklären.

Um Mehrdeutigkeiten vermeiden zu können, haben bisher ausschließlich Illig et. al [156] systematisch die Betriebsbedingungen Temperatur und SOC variiert. Dabei ging man davon aus, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Ladungstransportprozesse mit dem Arrheniusverhalten der Reaktionskinetik beschreiben lässt. Dieser mathematische Zusammenhang wurde in ein erweitertes Gütekriterium für die elektrochemische Parameteranpassung implementiert. Mit der Temperaturvariation war man in der Lage, die Parameteranpassung zu stabilisieren. Neben den EIS Residuen, wurde zudem die DRT zur Modellevaluation verwendet. Mit Hilfe dieser Vorgehensweise konnte gezeigt werden, dass der Ladungstransportprozess  $P_2$  für weit größere Verluste verantwortlich ist, als man von der Mikrostrukturanalyse und der Leitfähigkeit des Elektrolyten erwartet hatte.

### Optische Methoden

In der Literatur findet sich neben der Variation von Betriebsbedingungen ein weiterer Ansatz, bei diesem das dynamische Verhalten einer Graphitanode mit optischen Messungen charakterisiert werden soll. Von Harris et. al [149] wurde die Farbe der Elektrode beim Laden und Entladen in einer Seitenansicht beobachtet. Aus dem beobachteten Farbverlauf konnte ein Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke nachgewiesen werden. Mit dieser Methode waren jedoch nur qualitative Aussagen zu den Ladungstransportprozessen möglich. Das zur Analyse eingesetzte elektrochemisch-optische Modell enthielt nur eine effektive Diffusionskonstante für die gesamten Ladungstransportprozesse. Daher besteht unter anderem keine Möglichkeit, die Prozesse  $P_{FD}$  und  $P_2$  zu differenzieren. Darüber hinaus wurde keine Korrelation der optischen und elektrochemischen Messungen während der Ladung und Entladung durchgeführt. Weiterhin wurde das Graphitanodenpotential ohne Referenzelektrode gemessen, sodass die Überspannung über der verwendeten Lithium Gegenelektrode das Ergebnis beeinflusst hat.

## 6.2 Elektrochemisches System

Die Graphitanode wurde als Arbeitselektrode (WE) in der Testzelle für Reflexionsmessungen untersucht. Die optischen Eigenschaften  $O_{E\lambda}$  der Graphitanode wurde durch Messung der Graphitanodenreflexion  $R_O$  charakterisiert. Das Zellgehäuse und der Zellstapel wurden bereits detailliert in Kapitel 3.4.2 beschrieben. An dieser Stelle werden die für den Zellstapel ausgewählten Elektroden und deren Eigenschaften im Detail beschrieben.

Voraussetzung für die Charakterisierung der Ladungstransportprozesse ist eine abgeschlossene Formierung der Graphitanode. Die Gegenelektrode (CE) muss daher ausreichend Lithium für Formierung und Zyklisierung der WE bereitstellen. Nach der Formierung der WE werden die dabei entstandenen Gase durch Wiederbefüllen der Testzelle entfernt, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben.

Als Flüssigelektrolyt wird einmolar in EC:EMC (1:1) gelöstes Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) eingesetzt. Die Elektrolytleitfähigkeit  $\sigma$  beträgt  $5 \cdot 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ .

### 6.2.1 Graphit Arbeitselektrode

Die Graphit WE (Durchmesser 5 mm) wurde aus kommerziell erhältlichen Graphitanodensheets des Herstellers MTI Corporation gewonnen und war bis zu Beginn der Untersuchungen un lithiiert.

Die Eigenschaften der Graphitanode sind in Abb. 6.4a-c zusammengefasst. In Abb. 6.4a sind die Spezifikationen der MTI Graphitanode angegeben, die bis auf die elektronische Leitfähigkeit dem Herstellerdatenblatt entnommen sind. Die effektive elektronische Leitfähigkeit wurde in [166] experimentell bestimmt.

Die REM Aufnahmen in Abb. 6.4c zeigen die un lithiierte Graphitanodenoberfläche, die aus miteinander verbundenen Graphitpartikeln besteht. Der durchschnittliche Graphitpartikelradius wird auf  $10 \mu\text{m}$  geschätzt.

Die Mikrostruktur der Graphitanode wurde von der RJL Micro & Analytic GmbH mit Hilfe einer Computertomographie im un lithiierten Zustand rekonstruiert (Abb. 6.4b). Aus der Mikrostrukturrekonstruktion wurden nach dem Verfahren von Ender [84] die Graphit/Poren Volumenanteile und die Tortuosität errechnet. Aus diesen Parametern ergibt sich nach Gl. (2.9) die effektive ionische Leitfähigkeit zu:  $\sigma_{\text{eff}} = 0.121 \cdot \sigma$ .

Bevor die Charakterisierung erfolgen konnte, wurde die Arbeitselektrode mit dem CC-CV Ladeverfahren über mindestens fünf Zyklen formiert. Für ein vollständiges Laden bzw. Entladen wurde eine Relaxationsphase (CV) von mindestens einer Stunde abgewartet. Die Spannungsgrenzen bei der Zyklisierung orientierten sich am Interkalationsgrad. Nach Abb. 6.2 ist bei einem Elektrodenpotential  $\phi_E = 10\text{mV}$  der Interkalationsgrad  $n = 1$ . Im Folgenden wird daher als  $\phi_E = 10\text{mV}$  der SOC 100% definiert. Ein Potential  $\phi_E = 500\text{mV}$  bewirkt einen Interkalationsgrad  $n \approx 0$  und definiert somit den SOC 0%. Entsprechend dieser Potentiale wurden die Spannungsgrenzen bei der Zyklisierung gewählt.

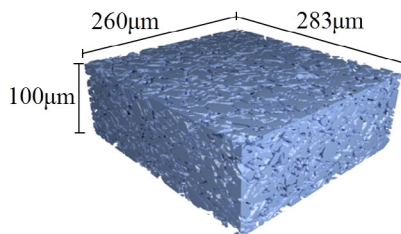
### 6.2.2 Graphit Gegenelektrode

Die elektrochemisch-optische Charakterisierung sollte für den Bereich SOC 0% bis SOC 100% möglich sein. Für die Gegenelektrode (CE) (Außendurchmesser 17.5 mm, Innendurchmesser 6 mm) wurden die Optionen Lithium, Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ ) Kathode, un lithiierte und lithiierte MTI Graphitanoden untersucht. Die CE-Fläche ist in der Testzelle um ein Vielfaches (Faktor 11) größer als die WE-Fläche. Daher stellt die CE, unabhängig von der

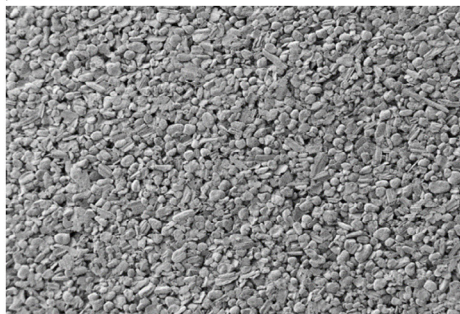
gewählten Option, ausreichend Lithium für die Charakterisierung bereit. Bei den Optionen Lithium,  $\text{LiFePO}_4$  und unlithiierte MTI Graphitanode wurde allerdings der Beobachtungsraum zwischen WE und Glasscheibe beeinträchtigt (Abb. 6.5).

Beim Einsatz der Lithium-CE bildeten sich an der Oberfläche der Glasscheibe Lithium Dendriten. Der Einsatz einer  $\text{LiFePO}_4$  Kathode führte in dem  $\text{LiClO}_4$  Elektrolyt zu chemischen Reaktionen mit Gasentwicklung. Zur Gasentwicklung kommt es ebenfalls, wenn eine unlithiierte Graphitanode zunächst über die Lithium Referenzelektrode lithiiert wird und es zur SEI Formierung kommt. Aufgrund der unkontrollierbaren Beeinträchtigung des Beobachtungsraums schieden diese Optionen aus. Eine bereits formierte Graphitanode (im lithiierten Zustand) ist dagegen besser als CE geeignet, da die Gasentwicklung vor Verwendung abgeschlossen ist. Die Formierung wird deshalb in einem EL-Cell Gehäuse [22] mit dem CC-CV Ladeverfahren (gleiche Parameter wie für die WE) durchgeführt.

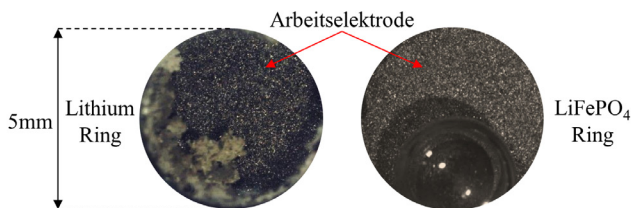
a)	Spezifikationen	b)	Mikrostruktur
Hersteller	MTI Corporation	Volumenanteil Graphit	56.5%
Stromableiter	Kupferfolie 9 $\mu\text{m}$ Dicke	Volumenanteil Poren	43.5%
Binder	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) Carboxymethylcellulosen (CMC)	Tortuosität (Poren) $\tau_T$	3.42
Aktivmaterial	Komposit Graphit	Effektive ionische Leitfähigkeit (Poren) $\sigma_{\text{eff}}$	$6.35 \cdot 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$
Gewicht Aktivmaterial	3.856g	Aktive Oberfläche $a_v$	$0.33 \mu\text{m}^{-1}$
Dichte Aktivmaterial	80g/cm <sup>2</sup>		
Dicke Aktivmaterial L	100 $\mu\text{m}$		
Anteil Aktivmaterial	95.7%		
Effektive elektronische Leitfähigkeit	ca. $10 - 30 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$		



c) REM



**Abb. 6.4:** a) Spezifikationen Graphitanode. b) Mikrostrukturparameter (ermittelt wie in [20]). c) REM-Aufnahmen der Anodenoberfläche



**Abb. 6.5:** Beeinträchtigung des Beobachtungsraums durch Dendriten und Gasblasenbildung von der Ring-CE (Lithium und LiFePO<sub>4</sub>)

## 6.3 Untersuchung der Graphitanodenreflexion

Die Graphitanodenreflexion wurde zunächst während der Ladung und Entladung mit der C-Rate C/5 beobachtet. Die Graphitanodenreflexion wurde dazu mit dem UV/VIS Spektrometer, der Photodiode und dem Lichtmikroskop aufgenommen.

In Abb. 6.6a sind die spektrale Verteilung des gemessenen Strahlungsflusses  $I_{S\lambda}$  und der Photodiodenstrom  $I_S$  gezeigt. Abb. 6.6b zeigt die mikroskopische Untersuchung während der beiden Halbzyklen.

### Optische Eigenschaften der Graphitanode

Die Graphitanodenreflexion  $R_O$  ändert sich über den gesamten SOC Bereich. Direkt nach dem Start der Interkalation kann eine Abnahme des spektralen Strahlungsfluss  $I_{S\lambda}$  beobachtet werden. Mit zunehmendem SOC folgt ein Anstieg von  $I_{S\lambda}$ , der bei SOC 50% sprunghaft verläuft und bis zum Ende des Interkalationsvorgangs immer weiter abflacht. Die größte Reflexionsänderung tritt im SOC Bereich größer als 50% auf. Das  $I_{S\lambda}$  Maximum ist am Ende der Interkalation, nach der einstündigen CV-Phase mit  $\phi_E = 10\text{mV}$  erreicht. Danach beginnt die Deinterkalation und  $I_{S\lambda}$  geht sprunghaft zurück, bis bei SOC 40% ein Minimum erreicht ist. Zu geringeren SOC hin nimmt  $I_{S\lambda}$  wieder leicht zu und steigt bis auf den Anfangswert.

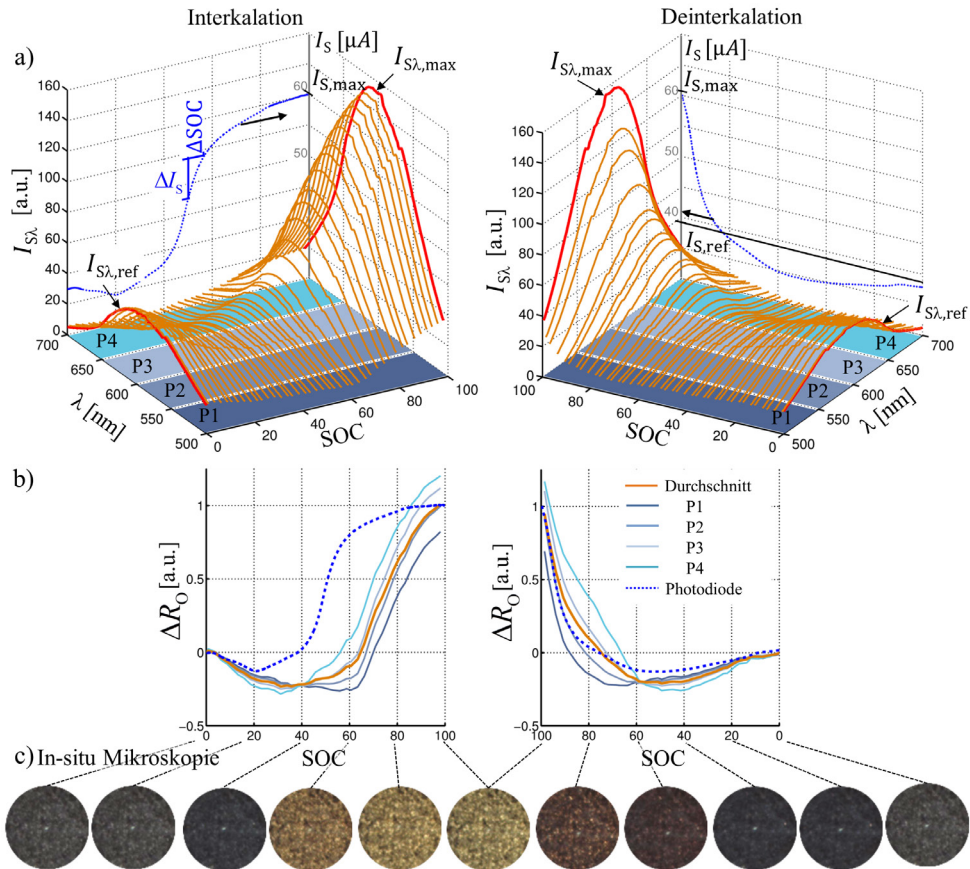
Die Beobachtungen zeigen, dass  $R_O$  stark vom Lithiumgehalt in der Anode abhängt. Aus dem Vergleich der beiden Halbzyklen geht hervor, dass die sprunghafte Reflexionsänderung während der Entladung im Vergleich zur Ladung bei signifikant höheren SOC auftritt. Diese Hysterese zwischen den Halbzyklen ist ebenso in den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 6.6c) zu erkennen. Die Ursache der Hysterese wird in den Kapiteln 6.4 und 6.5 im Detail analysiert.

### Normierung des Messsignals

Beim Aufbau der Testzelle und deren Einbau in die optische Bank gibt es Toleranzen, die eine reproduzierbare Messung des spektralen Strahlungsfluss  $I_{S\lambda}$  erschweren. Im Folgenden soll die Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  der Graphitanode durch Normierung des Photodiodensignals bzw. des Spektrometersignals berechnet werden. Um untersuchen zu können, welchen Einfluss die Grenzen eines Wellenlängenbandes auf  $\Delta R_O$  nehmen, wurde die Reflexionsänderung  $R_O$  für das Spektrum von  $\lambda_1 = 500\text{nm}$  bis  $\lambda_2 = 700\text{nm}$  und für jedes der vier Teilspektren (P1-P4) mit Hilfe von Gl. (4.12) berechnet ( $I_{S\lambda,\text{max}}$  und  $I_{S\lambda,\text{ref}}$  siehe Abb. 6.6a). Das Spektrometer wurde als ideal



angenommen ( $s_\lambda = 1$ ), sodass die Berechnung einer Mittelwertbildung entspricht. Mögliche Lichtbrechungen an den Grenzflächen (z.B. zwischen Glasscheibe und Elektrolyt) seien zudem nicht von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängig - die Strahlungsübertragung  $s_{k\lambda}$  zwischen Elektrodenoberfläche und Spektrometer ist in einem solchen Fall unabhängig von der Graphitanodenreflexion  $R_O$ .



**Abb. 6.6:** Untersuchung der Graphitanodenreflexion während eines Zyklus. Für die Interkalation bzw. die Deinterkalation von Lithium werden eine CC-Phase mit C/5 und eine einstündige CV-Phase bei  $\phi_E = 10\text{mV}$  bzw.  $\phi_E = 500\text{mV}$  eingestellt. a) spektraler Strahlungsfluss  $I_{S\lambda}$  und Photodiodenstrom  $I_S$ . b) normierte Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  über dem SOC, berechnet aus  $I_S$  und den Wellenlängenbereichen P1-P4 von  $I_{S\lambda}$ ; die rot markierten Spektren wurden als Referenz für die Normierung verwendet. c) lichtmikroskopische Untersuchung

Die Ergebnisse der Normierung sind in Abb. 6.6b dargestellt. Die Teilspektren (P1-P4) beginnen und enden jeweils beim gleichen Reflexionswert. Die Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  ist demnach über den gesamten Spektralbereich vollständig reversibel. Die Teilspektren sind dabei zueinander verschoben und weisen somit eine leicht unterschiedliche SOC Abhängigkeit auf. Die höheren Wellenlängen (P3, P4) laufen den niedrigeren Wellenlängen (P1, P2) voraus.



Das Ergebnis ist im Einklang mit der Studie zur Interbandabsorption von Xie und Lu [146]. Mit dieser kann die in der lichtmikroskopischen Untersuchung sichtbare Farbänderung über den SOC erklärt werden. Trotz der Verschiebung der Teilspektren lässt sich der Verlauf der einzelnen Wellenlängenbereiche gut mit einer Mittelwertbildung nachbilden. Die absolute Änderung von  $R_O$  dominiert gegenüber der leichten Verschiebung zwischen den Teilspektren. Die Mittelwertbildung führt demnach nicht zu einem signifikanten Informationsverlust. Das Prinzip einer Mittelwertbildung über einen großen Wellenlängenbereich wird in ähnlicher Weise bei der Messung unter Verwendung der Photodiode angewandt. Hierbei ergibt sich der Photodiodenstrom  $I_S$  durch eine gewichtete Multiplikation mit der Empfindlichkeit  $s_\lambda$  (Gl. (4.7)). Die durch Normierung von  $I_S$  über Gl. (4.10) berechnete Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  ( $I_{S,max}$  und  $I_{S,ref}$  siehe Abb. 6.6a) sollte in etwa mit dem  $\Delta R_O$  der gemittelten Spektromettermessung übereinstimmen. Beim Laden werden allerdings recht deutliche Abweichungen sichtbar. Die Abweichungen können wegen der dominierenden absoluten Änderung von  $R_O$  nicht alleine auf die unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit  $s_\lambda$  von Photodiode und Spektrometer zurückgeführt werden, sondern sind experimentellen Ursprungs. Zum Beispiel ist die Synchronisation der Spektromettermessung mit den elektrochemischen Messungen nicht allzu präzise, was zu einer Verschiebung des gemessenen SOC führt. Außerdem unterliegt das  $s_\lambda$  der Spektromettermessung einem Temperaturdrift. Die weiteren Messungen zur Bestimmung von  $\Delta R_O$  wurden aus diesen Gründen ausschließlich mit der Photodiode durchgeführt.

### SOC Inhomogenität

Zur Beurteilung der SOC Inhomogenität der Graphitanodenoberfläche wurde in Kapitel 3.4.2.2 bereits die maximale Grauwertabweichung auf der Oberfläche bei einer Zyklisierung mit  $C/2$  ermittelt. Bei der Interkalation tritt eine maximale Grauwertabweichung von 7% im steilen Anstieg von  $I_S$  (in etwa bei SOC 50%) auf. Bei der Deinterkalation beträgt die maximale Grauwertabweichung nur 2.5% und liegt im flacheren Teil der  $I_S$  Kurve (zwischen SOC 40% und SOC 20%).

Der Photodiodenstrom  $I_S$  entspricht näherungsweise einer Mittelwertbildung über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich, sodass  $\Delta I_S$  näherungsweise die Grauwertabweichung beschreibt. Eine Grauwertabweichung von 7% verursacht daher ein  $\Delta I_S$  von etwa 7%. Mit dem in Abb. 6.6a gegebenen Zusammenhang zwischen  $I_S$  und SOC lässt sich abschätzen, welche SOC Änderung  $\Delta SOC$  mit  $\Delta I_S$  einhergeht. Mit dieser Vorgehensweise kann die SOC Inhomogenität der Graphitanodenoberfläche bei gegebener Grauwertabweichung quantifiziert werden. Bei der Interkalation führt an der Stelle  $I_S$  (SOC = 50%) ein  $\Delta I_S = 7\%$  zu einem  $\Delta SOC = 3\%$ . Die maximale Grauwertabweichung von 2.5% bei der Deinterkalation zwischen SOC 40% und SOC 20% verursacht ein  $\Delta SOC$  kleiner als 3%.

Die folgenden Messungen in Kapitel 6.4 und 6.5 wurden bei C-Raten geringer als  $C/2$  ausgeführt, sodass von einer homogenen Elektrodenfläche ausgegangen werden kann. Die Folgen der SOC Inhomogenität für dynamische Messungen werden im Rahmen der Entwicklung eines physikalischen Ersatzschaltbildmodells in Kapitel 6.7 diskutiert.

## 6.4 Stationäre elektrochemisch-optische Charakterisierung

Stationäre Messungen leisten einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung der Graphitanode. Bei idealer Ausführung gilt für die Überspannung  $U_C$  beim Laden und Entladen  $U_C = 0$ , sodass man aus den aufgenommenen Leerlaufkennlinien wichtige Informationen erhält:

- Leerlaufkennlinien geben Aufschluss über das Stagingverhalten des Graphits. In Kapitel 6.4 wird anhand der elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Leerlaufkennlinien diskutiert, inwiefern sich das Stagingverhalten auf die zuvor beobachtete Hysterese der Graphitanodenreflexion auswirkt.
- Nach Kapitel 4.2 sind stationäre Messungen dazu geeignet, die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  in einem Arbeitspunkt zu identifizieren. Die Empfindlichkeit  $\bar{k}$  ist ein Kriterium für die Auswahl der Arbeitspunkte zur dynamischen Charakterisierung (siehe Kapitel 6.6). Des Weiteren wird  $\bar{k}$  als Startwert für die elektrochemisch-optische Parameteranpassung benötigt (siehe Kapitel 6.7).
- Eine Ableitung der elektrochemischen Leerlaufkennlinie nach der Spannung ergibt die differentielle Kapazität  $C_{ICA}$  (siehe Kapitel 6.4.1). Daraus lässt sich die differentielle Kapazität  $C_{\Delta Int}$  eines AP berechnen, die als Startwert für die elektrochemisch-optische Parameteranpassung der Graphitanode von Bedeutung ist (siehe Kapitel 6.7).

Im vorherigen Kapitel wurde die prägnanteste Hysterese im SOC Bereich zwischen 50% und 100% festgestellt. In diesem Bereich ist aufgrund der großen Reflexionsänderung auch eine ausreichende elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  zu erwarten, sodass die Messergebnisse eine aussagekräftige Interpretation erlauben. Alle weiteren in dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungen der Graphitanode wurden deshalb im SOC Bereich zwischen 50% und 100% durchgeführt. Nach der elektrochemischen Leerlaufkennlinie (Abb. 6.2) entspricht dieser SOC Bereich dem Übergang zwischen Stage II und Stage I.

Im Folgenden wird zunächst das Messprogramm definiert, in den Kapiteln 6.4.1-6.4.3 werden die Messergebnisse vorgestellt und abschließend die unterschiedlichen Leerlaufkennlinien diskutiert.

### Relaxationsverhalten

Das Messprogramm zur Charakterisierung der Graphitanode ist auf das Relaxationsverhalten der Graphitanode anzupassen. In Abb. 6.7 ist das Relaxationsverhalten der Graphitanode nach einer CC-Phase ( $I_C = C/5$ ) gezeigt.

Zu erkennen ist, dass der Strom  $I_C$  am Ende einer CV-Phase ( $\phi_E = 89\text{mV}$ , Dauer 10h), nahezu auf den Selbstentladestrom  $I_{SD}$  relaxiert (Arbeitspunkt (AP)). Nach dieser Relaxationsphase ist davon auszugehen, dass die Überspannung  $U_C$  zurück relaxiert ist, und ein stationärer Zustand der Elektrode erreicht wird. Nach 20h kann schließlich der Selbstentladestrom  $I_{SD}$  der optischen Testzelle abgelesen werden. Im untersuchten Potentialbereich liegt dieser zwischen  $2\mu\text{A}$  und  $3\mu\text{A}$ . Die gemessenen Werte stimmen mit Ergebnissen von Levi et. al [32] ( $I_{SD} \approx 2.5\mu\text{A}$ ) überein.

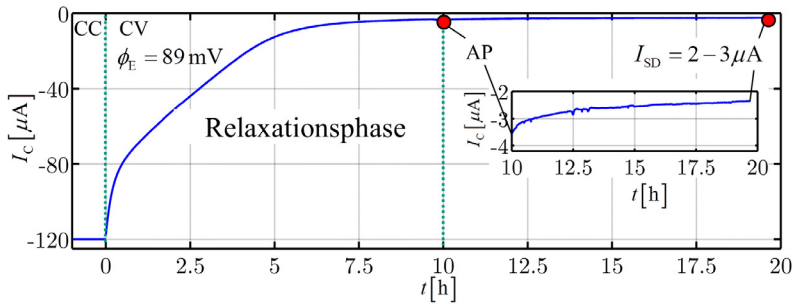


Abb. 6.7: Relaxationsverhalten der Graphitanode in einer CV-Phase ( $\phi_E = 89\text{mV}$ ) nach dem Laden mit  $C/5$

### Messprogramm

Die Graphitanode wurde zunächst vollständig entladen. Anschließend wurde der Startpunkt (SOC 50%,  $\phi_E = 112\text{mV}$ ) der stationären Messung mit einem Strom  $I_C = C/5$  angefahren. Der Startpunkt liegt in Stage II und lässt sich aufgrund des großen Gradienten in der elektrochemischen Leerlaufkennlinie sehr gut über eine CV-Phase (10h) anfahren. Im Gegensatz dazu ist der Gradient im Bereich des Stageübergangs sehr gering. Zwischen den beiden Stages wurde der SOC daher mit einer CC-Phase ( $I_C = C/40$ ) eingestellt. Bei der Einstellung von  $I_C$  wurde der Selbstentladestrom  $I_{SD}$  der optischen Testzelle entsprechend Gl. (3.1) berücksichtigt, da  $I_{SD}$  mehr als 10% von  $I_C$  betragen hat.

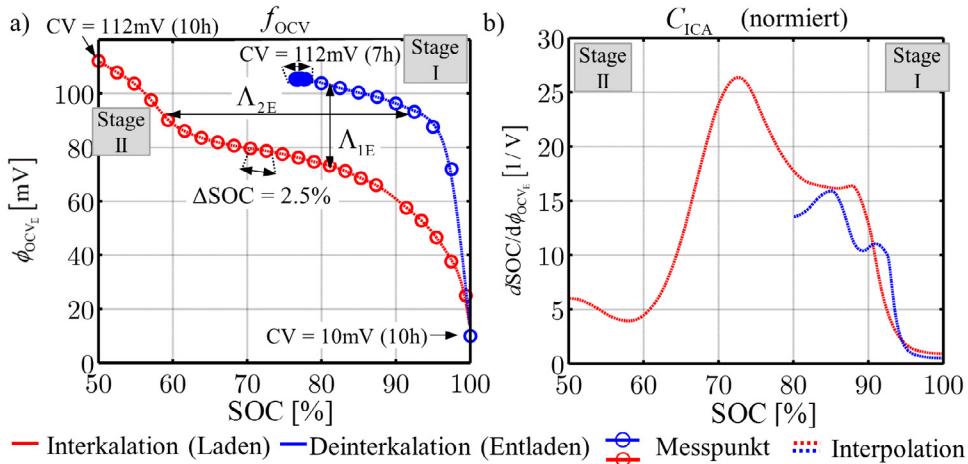
Die Dauer der CC-Phasen wurde entsprechend einer SOC Änderung von 2.5% gewählt. Nach jeder CC-Phase wurde eine 60s OCV-Phase angehängt und im Anschluss daran ein Messpunkt (Elektrodenpotential  $\phi_E$  und Photodiodenstrom  $I_S$ ) aufgenommen. Während der OCV-Phasen sollte ein Großteil der beim Laden bzw. Entladen entstandenen Überspannungen  $U_{CT,i}$  relaxiert sein. Längere OCV-Phasen wären für eine vollständige Relaxation wünschenswert, würden aber wegen der andauernden Selbstentladung zu größeren Unsicherheiten bei der SOC Bestimmung führen.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurde die Graphitanode geladen, bis der erste Halbzyklus abgeschlossen war (SOC 100%,  $\phi_E = 10\text{mV}$ ). Nach Abschluss des ersten Halbzyklus wurde eine CV-Phase (10h) eingefügt und anschließend die Graphitanode mit dem gleichen Verfahren wieder entladen. Der Endpunkt des zweiten Halbzyklus wurde über das Potential des Startpunkts ( $\phi_E = 112\text{mV}$ ) definiert. Am Endpunkt wurde erneut eine CV-Phase (7h) eingefügt. Das Messprogramm für die stationäre elektrochemisch-optische Charakterisierung dauert bei einer bereits formierten Zelle ca. 75h. Die Temperatur der Testzelle wurde auf  $25^\circ\text{C}$  eingestellt.

#### 6.4.1 Elektrochemische Leerlaufkennlinie

Die elektrochemische Leerlaufkennlinie  $f_{OCV}(\phi_{OCV_E})$  ist in Abb. 6.8a gezeigt. Die Messpunkte wurden an eine Spline Funktion [167] angepasst, sodass zwischen den Messpunkten interpoliert werden kann. Der SOC Bereich kleiner als 90% lässt sich sehr gut mit der Spline Interpolation an die Messpunkte anpassen. Bei höheren SOC weicht die interpolierte Kurve wegen der

größeren SOC Abhängigkeit leicht ab. Durch Ableiten der interpolierten Kurve nach dem SOC lässt sich die differentielle Kapazität  $C_{ICA}(SOC)$  in Abb. 6.8b berechnen (Gl. (3.5)).



**Abb. 6.8:** (a) Elektrochemische Leerlaufkennlinie  $f_{OCV}(\phi_{OCV_E})$ . (b) Nach Gl. (3.4) berechnete differentielle Kapazität  $C_{ICA}(SOC)$ , Ableitung der mit Hilfe einer Spline Funktion interpolierten Kurve von (a)

Während der Ladung flacht die elektrochemische Leerlaufkennlinie nach dem Verlassen von Stage II (SOC 60%) ab. Erst bei SOC 90% nimmt die Steigung der elektrochemischen Leerlaufkennlinie wieder deutlich zu. Während der Entladung ist zunächst ein starker Abfall der elektrochemischen Leerlaufkennlinie (beim Verlassen von Stage I) sichtbar, auf welchen ein erneutes Abflachen (bei SOC 90%) folgt. Beim Entladen wurden ausschließlich Werte bis SOC 75% aufgenommen. Die Messung brach bei SOC 75% ab, da hier der Endpunkt erreicht wurde ( $\phi_E = 112mV$ ).

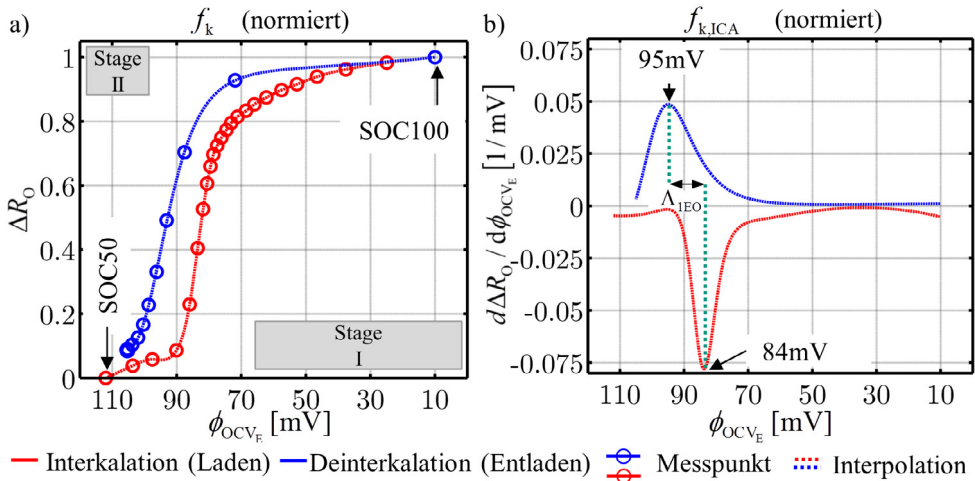
Im Bereich zwischen SOC 75% und SOC 100%, lässt sich aus der Spannungsdifferenz zwischen den Halbzyklen eine Spannungshysterese  $\Delta\phi_E \approx 30mV$  ablesen. Des Weiteren kann der Kurvenverlauf auch über eine SOC-Hysterese  $\Delta SOC$  charakterisiert werden. Das Maximum von  $\Delta SOC$  liegt bei ca. 33%. Während der am Endpunkt eingestellten CV-Phase (7h) lässt sich eine leichte Tendenz zu tieferen SOC erkennen, einen klaren Trend zur Mitte der Hysterese gibt es nicht.

Das Maximum von  $C_{ICA}(SOC)$  liegt beim Laden im flachen Bereich der elektrochemischen Leerlaufkennlinie (bei SOC 72.5%). In Stage I und Stage II nimmt  $C_{ICA}(SOC)$  die geringsten Werte an. Der Abstand zum Maximum ist in Stage I (Faktor 25) deutlich höher als in Stage II (Faktor 7).

Die Form der elektrochemischen Leerlaufkennlinie unterscheidet sich nicht signifikant zwischen den beiden Halbzyklen, sodass  $C_{ICA}(SOC)$  unabhängig vom Halbzyklus sein sollte. Die dennoch sichtbaren Abweichungen können mit Ungenauigkeiten der Spline Interpolation zusammenhängen, die sich im hohen SOC Bereich wegen der wenigen Messpunkte besonders auswirken. Für die weiteren Auswertungen sind diese Abweichungen nicht relevant.

### 6.4.2 Elektrochemisch-optische Charakteristik

In Abb. 6.9a ist die unter OCV Bedingungen aufgenommene elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_k(\phi_{OCV_E})$  gezeigt. Die Messpunkte wurden normiert und an eine Spline Funktion [167] angepasst. Durch Ableitung der interpolierten Kurve ergibt sich die differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_{k,ICA}(\phi_{OCV_E})$  in Abb. 6.9b (Gl. (3.6)).



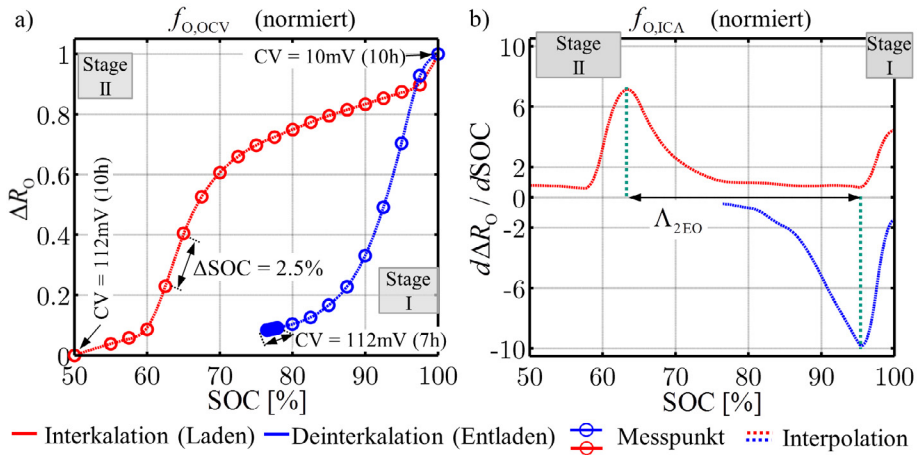
**Abb. 6.9:** (a) Elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_k(\phi_{OCV_E})$  der Graphitanode im Bereich zwischen Stage I und II. (b) Differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_{k,ICA}(\phi_{OCV_E})$ , Ableitung der mit Hilfe einer Spline Funktion interpolierten Kurve von (a)

Während der Ladung steigt  $f_k(\phi_{OCV_E})$  im Potentialbereich zwischen 90mV und 70mV sehr steil an. Bei niedrigeren Potentialen flacht die Kurve deutlich ab, bis sie kurz vor dem Erreichen des Ladeschlusspotentials ( $\phi_E = 10\text{mV}$ ) noch einmal ansteigt. Beim Entladen ist die größte optische Änderung im Bereich zwischen 75mV und 100mV sichtbar. Darüber hinaus lässt sich in  $f_k(\phi_{OCV_E})$  eine deutliche Spannungshysterese  $\Delta_{IEO}$  erkennen.

Die differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik  $f_{k,ICA}(\phi_{OCV_E})$  gibt Auskunft über die Potentiale der Extremwerte der Steigung bzw. des Abfalls. Die größte Steigung tritt im Plateau der elektrochemischen Leerlaufkennlinie bei 84mV auf, der steilste Abfall bei 95mV, woraus sich  $\Delta_{IEO} \approx 11\text{mV}$  ergibt. Während der CV-Phase (7h) am Endpunkt ist keine Tendenz zur Mitte der Spannungshysterese  $\Delta_{IEO}$  festzustellen.

### 6.4.3 Elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie

Die elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{O,OCV}(\text{SOC})$  ist in Abb. 6.10a gezeigt. Die Messpunkte wurden normiert und an eine Spline Funktion [167] angepasst. Durch Ableiten der interpolierten Kurve nach dem SOC ergibt sich die differentielle elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{O,ICA}(\text{SOC})$  in Abb. 6.10b (Gl. (3.5)).



**Abb. 6.10:** (a) Elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{O,OCV}(SOC)$  im Bereich zwischen Stage I und II (Zyklus mit  $I_C = C/40$ , Kompensation der Selbstentladung und Überspannungsrelaxation). (b) Differentielle elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie  $f_{O,ICA}(SOC)$ , Ableitung der mit Hilfe einer Spline Funktion interpolierten Kurve von (a)

Direkt nach Stage II (SOC 60%) ist ein sprunghafter Anstieg der Graphitanodenreflexion  $R_O$  zu erkennen. Die elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie flacht zu höheren SOC ab und erreicht bei SOC 100% ein Maximum. Beim Entladen ist ein sprunghafter Abfall bei SOC 95% sichtbar. Zwischen Ladung und Entladung lässt sich eine deutliche SOC-Hysterese  $\Lambda_{2EO}$  erkennen. Die genaue Lage des sprunghaften Anstiegs bzw. Abfalls kann genauer aus den Extremwerten von  $f_{O,ICA}(SOC)$  entnommen werden (Abb. 6.10b). Der Abstand zwischen den beiden Peaks ergibt  $\Lambda_{2EO} \approx 33\%$ . Während der CV-Phase (7h) am Endpunkt kann keine Tendenz zur Mitte der SOC-Hysterese beobachtet werden.

### 6.4.4 Diskussion

Die bereits in Kapitel 6.3 beim Zyklieren mit  $C/5$  beobachtete SOC-Hysterese ist auch in den elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Leerlaufkennlinien noch deutlich sichtbar. Weiter wurden Spannungshysteresen beobachtet, auf die zunächst eingegangen werden soll. Als Basis für die Diskussion wird das in Abb. 6.3 gezeigte Ersatzschaltbildmodell von Illig et. al [156] herangezogen.

Es existieren zwei in Frage kommende physikalische Ursachen (A) und (B) für die Spannungshysteresen  $\Lambda_{IE}$  und  $\Lambda_{IEO}$ .

#### Ursache (A)

Beim Laden und Entladen könnte eine Überspannung  $+U_C$  bzw.  $-U_C$  auftreten und somit die Spannungshysterese  $\Lambda_{IE}$  verursachen. Aus der Relaxationsmessung ging hervor, dass eine Wartezeit von mindestens 10h erforderlich ist, um eine Überspannung  $U_C$  vollständig zu vermeiden. Diese Wartezeit wurde nur in den CV-Phasen am Start- und Endpunkt sowie am



deren Bildung erforderlich. Das Elektrodenpotential  $\phi_{\text{OCV}_E}$  von Graphit könnte sich also im Stagewechsel aufgrund von Phasenumwandlungen geändert haben. Die energetisch aufwändige Rückbildung der Phase hätte, aufgeteilt auf Ladung und Entladung, eine Überspannung von  $U_P = 5\text{mV}$  zur Folge und könnte somit zumindest einen Teil der Spannungshysterese  $\Lambda_{\text{IE}}$  verursachen.

Um die physikalischen Ursachen von  $\Lambda_{\text{IE}}$  und  $\Lambda_{\text{IEO}}$  weiter eingrenzen zu können, sollen zur Situation in Abb. 6.11a einige Überlegungen angestellt werden:

- Wegen der hohen elektronischen Leitfähigkeit der Graphitanode ist anzunehmen, dass die Überspannung über dem elektronischen Pfad zu vernachlässigen ist ( $U_1 = 0$ ). Das elektrische Potential im Inneren eines Oberflächenpartikels entspricht daher dem Elektrodenpotential  $\phi_E$ . Eine Kombination aus hoher Überspannung durch ionischen Ladungstransport  $U_2$  und niedrigem  $U_1$  führt dazu, dass Lithium beim Laden zuerst in die Oberflächenpartikel interkaliert und beim Entladen wieder zuerst an dieser Stelle ausgebaut wird. Tieferliegende Partikel erfahren beim Zyklieren somit erst verspätet eine Änderung des Interkalationsgrads.
- Die Zeitkonstanten der Ladungstransportprozesse bestimmen, wie lange es dauert, bis die Überspannung  $U_C$  relaxiert ist, und wirken sich somit auf den gemessenen Spannungsverlauf aus. In Kapitel 6.7.2 werden die Zeitkonstanten der Ladungstransportprozesse detailliert betrachtet. Demnach liegen typische Zeitkonstanten von  $P_{\text{CT}}$  und  $P_{\text{SEI}}$  in einem Bereich von wenigen Sekunden, sodass  $U_{\text{PCT}}$  und  $U_{\text{SEI}}$  innerhalb der OCV-Phase (60s) relaxiert sein sollten. Bei der Zeitkonstante von  $P_{\text{FD}}$  handelt es sich hingegen um eine unbekannte Größe, die in einem Bereich zwischen 1s und 10000s liegt (siehe Kapitel 6.7.2), weshalb  $U_{\text{FD}}$  während der OCV-Phase noch nicht vollständig relaxiert sein könnte. Für die weiteren Überlegungen wird jedoch angenommen, dass  $U_{\text{FD}}$  aufgrund der niedrigen C-Rate (C/40) zu vernachlässigen ist, sodass im Partikel von einem Ladungsgleichgewicht ausgegangen werden kann.
- Die relativ große Elektrodendicke und ein schwacher Ladungstransport im Elektrolyt führen dazu, dass  $U_2$  über dem ionischen Pfad auch bei C/40 nicht vernachlässigt werden darf. Der Ladungsausgleich entlang der Elektrodentiefe könnte gerade im SOC Bereich des Stagewechsels sehr lange dauern, da sich selbst bei einem relativ großen SOC Ungleichgewicht nur eine geringe Überspannung  $U_2$  zwischen den Graphitpartikeln aufbaut. Für die Leerlaufkennlinien-Messung würde das bedeuten, dass manche Teilüberspannungen  $U_{\text{CT},i}$  trotz der geringen C-Rate (C/40) und der langen Halbzyklusdauer (20h) in den Messpunkten noch nicht relaxiert waren, und daher  $+U_C$  bzw.  $-U_C$  auftrat. Als weitere Folge relaxieren  $U_{\text{PCT}}$ ,  $U_{\text{SEI}}$  und  $U_{\text{FD}}$  in tieferliegenden Partikeln verzögert.
- Die Graphitanodenreflexion  $R_O$  wird ausschließlich von den Oberflächenpartikeln beeinflusst, mit dem Ergebnis, dass in  $R_O$  ausschließlich Informationen über deren Interkalationsgrad enthalten sind. Die Reflexion eines Partikels hängt zudem nur mit dem Interkalationsgrad des Partikelrandbereichs zusammen, zumal die SEI durchsichtig ist, und die Graphenlagen eine starke Absorption aufweisen. Aufgrund der zuvor begründeten Annahme  $U_{\text{FD}} \approx 0$  ist  $R_O$  allerdings direkt mit dem Interkalationsgrad im Inneren der Oberflächenpartikel gekoppelt.



Aufgrund dieser Überlegungen ergibt sich in den Messpunkten die in Abb. 6.11b gezeigte Situation. Das Potential an der Partikeloberfläche ist gleich dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  und die Interkalationsgrade von Partikelrandbereich und Partikelinneren sind gleich groß. Über der Elektrodendicke existiert dagegen weiterhin ein Ladungsungleichgewicht. Die bei der Leerlaufkennlinien-Messung beobachteten Spannungs- und SOC-Hysteresen lassen sich somit schlüssig erklären:

In der elektrochemischen Leerlaufkennlinie ist das Elektrodenpotential  $\phi_E$  über dem SOC aufgetragen, der über die insgesamt geflossene Ladung definiert ist. Dieser SOC beschreibt im Falle eines Ladungsungleichgewichts nicht mehr den Interkalationsgrad aller Partikel, sondern muss als Mittelwert-SOC über die Elektrodendicke  $L$  interpretiert werden. Der Mittelwert-SOC läuft beim Zyklieren dem Interkalationsgrad der Oberflächenpartikel hinterher. Aus diesem Grund ist die elektrochemische Leerlaufkennlinie der Graphitanode beim Laden gegenüber dem Zyklus eines Oberflächenpartikels nach links und beim Entladen nach rechts verschoben. Das Ladungsungleichgewicht (Ursache A) trägt zusammen mit den Phasenumwandlungen (Ursache B) zur Spannungshysterese  $\Lambda_{1E}$  der elektrochemischen Leerlaufkennlinie bei.

Die SOC-Hysteresen  $\Lambda_{2E}$  bzw.  $\Lambda_{2EO}$  von elektrochemischer und elektrochemisch-optischer Leerlaufkennlinie unterscheiden sich kaum. Bei der elektrochemisch-optischen Leerlaufkennlinie repräsentiert die Graphitanodenreflexion  $R_O$  das Potential der Elektrodenoberfläche, welches wiederum gleich dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  (am Stromableiter) ist (Abb. 6.11b). Wie bei der elektrochemischen Leerlaufkennlinie, wurde ebenfalls das Elektrodenpotential  $\phi_E$  (repräsentiert durch  $R_O$ ) über dem Mittelwert-SOC aufgetragen. Dadurch ergeben sich die nahezu identischen SOC-Hysteresen.

In der elektrochemisch-optischen Charakteristik ist die Graphitanodenreflexion  $R_O$  (Eigenschaften der Oberflächenpartikel) über dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  aufgetragen. Ein Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke (Ursache A) nimmt daher keinen Einfluss auf die Spannungshysterese  $\Lambda_{1EO}$  der elektrochemisch-optischen Charakteristik. Daher ist  $\Lambda_{1EO}$  im Vergleich zu  $\Lambda_{1E}$  deutlich kleiner (ca. 20mV). Die verbleibende Hysterese ist ausschließlich auf eine Überspannung  $U_P$  aufgrund von Phasenumwandlungen (Ursache B) zurückzuführen, denn Phasenumwandlungen beeinflussen direkt die Eigenschaften der Oberflächenpartikel. Der Wert  $\Lambda_{1EO} = 10\text{mV}$  stimmt darüber hinaus gut mit der von Levi und Aurbach [157] für die Phasenumwandlung ermittelten Hysterese von 10mV überein. Weiterhin war im Endpunkt der elektrochemisch-optischen Charakteristik kein Trend in Richtung der Hysterese mitte zu beobachten, sodass weitere Überspannungen wie z.B.  $U_{FD}$  durch Festkörperdiffusion vernachlässigt werden können.

### 6.4.5 Zusammenfassung

Aufgrund der äußerst langen Relaxationszeiten der untersuchten Graphitanode war es nicht möglich, eine vollständig stationäre elektrochemisch-optischen Charakterisierung durchzuführen. Das gewählte Messprogramm erlaubt über die kombinierte Auswertung der elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Leerlaufkennlinien dennoch eine bemerkenswerte Charakterisierung der Graphitanode:

- Aus der Spannungshysterese  $\Lambda_{1EO}$  der elektrochemisch-optischen Charakteristik kann direkt die Überspannung  $U_P$  aufgrund von Phasenumwandlungen ermittelt werden.
- Die Spannungshysterese  $\Lambda_{1E}$  der elektrochemischen Leerlaufkennlinie beinhaltet neben  $U_P$  auch die Überspannung  $U_2$ , diese aus dem Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke resultiert. Unter der Annahme, dass die Überspannungen bei Ladung und Entladung betragsmäßig gleich groß sind, lässt sich die Überspannung  $U_2$  aus der Differenz zwischen  $\Lambda_{1E}$  und  $\Lambda_{1EO}$  berechnen:

$$U_2 = (\Lambda_{1E} - \Lambda_{1EO})/2 \quad (6.2)$$

Für die Leerlaufkennlinien-Messung ergibt sich:  $U_2 = 10\text{mV}$ .

- Aus der differentiellen elektrochemisch-optischen Charakteristik  $f_{k,ICA}(\phi_{OCV_E})$  kann die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  in einem Arbeitspunkt entnommen werden. Mit einem besonders signifikanten optischen Ausgangssignal ist vor allem in einem Bereich von  $\phi_{OCV_E} = 80\text{mV}$  bis  $\phi_{OCV_E} = 90\text{mV}$ , sowie von  $\phi_{OCV_E} = 10\text{mV}$  bis  $\phi_{OCV_E} = 20\text{mV}$  zu rechnen.
- Für die elektrochemisch-optische Charakterisierung ist zu beachten, dass aufgrund von  $\Lambda_{1EO}$  die Graphitanodenreflexion  $R_O$  nur vorhergesagt werden kann, sofern neben dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  oder dem SOC auch der vorherige Zustand der Graphitanode bekannt ist. Ein Arbeitspunkt für dynamische Messungen ist im Fall der Graphitanode daher nicht alleine über  $\phi_E$  oder den SOC zu definieren, sondern zusätzlich über den vorangegangenen Messablauf.

Die Aussagen zur Spannungs- und SOC-Hysterese werden im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit einer quasistationären elektrochemisch-optischen Charakterisierung überprüft.

### 6.5 Quasistationäre elektrochemisch-optische Charakterisierung

Das dynamische Verhalten der Graphitanode wird mit einer elektrochemischen und einer elektrochemisch-optischen C-Raten Variation analysiert. Die erhaltenen Lade- und Entladekennlinien werden mit den Leerlaufkennlinien (C/40, Messprogramm siehe Kapitel 6.4) verglichen. Dabei sollen über das elektrochemisch-optische Verhalten der Graphitanode neue Erkenntnisse gewonnen werden.

#### Messprogramm

Die Graphitanode wurde mit einer C-Rate von C/5 und C/10 zyklert. Damit von vollständigen Zyklen ausgegangen werden kann, wurden am Start- und Endpunkt ( $\phi_E = 500\text{mV}$ ) sowie am Ende des ersten Halbzyklus ( $\phi_E = 10\text{mV}$ ) dreistündige CV-Phasen hinzugefügt. Während der Zyklen wurde das Elektrodenpotential  $\phi_E$  und die Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  der Graphitanode gemessen.

Die Temperatur der Testzelle wurde auf  $25^\circ\text{C}$  gehalten.

### 6.5.1 Elektrochemische Lade- und Entladekennlinien

In Abb. 6.12 ist das Elektrodenpotential  $\phi_E$  bei den C-Raten C/5 und C/10 zusammen mit der elektrochemischen Leerlaufkennlinie (C/40) dargestellt.

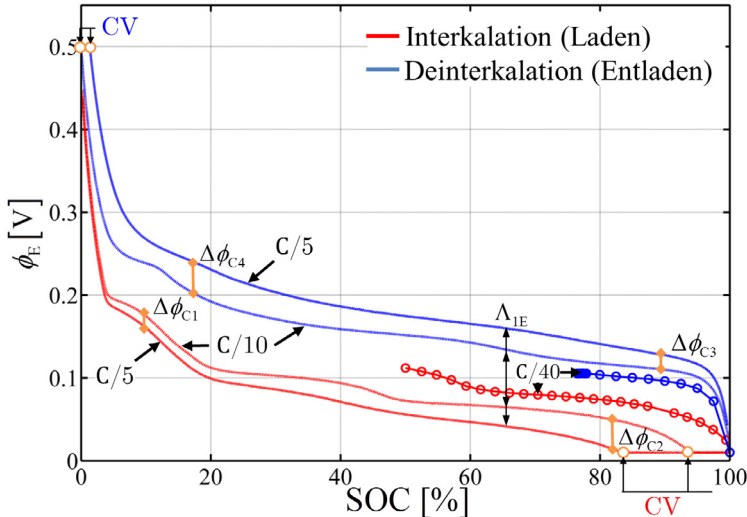


Abb. 6.12: Elektrochemische Lade- und Entladekennlinien. C/5, C/10 und C/40 (elektrochemische Leerlaufkennlinie)

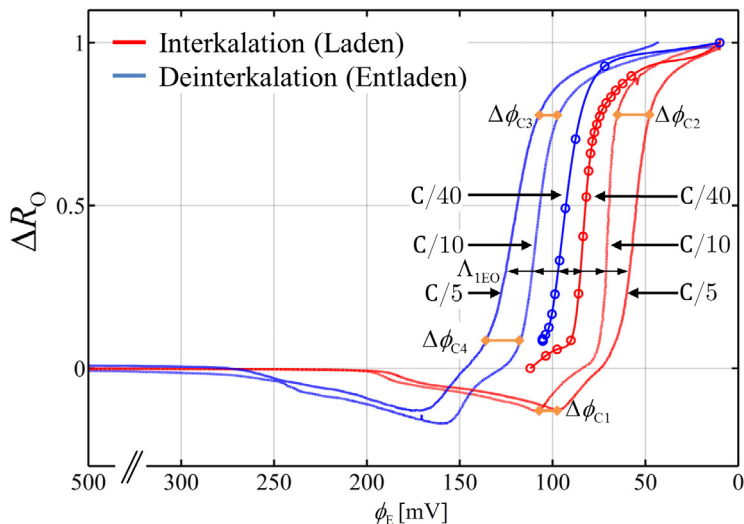
Die Spannungshysterese  $\Lambda_{IE}$  zwischen den beiden C/5 Halbzyklen ist über den gesamten SOC Bereich größer als zwischen den beiden C/10 Halbzyklen. Nach dem Start eines Halbzyklus und während der CV-Phase bei SOC 95% überlagern sich die C/5 und C/10 Kennlinie, ansonsten ist eine Potentialdifferenz  $\Delta\phi_C$  sichtbar.

Zu Beginn eines Halbzyklus ist  $\Delta\phi_C$  deutlich kleiner als am Ende eines Halbzyklus (siehe  $\Delta\phi_{C1}$ ,  $\Delta\phi_{C2}$  und  $\Delta\phi_{C3}$ ,  $\Delta\phi_{C4}$  in Abb. 6.12). Dazwischen nimmt  $\Delta\phi_C$  stetig zu. Das Maximum von  $\Delta\phi_C$  ist beim Laden bei SOC 82% ( $\Delta\phi_{C2}$ ) und beim Entladen bei SOC 18% ( $\Delta\phi_{C4}$ ) abzulesen. Wird  $\Delta\phi_C$  bei einer gleichen SOC-Differenz vom Startpunkt des Ladens und Entladens abgelesen, ergeben sich nahezu identische Werte, z.B.:  $\Delta\phi_{C1} \approx \Delta\phi_{C3}$  und  $\Delta\phi_{C2} \approx \Delta\phi_{C4}$ .

Eine SOC Hysterese  $\Lambda_{2E}$  ist in Abb. 6.12 sehr deutlich sichtbar, aufgrund der Stufenübergänge ist die Angabe eines Maximalwertes allerdings problematisch.

### 6.5.2 Elektrochemisch-optische Lade- und Entladekennlinien

In Abb. 6.13 ist die Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  bei den C-Raten C/5 und C/10 zusammen mit der elektrochemisch-optischen Charakteristik (C/40) über dem Elektrodenpotential  $\phi_E$  aufgetragen. Die Potentialdifferenz  $\Delta\phi_C$  zwischen den C/5 und C/10 Kennlinien nimmt mit dem Fortschreiten eines Halbzyklus zu. Bezogen auf die C/5 Kennlinie ist beim Entladen das Maximum  $\Delta\phi_{C2}$  bei  $\phi_E = 35\text{mV}$  erreicht. Beim Laden liegt das Maximum  $\Delta\phi_{C4}$  von  $\Delta\phi_C$  hingegen bei  $\phi_E = 50\text{mV}$ .



**Abb. 6.13:** Elektrochemisch-optische Lade- und Entlade Kennlinien. C/5, C/10 und C/40 (elektrochemisch-optische Charakteristik); aufgetragen über dem Elektrodenpotential  $\phi_E$

Entsprechend der elektrochemischen C/5 Kennlinien können  $\Delta\phi_{C2}$  bzw.  $\Delta\phi_{C4}$  einem SOC 90% bzw. 60% zugeordnet werden.

Die bei gleicher C-Rate aufgenommenen Halbzyklen besitzen zwischen  $\phi_E = 112\text{mV}$  und  $\phi_E = 70\text{mV}$  den gleichen Abstand zum jeweiligen Halbzyklus der elektrochemisch-optischen Charakteristik, sodass auch die Spannungshysterese  $\Lambda_{1EO}$  in diesem Potentialbereich konstant bleibt.

In Abb. 6.14 ist die Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  bei den C-Raten C/5 und C/10 zusammen mit der elektrochemisch-optischen Leerlaufkennlinie (C/40) über dem SOC aufgetragen.

Beim Laden laufen die beiden C/5 und C/10 Kennlinien ab SOC 20% (1) auseinander. Sobald der SOC 55% (2) erreicht ist, bleibt der Abstand  $\Delta$  (siehe Abb. 6.14) bis zu Beginn der CV-Phase (5) relativ konstant. Auch nach dem Start des Entladens (3), laufen die C/5 und C/10 Kennlinien auseinander, wobei  $\Delta$  bei SOC 65% (5) ein Maximum erreicht. Bemerkenswert ist, dass der sprunghafte Abfall der C/5 und C/10 Kennlinien beim Entladen nur geringfügig verschoben ist; die C/10 und C/40 Kennlinien überlagern sich sogar teilweise.

In den Kennlinienverläufen ist eine große SOC-Hysterese  $\Lambda_{2EO}$  sichtbar. Die Kennlinien der Halbzyklen sind asymmetrisch um die elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie angeordnet damit sie vergleichbar sind zur Anordnung der elektrochemischen Kennlinien um die elektrochemische Leerlaufkennlinie (Abb. 6.12).

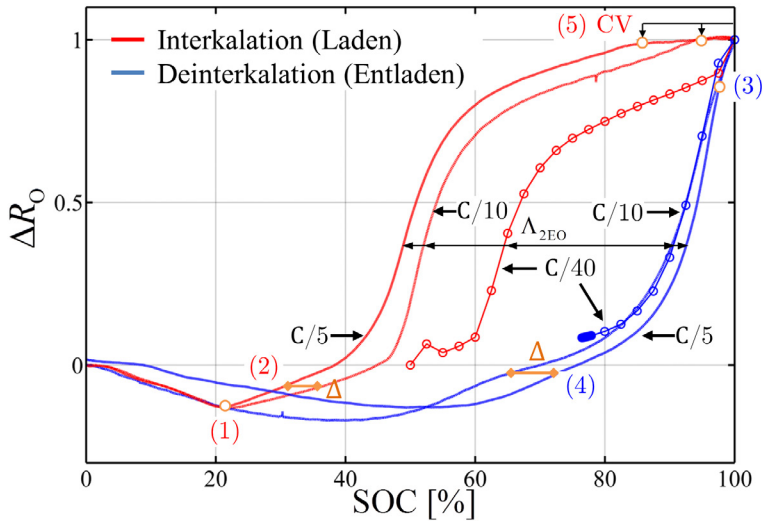


Abb. 6.14: Elektrochemisch-optische Lade- und Entladekennlinien. C/5, C/10 und C/40 (elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie); aufgetragen über dem SOC

### 6.5.3 Diskussion

In Tab. 6.1 sind die Maximalwerte der zuvor beschriebenen SOC- und Spannungshysteresen und der ermittelten Potentialdifferenzen  $\Delta\phi_C$  in Abhängigkeit der C-Rate zusammengefasst.

	elektrisch			elektrochemisch-optisch		
	C/40	C/10	$x=E$ C/5	C/40	C/10	$x=EO$ C/5
$\Lambda_{1X}$ [mV]	30	80	120	11	42	66
$\Lambda_{2X}$ [%]	33	70*	79*	33	38	44
$\Delta\phi_{C1,3}$ [mV]			17			10
$\Delta\phi_{C2,4}$ [mV]			37			18

Tab. 6.1: SOC- und Spannungshysteresen bei der elektrochemisch-optischen Charakterisierung mit unterschiedlichen C-Raten, \*Werte nicht eindeutig zu bestimmen

### Spannungshysterese

Sowohl die elektrochemische Spannungshysterese  $\Lambda_{1E}$  als auch die elektrochemisch-optische Spannungshysterese  $\Lambda_{1EO}$  nehmen in Abhängigkeit der C-Rate deutlich zu. Die Spannungshysterese  $\Lambda_{1E}$  ist dabei in etwa doppelt so groß wie  $\Lambda_{1EO}$ . In einem ähnlichen Verhältnis stehen die jeweiligen Potentialdifferenzen  $\Delta\phi_{C1,3}$  und  $\Delta\phi_{C2,4}$  zueinander.

Im Unterschied zur stationären Charakterisierung dürfen bei C/5 und C/10 die Ladungstransportprozesse  $P_{CT}$ ,  $P_{SEI}$  und  $P_{FD}$  nicht vernachlässigt werden, sodass von der Situation in Abb. 6.1 Ia ausgegangen werden muss. Die entsprechenden Überspannungen  $U_{PCT}$ ,  $U_{SEI}$  und  $U_{FD}$  addieren sich zur Überspannung  $U_2$  des ionischen Ladungstransports in der Mikrostruktur und

zur Überspannung  $U_P$ , die aufgrund von Phasenumwandlungen auftritt. Das Elektrodenpotential  $\phi_E$  entspricht im Gegensatz zur stationären Charakterisierung nicht dem Potential der Oberflächenpartikel, sodass der Zusammenhang zwischen Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  und  $\phi_E$  nun durch die Überspannungen  $U_{PCT}$ ,  $U_{SEI}$  und  $U_{FD}$  beeinflusst wird. Daher erkennt man in  $\Lambda_{IEO}$  eine C-Raten Abhängigkeit.

Bereits in Kapitel 6.4.4 wurde diskutiert, dass die Überspannung  $U_2$  zu einem Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke führt, und  $U_2$  nur auf über dem SOC aufgetragene Kennlinien Einfluss hat. Die Spannungshysterese  $\Lambda_{IE}$  wird also von  $U_2$  beeinflusst, nicht aber  $\Lambda_{IEO}$ . Aus  $\Lambda_{IE}$  und  $\Lambda_{IEO}$  ergibt sich nach Gl. (6.2) beim C/10 Laden und Entladen  $U_2 = 19\text{mV}$  und beim C/5 Laden und Entladen  $U_2 = 27\text{mV}$ .

Wie zuvor erläutert, bedeuten größere C-Raten ein größeres Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke. Die Potentialdifferenz  $\Delta\phi_C$  zwischen den C/5 und C/10 Kennlinien nimmt mit dem Fortschreiten eines Halbzyklus zu. Die Potentialdifferenz  $\Delta\phi_C$  resultiert aus der Differenz der bei C/5 bzw. C/10 anliegenden Überspannungen. Eine Zunahme von  $\Delta\phi_C$  ist vom Start eines Halbzyklus an solange zu beobachten, bis auch bei der kürzeren C/5 Messung alle Teilüberspannungen  $U_{CT,i}$  vollständig relaxiert sind. Mit der C-Rate und der SOC Änderung ( $\Delta\text{SOC}$ ) bis zum Erreichen eines Maximums von  $\Delta\phi_C$  kann die Zeitdauer  $T_{UC}$  berechnet werden. Die Zeitdauer  $T_{UC}$  bis zum Erreichen des Maximums von  $\Delta\phi_C$  ist dabei ein Indikator für die größten gemessenen Zeitkonstanten.

Im Fall der elektrochemisch-optischen Kennlinien (Abb. 6.13) ist ein  $\Delta\text{SOC}$  zwischen 10% (Laden) und 30% (Entladen) abzulesen, sodass sich  $T_{UC}$  zwischen 1800s und 7200s ergibt. Im Fall der elektrochemischen Kennlinien ist ein  $\Delta\text{SOC}$  von 72% abzulesen, sodass  $T_{UC}$  bei ca. 15000s liegt. In den über  $\phi_E$  aufgetragenen elektrochemisch-optischen Kennlinien sind ausschließlich  $U_{PCT}$ ,  $U_{SEI}$  und  $U_{FD}$  an  $T_{max}$  beteiligt, die relativ schnell relaxieren. Die Messung der elektrochemischen Kennlinien ist hingegen durch die langsame Relaxation von  $U_2$  beeinflusst: Ein signifikant größeres  $T_{UC}$  tritt auf, das mit dem Ladungstransport im Elektrolyt zusammenhängt.

### SOC-Hysterese

Mit Hilfe der bisherigen Auswertungen kann die Entwicklung der elektrochemisch-optischen SOC-Hysterese  $\Lambda_{2EO}$  nachvollzogen werden. Nach Beginn eines Halbzyklus tritt über der Elektrode langsam ein Ladungsungleichgewicht auf (Abb. 6.14, (1) und (3)). Ein größeres Ladungsungleichgewicht bedeutet, dass sich die Interkalationsgrade zwischen Elektrodenoberfläche und Stromableiter stark unterscheiden. Ab einem bestimmten Zeitpunkt kompensiert  $P_2$  ein weiteres Wachstum des Ladungsungleichgewichts in der Elektrode. Je höher die C-Rate, desto größer wird das Ladungsungleichgewicht, sodass zwischen den C/5 und C/10 Kennlinien eine SOC Differenz  $\Delta$  (Abb. 6.14, (2) und (4)) sichtbar wird. In der CV-Phase gehen C-Rate und somit das Ladungsungleichgewicht zurück, sodass die C/5 und C/10 Kennlinien konvergieren (Abb. 6.14, (5)). Die Ursache für die im Vergleich zu  $\Lambda_{2E}$  schmalere elektrochemisch-optische SOC-Hysterese  $\Lambda_{2EO}$  sind die Überspannungen  $U_{PCT}$  und  $U_{SEI}$ . Die Überspannungen  $U_{PCT}$  und  $U_{SEI}$  beeinflussen das Elektrodenpotential  $\phi_E$  in der elektrochemischen Leerlaufkennlinie, haben aber keine Auswirkung auf  $\Delta R_O$  oder den SOC. Daher ist auch die starke C-Raten Abhängigkeit von  $U_{PCT}$  und  $U_{SEI}$  nicht in  $\Lambda_{2EO}$  enthalten. Hierdurch lässt sich ebenfalls die schwache C-Raten Abhängigkeit von  $\Lambda_{2EO}$  erklären.

### 6.5.4 Zusammenfassung

Eine elektrochemisch-optische C-Raten Variation ermöglicht, die Überspannung  $U_C$  beim Laden und Entladen zu charakterisieren:

- Die Messung der elektrochemischen Spannungshysterese  $\Lambda_{IE}$  und der elektrochemisch-optischen Spannungshysterese  $\Lambda_{IEO}$  erlaubt mit Hilfe der Gl. (6.2) die Berechnung der Überspannung  $U_2$  aufgrund des ionischen Ladungstransports in der Mikrostruktur. Der Anteil der Überspannung  $U_2$  an  $U_C$  beträgt demnach in etwa 50%.
- Über den Zeitpunkt des Maximums der Potentialdifferenz zwischen den C/5 und C/10 Kennlinien können Aussagen zu den Relaxationszeiten der Überspannungen gemacht werden. Die Relaxationszeit der Summe der Überspannungen  $U_{PCT}$ ,  $U_{SEI}$  und  $U_{FD}$  liegt demnach zwischen 1800s und 7200s, während die Relaxationszeit von  $U_C$  bei mehr als 15000s liegt. Die höhere Relaxationszeit von  $U_C$  ist auf das langsam entstehende Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke zurückzuführen und hängt somit unmittelbar mit dem Ladungstransporteigenschaften des Elektrolyten zusammen.

## 6.6 Dynamische Charakterisierung mit elektrochemisch-optischen Impedanzmessungen

Mit der dynamischen Charakterisierung soll nun die Grundlage zur Quantifizierung der Ladungstransportprozesse mit Hilfe eines physikalischen Ersatzschaltbildmodells geschaffen werden. Die OIS Messungen können dabei nur in Arbeitspunkten mit einer ausreichenden elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$  durchgeführt werden. Nach den bereits in Kapitel 6.4 beschriebenen Untersuchungen ist  $\bar{k}$  im SOC Bereich zwischen 50% und 100% groß genug. Das dynamische Verhalten der Graphitanode sollte sich zwischen einem Stagewechsel und einer Stage (Abb. 6.2) schon aufgrund der SOC abhängigen differentiellen Kapazität  $C_{\Delta Int}$  (Abb. 6.8b) markant unterscheiden. Damit repräsentative Aussagen zu den Ladungstransportprozessen möglich sind, werden zwei Arbeitspunkte entsprechend der elektrochemischen Leerlaufkennlinie in Abb. 6.8a ausgewählt: Arbeitspunkt (AP1) im Stagewechsel (II+I) bei der Spannung  $\phi_{AP1} = 89\text{mV}$ , Arbeitspunkt 2 (AP2) in Stage I bei der Spannung  $\phi_{AP2} = 10\text{mV}$ .

### Messprogramm

Vor Beginn der Impedanzmessungen wurde durch eine 10h Relaxationsphase im Arbeitspunkt (AP) ein stationärer Zustand erzielt (Abb. 6.7). Mit einer potentiostatischen Messung wurde ein SOC-Drift durch den Selbstentladestrom  $I_{SD}$  vermieden sowie die Impedanz  $Z_{OIS(U)}$  (Gl. (3.10)) gemessen. Eine Anregungsamplitude  $U_{Amp} = 10\text{mV}$  sollte die Linearitätsbedingung für die EIS und OIS Messungen erfüllen und gleichzeitig eine ausreichende Auslenkung des Photodiodenstroms  $I_S$  verursachen.

Um die Ladungstransportprozesse möglichst vollständig zu erfassen, wurden  $Z_{EIS}$  und  $Z_{OIS(U)}$  über einen Frequenzbereich von 20kHz bis 1mHz gemessen. Dabei wurden pro Frequenzdekade jeweils 10 Impedanzwerte aufgenommen, sodass eine ausreichende Datengrundlage für die

Messdatenanalyse vorliegt. Die Messung eines Impedanzspektrums dauert dadurch in etwa 6h. Die dynamische Charakterisierung mit einer EIS und einer OIS Messung dauert in einem AP inklusive der Relaxationsphase in etwa 22h. In dieser Zeit würde sich die Graphitanode unter OCV Bedingungen um ca. 5% selbst entladen. Aufgrund dieses SOC-Drifts war eine galvanostatische Messung keine Alternative zur gewählten potentiostatischen Messung, da das Kriterium der Zeitinvarianz während den Impedanzmessungen verletzt worden wäre.

### Elektrochemisch-optische Impedanzmessungen

In Abb. 6.15 sind die EIS und OIS Messungen in AP1 und AP2 gezeigt. Die EIS Spektren liegen durchgehend im vierten Quadranten, während sich die OIS Spektren im zweiten Quadranten der komplexen Ebene befinden (Phasenverschiebung  $180^\circ$ ). Die EIS und OIS Spektren hängen deutlich vom Arbeitspunkt (AP) ab. Ein Antwortsignal ist für die EIS Messung im Frequenzbereich von 20kHz bis 1mHz sichtbar, während die OIS Messung erst ab geringen Frequenzen kleiner als 10Hz reagiert.

Die Arbeitspunktabhängigkeit der EIS kann mit der SOC-abhängigen differentiellen Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  begründet werden. Aus Abb. 6.8b ergibt sich für AP1 ein deutlich größeres  $C_{\Delta\text{Int}}$  als für AP2, da im niederfrequenten Teil der EIS Messung von AP1 eine deutlich geringere Zunahme des Imaginärteils sichtbar ist. Wie in der OIS Simulation einer Modellelektrode gezeigt (siehe Anhang A), wirkt sich  $C_{\Delta\text{Int}}$  auch auf die Form eines OIS Spektrums aus. In diesem ist der Einfluss von  $C_{\Delta\text{Int}}$  allerdings von der elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$  überlagert, da  $\bar{k}$  entsprechend der differentiellen elektrochemisch-optischen Charakteristik (Abb. 6.9b) ebenfalls vom AP abhängig ist.

Die Phasenverschiebung in der OIS resultiert aus der Tatsache, dass ein höheres Elektrodenpotential  $\phi_E$  in den beiden Arbeitspunkten zu einer geringeren Reflexion führt (Abb. 6.9a), und daher der Sensorstrom (Gl. (4.13)) abnimmt. Die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  erhält somit ein negatives Vorzeichen (siehe Gl. (4.13)). Die Phasenverschiebung hängt mit dem Messaufbau zusammen und soll für die nachfolgenden Analysen für eine bessere Veranschaulichung herausgerechnet werden.

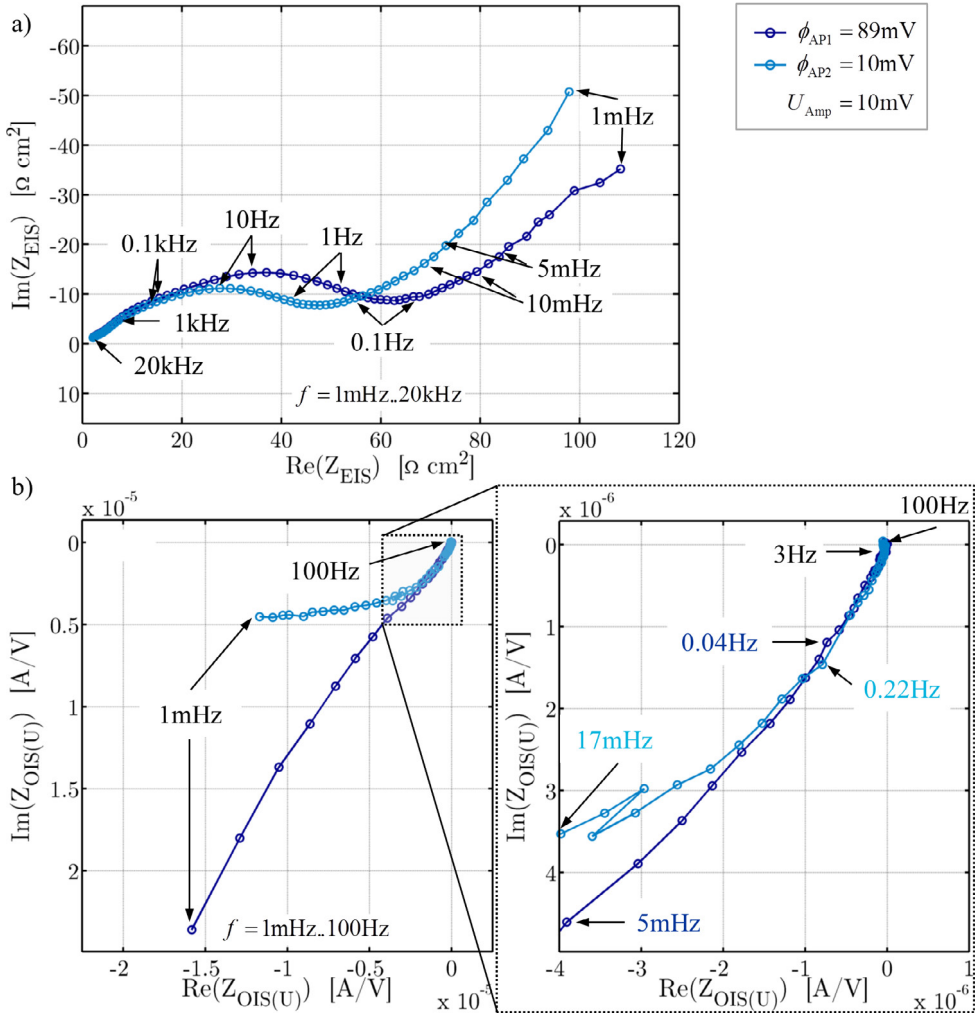
Die deutliche Einschränkung des OIS Frequenzbereichs gegenüber dem EIS Frequenzbereich zeigt, dass das dynamische Verhalten der Graphitanodenreflexion  $R_O$  deutlich langsamer als das elektrochemische Verhalten der Graphitanode ist. Der OIS Frequenzbereich passt weitgehend zu dem in [156] für Festkörperdiffusion  $P_{\text{FD}}$  und differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  festgelegten Frequenzbereich. In einem deutlich höheren Frequenzbereich sind hingegen die Prozesse  $P_{\text{SEI}}$  und  $P_{\text{CT}}$  angesiedelt. Der Ionentransport in der Mikrostruktur  $P_2$  beeinflusst in der EIS nahezu den gesamten Frequenzbereich, jedoch hat sich in Kapitel 6.4.2 gezeigt, dass  $P_2$  keinen Einfluss auf die über dem Elektrodenpotential aufgetragenen elektrochemisch-optischen Kennlinien hat. Demnach dürfte  $P_2$  auch nicht in der OIS sichtbar werden.

Die Graphitanodenreflexion  $R_O$  hängt ausschließlich mit der SOC Dynamik an den Partikeloberflächen zusammen. Während die hohe elektronische Leitfähigkeit der Graphitanode die Spannungsanregung noch ungedämpft zu den Oberflächenpartikeln durchlässt, wirken die Prozesse  $P_{\text{SEI}}$  und  $P_{\text{CT}}$  wie ein Tiefpassfilter. Dieser absorbiert den hochfrequenten Teil der Spannungsanregung, bevor es an der Partikeloberfläche zu einer SOC Änderung kommen kann, sodass keine optische Antwort sichtbar wird. Die OIS Messungen bestätigen die zur elektrochemisch-optischen Kopplung in Kapitel 4 eingeführten Annahmen zur optischen Aktivität.



Die Messdatenqualität und Reproduzierbarkeit der elektrochemisch-optischen Impedanzmessungen wurde überprüft (siehe Anhänge C.1 und C.2). Frequenzbereiche mit einer problematischen Messdatenqualität werden im Gütekriterium der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung entsprechend der KK-Residuen gewichtet, sodass die Fitergebnisse von diesen nur geringfügig beeinflusst werden (Kapitel 4.4).

Eine detaillierte Analyse der Ladungstransportprozesse, bei der auch die Einflüsse von  $\bar{k}$  und  $C_{\Delta\text{Int}}$  getrennt werden, erfolgt im nächsten Kapitel auf Basis der elektrochemisch-optischen Kopplung.



**Abb. 6.15:** Elektrochemisch-optische Charakterisierung bei einer Temperatur von 25°C in den beiden Arbeitspunkten  $\phi_{\text{AP1}} = 89 \text{ mV}$  und  $\phi_{\text{AP2}} = 10 \text{ mV}$  a) EIS Messungen. b) OIS Messungen

## 6.7 Entwicklung eines physikalischen Ersatzschaltbildmodells

In diesem Kapitel soll ein Ersatzschaltbildmodell mit physikalischer Bedeutung entwickelt werden. Die dynamischen Messungen wurden an der Testzelle A durchgeführt. Das Ersatzschaltbildmodell basiert auf der elektrochemischen Impedanz  $Z_{\text{EIS}}$  (Gl. (2.39)) und der elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktion  $Z_{\text{ROIS}(U)}$  (Gl. (4.19)) eines TLM. Das TLM muss auf die Situation in der Testzelle für Reflexionsmessungen angepasst werden. Dazu wird eine Modellerweiterung (Gl. (4.24) und (4.25)), unter Berücksichtigung des Messaufbaus vorgenommen (siehe Kapitel 4.3.3):

In der Testzelle für Reflexionsmessungen (Kapitel 3.4.1) existiert ein Elektrolytvolumen zwischen Referenzelektrode und Elektrodenoberfläche, das mit der Elektrolytimpedanz  $Z_{\text{E}}$  berücksichtigt wird. Die Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt ist aufgrund der porösen Mikrostruktur in die TLM-Impedanz  $Z_{\text{TLM}}$  zu integrieren. Eine zusätzliche Impedanz für eine Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist dann nicht nötig, sodass  $Z_{\text{G}} = 0$  angenommen werden kann. Aufgrund der eingesetzten Referenzelektrode kann auch  $Z_{\text{CE}} = 0$  gesetzt werden. Die im Ersatzschaltbildmodell zunächst allgemein enthaltenen Impedanzen werden durch die ESB Elemente der folgenden Modellvorstellung ersetzt.

### 6.7.1 Modellvorstellung

In Abb. 6.16 sind unter der EIS Messung die vermuteten Ladungstransportprozesse und deren mögliche ESB Elemente zusammengefasst dargestellt. Die Modellvorstellungen knüpfen an die in Kapitel 6.1.2 beschriebene Literatur an und werden im Folgenden ausführlich erläutert.

#### Ladungstransfer ( $P_{\text{CT}}$ ) und Ionentransport durch die SEI ( $P_{\text{SEI}}$ )

Zur Modellierung der Ladungstransportprozesse  $P_{\text{CT}}$  und  $P_{\text{SEI}}$  werden wie in bisherigen Untersuchungen RQ Elemente (RQ1, RQ2 und RQ3) ausgewählt.

Die Serienschaltung der RQ Elemente wird in die Aktivmaterialimpedanz  $Z_{\text{P}}$  des TLM eingefügt.

#### Festkörperdiffusion ( $P_{\text{FD}}$ )

In der Literatur wurden für  $P_{\text{FD}}$  in TLM bereits mehrere unterschiedliche ESB Elemente verwendet. In dieser Untersuchung sollen drei Modellvarianten (FD 1-3) für  $P_{\text{FD}}$  evaluiert werden: (FD1) Eindimensionale Diffusion ohne Ladungsdurchtritt (ESB Element: FSW,  $Z_{\text{FSW}}$ ), (FD2) zweidimensionale Diffusion ohne Ladungsdurchtritt (ESB Element: FSW2,  $Z_{\text{FSW2}}$ ) sowie (FD3) eindimensionale Diffusion im Partikelrandbereich (ESB Element: FLW,  $Z_{\text{FLW}}$ ) mit Ladungsspeicherung im Partikelinneren (ESB Element: Elektrische Kapazität,  $C_{\text{int}}$ ).

Das jeweils ausgewählte ESB Element für  $P_{\text{FD}}$  wird in Serie zu den RQ Elementen der Aktivmaterialimpedanz  $Z_{\text{P}}$  des TLM hinzugefügt.

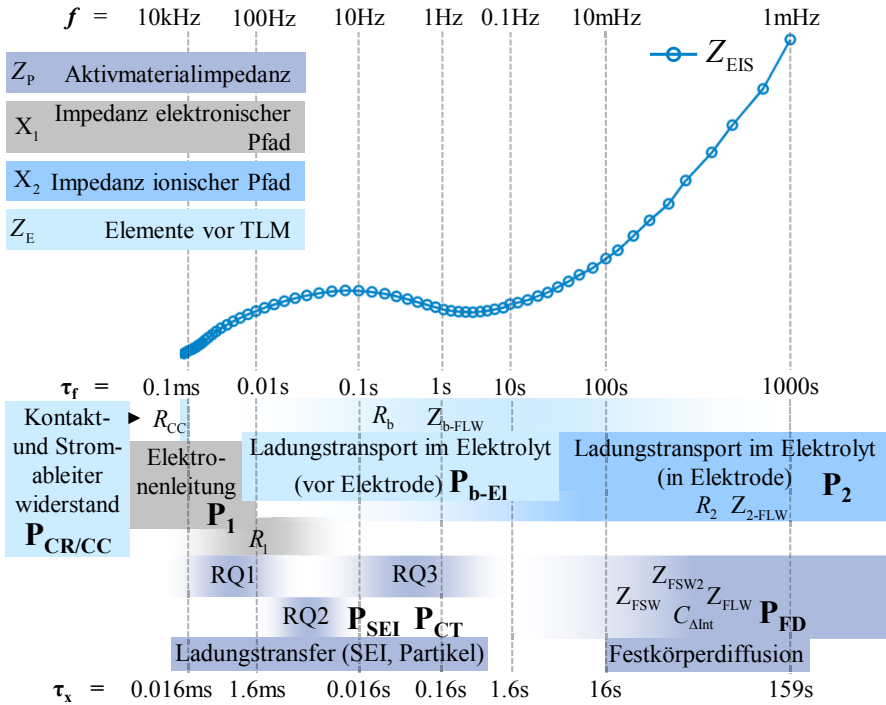


Abb. 6.16: EIS Messung in AP2 (normiert), Bereiche für die Zeitkonstanten  $\tau_x$  der Ladungstransportprozesse (farbig unterlegt) und die zur Modellierung ausgewählten ESB Elemente für die Graphitanoden Halbzelle

### Ladungstransport im Graphit

Der elektronische Ladungstransport im Graphit kann im TLM mit der Impedanz  $X_1$  des elektronischen Pfads modelliert werden. Anders als in bisherigen Veröffentlichungen wird der elektronische Pfad nicht a-priori vernachlässigt, sondern als elektrischer Widerstand  $R_1$  in der Impedanz  $X_1$  des elektronischen Pfad berücksichtigt

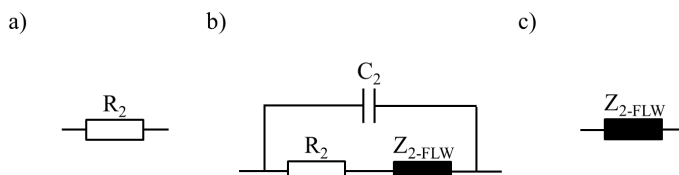
### Ladungstransport im Elektrolyt

Ein Ladungstransport im Elektrolyt tritt sowohl in den elektrolytgefüllten Poren der Graphitanode ( $P_2$ ) als auch im Elektrolytvolumen zwischen Referenzelektrode und Graphitanodenoberfläche ( $P_{b-EI}$ ) auf.

Der Prozess  $P_2$  wird im TLM mit der Impedanz  $X_2$  des ionischen Pfads modelliert. In bisherigen Untersuchungen wurde  $X_2$  ausschließlich durch einen Widerstand  $R_2$  ersetzt (Abb. 6.17a). Diesem einfachen TLM lag die Annahme zugrunde, dass die Polarisation im Elektrolyt zu vernachlässigen sei, und  $P_2$  sich direkt aus der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten ergibt. In den Kapiteln 6.4 und 6.5 wurde bereits gezeigt, dass die durch  $P_2$  verursachte Überspannung  $U_2$  sehr langsam relaxiert und einen Anteil von bis zu 50% an der Gesamtüberspannung  $U_C$  haben könnte. Die Beobachtungen deuten daher darauf hin, dass der Ladungstransport im Elek-

trolyt komplexer sein könnte als bisher angenommen wurde. Aufgrund dessen wurde in dieser Arbeit außer dem einfachen TLM auch ein erweitertes TLM erstellt, das den komplexeren Ladungstransport berücksichtigt:

Nach [168] enthält der ionische Ladungstransport zusätzlich zur elektrischen Leitfähigkeit einen Diffusionsprozess, der ebenso im ESB Modell berücksichtigt werden sollte. Der Diffusionsprozess wird durch eine Diffusionsgleichung modelliert, in der die Diffusionskonstante  $D$  enthalten ist. Nach [168] ändert sich diese Konstante signifikant in Abhängigkeit der  $\text{LiClO}_4$ -Konzentration. Tritt dieser Effekt während des Zyklierens auf, müssten nichtlineare Ladungstransportgleichungen angewandt werden, die nicht in das im AP lineare ESB Modell implementierbar sind. In einem AP kann man von einer konstanten  $\text{LiClO}_4$ -Konzentration ausgehen. Nach Macdonald et. al [71] lässt sich die  $\text{LiClO}_4$ -Diffusion mit einem FLW Element  $Z_{2\text{-FLW}}$  modellieren. Demnach wäre weiterhin die dielektrische Polarisation des Elektrolytmediums mit einer Kapazität  $C_2$  (ESB siehe Abb. 6.17b), einzubeziehen.



**Abb. 6.17:** Verwendete ESB für den Ladungstransport im Elektrolyt a) einfaches TLM: Widerstand  $R_2$ . b) Macdonald et. al [71]: Widerstand  $R_2$ , FLW Element  $Z_{2\text{-FLW}}$ , Kapazität  $C_2$ . c) erweitertes TLM:  $Z_{2\text{-FLW}}$

Die Poren in der Elektrode sind unterschiedlich groß, sodass im Fall von  $P_2$ , die dielektrische Polarisation schwer physikalisch zu interpretieren ist. Eine Kombination der ESB Elemente  $R_2$  und  $Z_{2\text{-FLW}}$  mit  $C_2$  erhöht außerdem die Komplexität eines TLM, sodass Mehrdeutigkeiten wahrscheinlicher werden.

Im erweiterten TLM werden daher  $C_2$  und  $R_2$  vernachlässigt und für  $X_2$  die zu  $Z_{2\text{-FLW}}$  vereinfachte Variante des ESB Modells von Macdonald et. al [71] eingesetzt (Abb. 6.17c).

Auch für den Ladungstransport im Elektrolytvolumen vor der Elektrode ( $P_{\text{b-EI}}$ ) muss ein passendes Modell gewählt werden. Im erweiterten TLM wird in Anlehnung an [71] die spezifische elektrische Leitfähigkeit (ESB Element: Widerstand,  $R_b$ ) mit dem FLW Element  $Z_{\text{b-FLW}}$  kombiniert; die Kapazität  $C_2$  des Elektrolytvolumens wird hierbei ebenfalls vernachlässigt.

### Elektronentransport im Stromableiter ( $P_{\text{CC}}$ ) und vom Stromableiter in das Graphit ( $P_{\text{CR}}$ )

Der Prozess  $P_{\text{CC}}$  müsste mit einem Widerstand modelliert werden, der aufgrund der Serienschaltung zum Widerstand  $R_b$ , nicht von diesem zu unterscheiden ist. Daher kann  $P_{\text{CC}}$  nicht von der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten getrennt werden und ist somit  $P_{\text{b-EI}}$  zuzuordnen. Der Prozess  $P_{\text{CR}}$  wurde in einigen der genannten Veröffentlichungen als RQ Element modelliert, ist aber kaum von  $P_{\text{b-EI}}$  zu trennen, sofern sich beide Prozesse auf den hochfrequenten Bereich der Impedanzspektren auswirken. Zusätzlich sind EIS Messungen oftmals im hochfrequenten Bereich von der Induktivität  $L$  der Zuleitungen gestört. Deshalb werden für

$P_{CC}$  und  $P_{CR}$  keine separaten ESB Elemente eingefügt und die Anteile von  $P_{CC}$  und  $P_{CR}$  dem Prozess  $P_{b-EI}$  zugeordnet.

### Optische Aktivität

Für das OIS Modell (Gl. (4.19)) ist die Spannungsteilerimpedanz  $Z_{VD}$  zu definieren. Der Transmissionsgrad der SEI und die Absorption der Graphenlagen sind als sehr groß anzunehmen. Die Festkörperdiffusion  $P_{FD}$  ist daher der Impedanz  $\zeta_2$  zuzuordnen, während  $P_{CT}$  und  $P_{SEI}$  der Impedanz  $\zeta_1$  zugeteilt werden.

Die aus den beschriebenen Elementen zusammengesetzte Modellvorstellung hat 18 freie Parameter (einfaches TLM, Ladungstransport im Elektrolyt als Widerstand) bis 24 freie Parameter (erweitertes TLM, Ladungstransport im Elektrolyt als FLW Element). Daraus ergibt sich eine große Anzahl an Freiheitsgraden, sodass mehrere Wertekombinationen existieren, welche die Kriterien der Modellevaluation erfüllen. Diese Mehrdeutigkeiten sollen durch die Wahl sinnvoller Start- und Grenzwerte reduziert werden (Kapitel 4).

## 6.7.2 Start- und Grenzwerte

### Elektrochemisch-optische Empfindlichkeit $\bar{k}$

Die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  lässt sich aus der elektrochemisch-optischen Charakteristik berechnen (in Anhang C.2 gezeigt). Die Werte für  $\bar{k}$  dienen jetzt als Startwerte für die elektrochemisch-optische Parameteranpassung.

Bei der Angabe von Grenzwerten ist die Einstellunsicherheit des Potentiostat zu berücksichtigen. In AP1 gibt es beachtliche Änderungen in der differentiellen elektrochemisch-optischen Charakteristik (siehe Abb. 6.9b), sodass Spannungsabweichungen von +/-0.5mV zu Unsicherheiten im Bereich von +/-40% des Startwerts führen. Die Grenzwerte von  $\bar{k}$  werden entsprechend dieser Unsicherheit gewählt.

### Differentielle Kapazität $C_{\Delta Int}$

Die differentielle Kapazität  $C_{\Delta Int}$  lässt sich für jeden Arbeitspunkt (AP) aus den stationären Messungen berechnen:

In Abb. 6.8 ist die differentielle Kapazität  $C_{ICA}$  auf die Nennkapazität  $C_N$  normiert und in Abhängigkeit des SOC gegeben. Der SOC eines AP ist über die elektrochemische Leerlaufkennlinie definiert (Abb. 6.8a). Durch Multiplikation von  $C_{ICA}$  im AP mit  $C_N$ , ergibt sich der Startwert für die differentielle Kapazität  $C_{\Delta Int}$  im AP (siehe Tab. 6.2). Bei der Bestimmung von  $C_N$  und  $C_{ICA}$  können Fehler auftreten, sodass die Grenzwerte +/-30% entfernt vom Startwert zu wählen sind. In AP1 bedeutet das z.B. die Anwendung der Grenzwerte 62.1 (+/- 30%) für  $C_{\Delta Int}$ .

### Widerstand $R_1$

Die effektive elektronische Leitfähigkeit der Graphitanode ist um mehr als vier Größenordnungen größer als die effektive ionische Leitfähigkeit. Der Startwert für den Widerstand  $R_1$  und die obere Grenze werden auf  $R_1 = 0.1\Omega$  gesetzt.

	Testzelle A		Testzelle B	
	$\phi_{AP1} = 89\text{mV}$	$\phi_{AP2} = 10\text{mV}$	$\phi_{AP1} = 89\text{mV}$	$\phi_{AP2} = 10\text{mV}$
$C_N [\text{As}/\text{cm}^2]$	13.5		13.0	
$d\text{SOC}/d\phi_{\text{OCV}_E} [1/\text{V}]$	4.6	0.5	4.6	0.5
$C_{\Delta\text{Int}} [\text{F}/\text{cm}^2]$	62.1	6.75	59.8	6.5

**Tab. 6.2:** Berechnung der Startwerte für die differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  (Arbeitspunkte AP1, AP2)

### Widerstand $R_b$

Ein Startwert für den Widerstand  $R_b$  ergibt sich aus der Höhe  $D_2 = 0.15\text{mm}$  des Elektrolytvolumens zwischen Referenzelektrode und Graphitanodenoberfläche und der Elektrolytleitfähigkeit  $\sigma$ :

$$R_b = \frac{D_2}{\sigma \cdot A} = 3\Omega \quad (6.3)$$

Der mögliche Einfluss von  $P_{CC}$  auf  $R_b$  wird berücksichtigt, indem die obere Grenze um ein vielfaches höher als der Startwert angesetzt wird.

### Widerstand $R_2$

Im einfachen TLM kann ein Startwert für den Widerstand  $R_2$  aus der effektiven ionischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  in der porösen Mikrostruktur berechnet werden:

$$R_2 = \frac{L}{\sigma_{\text{eff}} \cdot A} = 15.75\Omega \quad (6.4)$$

Die Porosität und Tortuosität der Graphitanode könnten allerdings durch die SEI Formierung und Ausdehnung der Graphitpartikel bei der Lithium Interkalation beeinflusst werden. Die effektive Leitfähigkeit würde sich dann gegenüber einer jungfräulichen Graphitanode verringern. Bei der Parameteranpassung werden Abweichungen um mehr als Faktor 20 vom Startwert zugelassen.

### Zeitkonstanten $\tau_w, \tau_{RQ}, \tau_{2\text{-FLW}}, \tau_{b\text{-FLW}}$

Die Frequenzbereiche der ESB Elemente werden durch deren Zeitkonstanten  $\tau_x$  definiert und sind in Abb. 6.16 als Farbverläufe gekennzeichnet. Dadurch wird der Wirkungsbereich eines ESB Elements im Impedanzspektrum eingeschränkt, sodass die Grenzen für dessen zwei weitere Parameter ( $R, C$  bzw.  $R, Q$ ) sehr großzügig gewählt werden können. Berücksichtigt wurde dabei, dass ESB Elemente im ionischen und elektronischen Pfad durch deren Transformation in infinitesimalen Imbedanzbeläge generell größere Frequenzbereiche der EIS beeinflussen, als von deren Zeitkonstanten her zu erwarten.

Ladungstransportprozesse mit einem zu vernachlässigenden kapazitiven Anteil (z. B.  $P_{CC}$ ) werden mit einem Widerstand modelliert. Der Verlustanteil ist bereits bei den höchsten Frequenzen ( $f = 10\text{kHz} \dots 20\text{kHz}$ ) der Impedanzmessung sichtbar [156]. Der Frequenzbereich

für Prozesse mit kapazitiven Anteil wird über die Zeitkonstanten der entsprechenden ESB Elemente definiert. Die Impedanz eines ESB Elements wird damit auf einen bestimmten Bereich des Impedanzspektrums reduziert, sodass Mehrdeutigkeiten durch Überlagerung der ESB Elemente vermieden werden.

Die Prozesse  $P_{CT}$  und  $P_{SEI}$  wurden bei EIS Charakterisierungen an einzelnen Graphitpartikeln oder an sehr dünnen Graphitanoden dem hochfrequenten Bereich der EIS Messungen zugeordnet [156, 158–161, 169–171]. Der Frequenzbereich der OIS Messungen bestätigte diese Zuordnung (siehe in Kapitel 6.6). Dementsprechend werden für die Elemente RQ1-3 Zeitkonstanten  $\tau_{RQ}$  im Bereich von  $3.6 \cdot 10^{-6}$ s bis 1.6s zugelassen.

Die Festkörperdiffusion  $P_{FD}$  ist im Vergleich zu  $P_{CT}$  und  $P_{SEI}$  ein langsamer Ladungstransportprozess. Die Zeitkonstanten für die Warburg Elemente  $\tau_W$  können nach Gl. (2.25) aus der Diffusionskonstante  $D_{diff}$  und der Diffusionslänge  $L_P$  berechnet werden. Die Diffusionskonstante  $D_{diff}$  ist für Graphit vom Arbeitspunkt und der genauen Materialzusammensetzung abhängig. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Angaben für  $D_{diff}$  in der Literatur deutlich in Abhängigkeit der Messmethode. Der Wertebereich für  $D_{diff}$  deckt deshalb mehrere Größenordnungen ( $D_{diff} = 1 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \dots 1 \cdot 10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) ab [20]. Die Diffusionslänge  $L_P$  entspricht dem Graphitpartikelradius ( $10 \mu\text{m}$ ).

Aus den angegebenen Werten für  $L_P$  und  $D_{diff}$ , ergibt sich der Wertebereich  $\tau_W = 1 \dots 1 \cdot 10^5$ s.

Im erweiterten TLM sind weiterhin die Start- und Grenzwerte der Zeitkonstanten  $\tau_{b-FLW}$  bzw.  $\tau_{2-FLW}$  für die Diffusionsanteile der Prozesse  $P_{b-EI}$  und  $P_2$  anzugeben. Nach Gl. (2.25) ergeben sich  $\tau_{2-FLW}$  und  $\tau_{b-FLW}$  für den Fall von Ladungstransport im Elektrolyt aus der Diffusionslänge  $L_P$  und der Diffusionskonstante  $D_{EI}$  des Elektrolytsalzes  $\text{LiClO}_4$  (1mol/l im Lösungsmittel EC/EMC).

Die Diffusionskonstante  $D_{EI}$  kann nicht sicher angegeben werden, da für den verwendeten Elektrolyten keine Literaturangaben existieren. Bekannt ist  $D_{EI}$  lediglich für in Propylencarbonat (PC) gelöstes  $\text{LiClO}_4$ . Bei einer  $\text{LiClO}_4$  Konzentration von 1mol/l wurde  $D_{EI} = 1 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  angegeben [168].

Die Diffusionslänge  $L_{b-P}$  zur Berechnung von  $\tau_{b-FLW}$ , ist in der Testzelle für Reflexionsmessungen durch die Höhe des Elektrolytvolumens  $D_2 = 50 \dots 150 \mu\text{m}$  definiert. In den elektrolytgefüllten Poren sind die Wege im Vergleich zu einer durchgängigen Schicht erheblich länger, weshalb  $L_{2-P}$  nicht durch die Elektrodendicke ( $100 \mu\text{m}$ ) bestimmt ist, sondern auch von der Tortuosität  $\tau_T$  der Graphitanode abhängt. Der Wert für  $\tau_T$  geht aus der Mikrostrukturanalyse hervor. Daraus ergeben sich die Startwerte  $\tau_{b-FLW} = 25 \dots 150$ s und  $\tau_{2-FLW} = 1170$ s.

Die Angabe der Grenzwerte muss im Hinblick auf die vorhandenen Unsicherheiten der Parametern  $D_{EI}$  und  $L_P$  erfolgen. Für  $\tau_{2-FLW}$  wurde daher ein Wertebereich zwischen  $\tau_{2-FLW} = 1$ s bis 1200s zugelassen. Im Fall des Prozess  $P_{b-EI}$  ist weiterhin eine Überlagerung mit  $P_{CC}$  und  $P_{CR}$  möglich, weshalb die Zeitkonstanten  $\tau_{b-FLW}$  und  $\tau_{2-FLW}$  über einen sehr großen Bereich von 0.01s bis 1000s frei gehalten wurden.

### Weitere Parameter

Die Parameter  $n_{RQ}$  und  $n_W$  dürfen in ihren physikalisch sinnvollen Grenzen variieren (vgl. Kapitel 2.4.3). Als Startwert wird jeweils die obere Grenze verwendet. Die Parameter der  $R_{RQ}$  der RQ Elemente können nicht beschränkt werden. Die unteren Grenzwerte wurden daher zu null gesetzt, der obere Grenzwert wurde sehr hoch gewählt, sodass dieser bei der Parameteranpassung praktisch nicht erreicht wird.

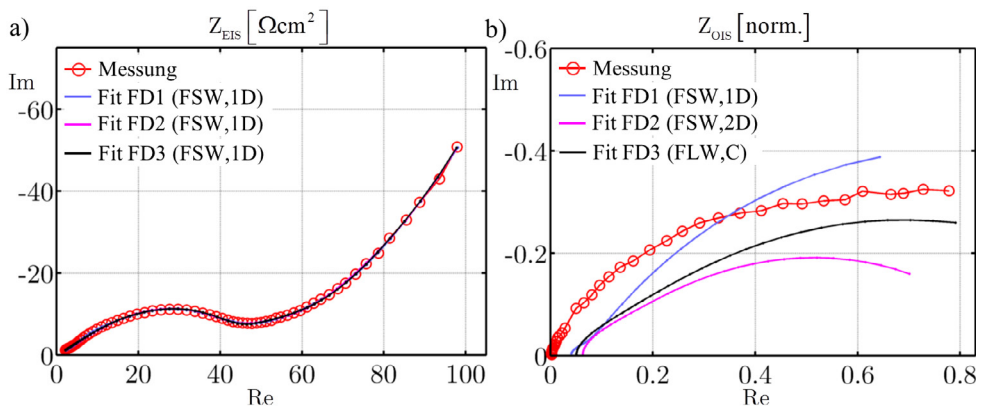
### 6.7.3 Elektrochemische Parameteranpassung

Die elektrochemische Parameteranpassung basiert ausschließlich auf dem elektrochemischen Gütekriterium und wird zunächst mit dem einfachen TLM durchgeführt. Nach der elektrochemischen Parameteranpassung wird das Modell durch einen Vergleich von OIS Simulation und Messung überprüft. Dabei ist anzumerken, dass das zur OIS Simulation verwendete OIS Modell (Gl. (4.19)) mit der elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$  einen zusätzlichen Freiheitsgrad enthält. Zur Überprüfung wurde der Wert von  $\bar{k}$  so angepasst, dass es zwischen OIS Simulation und Messung eine möglichst gute Übereinstimmung gibt. Die Vorgehensweise wird anhand der EIS und OIS Messungen in AP2 (Kapitel 6.6) getestet.

#### Evaluation der Festkörperdiffusionsmodelle

Im ersten Schritt wird anhand des einfachen TLM ( $X_2=R_2$ ) untersucht, welche der Modellvarianten FD1-3 die Festkörperdiffusion im Graphitpartikel physikalisch korrekt beschreibt.

In Abb. 6.18a sind die Ergebnisse der elektrochemischen Parameteranpassung für die Modellvarianten FD1-3 dargestellt, Abb. 6.18b zeigt die zugehörigen OIS Simulationen. Unabhängig von der Wahl der Modellvariante sind die EIS Residuen nach der Parameteranpassung sehr gering (Abb. 6.18a). Die OIS Simulationen weichen jedoch für die Modellvarianten FD1-3 deutlich von der OIS Messung ab (Abb. 6.18b).



**Abb. 6.18:** a) Ergebnisse der elektrochemischen Parameteranpassung. b) OIS Simulation (nachträglicher Fit von  $\bar{k}$ ) | Modellvorstellung: Einfaches TLM, Modellvarianten FD1-3 für die Festkörperdiffusion

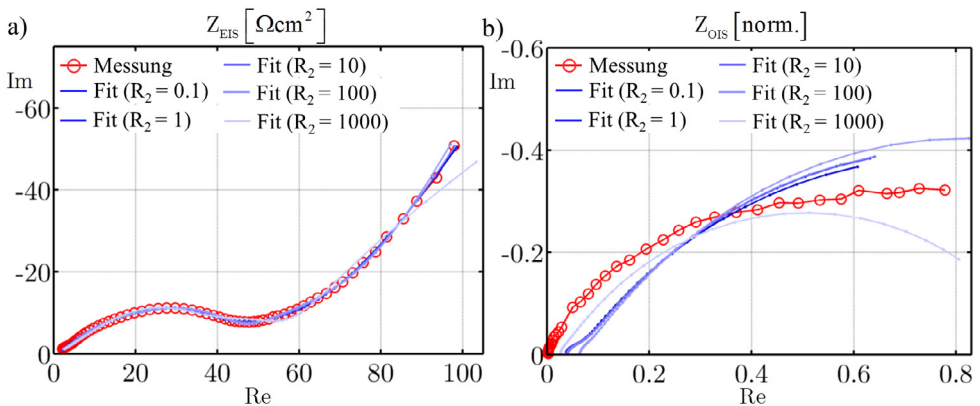


Auf Basis der EIS Residuen ist keine Entscheidung für eine der Modellvarianten möglich. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist bereits im einfachen TLM groß genug, um die Abweichungen der ESB Elemente zwischen den Modellvarianten FD1-3 durch die Werte der Modellparameter zu kompensieren. Die OIS Messung wird darüber hinaus für keine der Modellvarianten korrekt simuliert, sodass die Werte der Parameter, die Modellvorstellungen oder beide falsch sind.

### Untersuchung der Parameterstabilität

Bei der Untersuchung der Parameterstabilität wird evaluiert, ob die Anzahl der Freiheitsgrade in einem Modell noch eine signifikante Parameteranpassung zulässt. Als Modell wurde das einfache TLM mit der Modellvariante FD1 ausgewählt. Der Widerstand  $R_2$  im ionischen Pfad hat eine signifikante Auswirkung auf einen Großteil der EIS und sollte daher am ehesten eindeutig bestimmbar sein. Um die Signifikanz der Parameteranpassung zu testen, wurde  $R_2$  auf mehrere Werte ( $0.1\Omega\text{cm}^2$ ,  $1\Omega\text{cm}^2$ ,  $10\Omega\text{cm}^2$ ,  $100\Omega\text{cm}^2$ ,  $1000\Omega\text{cm}^2$ ) fest eingestellt.

Im Bereich von  $R_2 = 0.1\Omega\text{cm}^2$  bis  $R_2 = 100\Omega\text{cm}^2$  unterscheiden sich die EIS Residuen nicht signifikant (Abb. 6.19a). Für den Fall  $R_2 = 100\Omega\text{cm}^2$  sind dagegen große EIS Residuen sichtbar. Im Unterschied dazu variieren die OIS Residuen im gesamten Bereich von  $R_2 = 0.1\Omega\text{cm}^2$  bis  $R_2 = 1000\Omega\text{cm}^2$  sehr deutlich (Abb. 6.19b).



**Abb. 6.19:** a) Ergebnisse der elektrochemischen Parameteranpassung. b) OIS Modell (nachträglicher Fit von  $\bar{k}$ ) | Modellvorstellung: Einfaches TLM, Festkörperdiffusion mit FSW Element (FD1), Parametervariation von  $R_2$  (in  $[\Omega\text{cm}^2]$ )

Aufgrund der EIS Residuen kann man davon ausgehen, dass  $R_2$  kleiner als  $1000\Omega\text{cm}^2$  sein muss. Allerdings ist der Parameter über einen Bereich von mindestens vier Größenordnungen nicht eindeutig zu bestimmen. Daher besteht die Möglichkeit, dass der für  $R_2$  ermittelte Wert von einem zufälligen Minimum des EIS Gütekriteriums abhängt, wenn  $R_2$  bei der elektrochemischen Parameteranpassung als freier Parameter verwendet wird. Im Gegensatz dazu existieren von  $0.1\Omega\text{cm}^2$  bis  $100\Omega\text{cm}^2$  sehr große OIS Residuen, die zeigen, dass ein OIS Gütekriterium die Bestimmung von  $R_2$  stabilisieren könnte.

### 6.7.4 Elektrochemisch-optische Parameteranpassung

Die Modellevaluation und Parametrierung mit dem elektrochemischen Gütekriterium ist schon für das einfache TLM ohne weitere Strategien nicht möglich. Das erweiterte TLM hat zusätzliche Freiheitsgrade, sodass die Mehrdeutigkeiten tendenziell zunehmen. Die elektrochemisch-optische Parameteranpassung (EIS und OIS Gütekriterium) soll unter diesen erschwerten Bedingungen mit den EIS und OIS Messungen in Arbeitspunkt AP2 getestet werden. Im Gegensatz zur elektrochemischen Parameteranpassung soll eine Modellevaluation sowie eine eindeutige Bestimmung der Modellparameter möglich sein.

Analog zur elektrochemischen Parameteranpassung wird zunächst untersucht, welche der Modellvarianten FD1-3 den Festkörperdiffusionsprozess  $P_{FD}$  am genauesten beschreibt. Dabei wird ausnahmsweise der Parameter  $R_1$  nach oben hin frei gelassen und die a-priori Bedingung eines vernachlässigbaren Ladungstransportwiderstands des elektronischen Pfads außer acht gelassen. Im Anschluss daran wird die Parameterstabilität der geeignetsten Modellvariante überprüft. Nachfolgend wird die Signifikanz des gewählten Modells in mehreren Schritten evaluiert:

1. Die Residuen unter Verwendung des erweiterten TLM werden mit den Residuen des einfachen TLM verglichen.
2. Die elektrochemisch-optische Parameteranpassung wird mit EIS und OIS Messungen durchgeführt, wobei die Betriebsbedingungen Ladezustand und Temperatur variiert wurden.
3. Es erfolgt eine detaillierte Analyse der unter diesen Bedingungen ermittelten Parameterwerte.

#### Evaluation der Festkörperdiffusionsmodelle

In Abb. 6.20 sind die Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung für die Modellvarianten FD1-3 gezeigt.

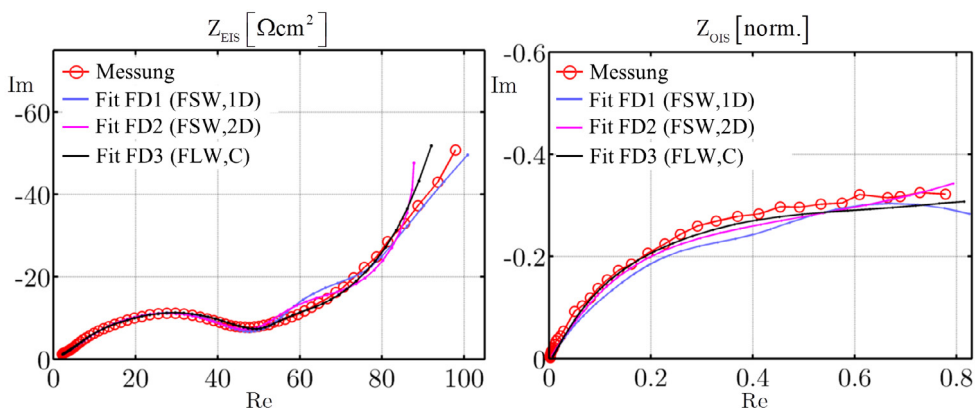


Abb. 6.20: Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung in AP2 | Modellvorstellung: Erweitertes TLM, Modellvarianten FD1-3 für die Festkörperdiffusion

Die geringsten Residuen ergeben sich für das Festkörperdiffusionsmodell einer Kapazität in Kombination mit einem FLW Element (FD3). Bei FD3 stimmen die EIS und OIS Simulationen mit den Messungen weitgehend überein. Dabei folgen die simulierten Kurven besser den Messungen als im Fall der Modellvarianten FD1 und FD2. Die größten Residuen treten im niederfrequenten Bereich des Imaginärteils der EIS auf. Die Folge ist eine Unsicherheit vor allem bei der Bestimmung von  $C_{\Delta\text{Int}}$ , die sich im niederfrequenten Bereich auswirkt.

In Tab. 6.3 sind die für die Modellvarianten FD1-3 ermittelten Parameter zusammengefasst. Die TLM Parameterwerte von  $X_1$ ,  $X_2$  und  $Z_P$  sind wie alle weiteren Parameter zur Elektrodenfläche  $A$  spezifische Angaben. Die Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  der Modellvarianten FD1 und FD2 wurde über die Cole-Cole Plots der FSW,1D bzw. FSW,2D Elemente ermittelt (Kapitel 2.4.3).

X	$\bar{k}$	$X_1$			$X_2$			$Z_P$					$Z_E$		
		$R_1$	$R_{2\text{-FLW}}$	$\tau_{2\text{-FLW}}$	$n_{2\text{-FLW}}$	$R_{RQ3}$	$\tau_{RQ3}$	$n_{RQ3}$	$R_X$	$\tau_X$	$n_X$	$C_{\Delta\text{Int}}$	$R_{b\text{-FLW}}$	$\tau_{b\text{-FLW}}$	$n_{b\text{-FLW}}$
	$[\mu\text{A/V}]$	$[\Omega\text{cm}^2]$	$[\Omega\text{cm}^2]$	[s]	$[\Omega\text{cm}^2]$	[ms]		$[\Omega\text{cm}^2]$	[s]		$\left[\frac{\text{F}}{\text{cm}^2}\right]$	$[\Omega\text{cm}^2]$	[ms]		
FD1 (FSW,1D)	21	0	280	40	0.50	1.9	1.6	1.0	9.9	75	0.50	7.6	42	42	0.33
FD2 (FSW,2D)	20	0	440	16	0.48	1.3	1.6	1.0	3.6	51	0.50	6.9	39	47	0.32
FD3 (FLW,C)	21	0.025	140	6.0	0.5	2.6	1.7	0.95	4.8	60	0.47	4.0	41	60	0.32

**Tab. 6.3:** Parameterwerte und differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  in AP2 | Modellvorstellung: Erweitertes TLM, Modellvarianten FD1-3 für die Festkörperdiffusion

Die RQ Elemente RQ1 und RQ2 sind nicht gezeigt, da die Widerstände  $R_{RQ1}$  und  $R_{RQ2}$  nahe null bestimmt wurden, sodass man für die Modellvarianten FD1-3 davon ausgehen kann, dass RQ1 und RQ2 nicht von Relevanz für geringe Residuen sind. Die Prozesse  $P_{CT}$  und  $P_{SEI}$  lassen sich demnach gemeinsam mit dem RQ Element RQ3 modellieren.

Unabhängig von der Modellvariante wurde  $R_1$  nahe null bestimmt. Mit der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung konnte gezeigt werden, dass die Vernachlässigung des elektronischen Pfads für diese Graphitanoden auch bei hohen SOC gerechtfertigt ist.

Die Werte einzelner Parameter unterscheiden sich zwischen den Modellvarianten nur innerhalb einer Größenordnung. Die differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  ist ausschließlich den Graphitpartikeln zuzurechnen. Aufgrund der Parameterwerte fällt die Entscheidung für eine der Modellvarianten schwer, da keine physikalisch unrealistischen Ergebnisse vorliegen. Im Detail werden die weiteren Parameterwerte erst im nächsten Unterkapitel diskutiert.

Die weitere Modellevaluation wird mit FD3 fortgeführt, da diese Modellvorstellung insbesondere den Verlauf der OIS Messung am besten nachbildet. In den weiteren Untersuchungen wird außerdem wieder der oberen Grenzwert  $R_1 = 0.1\Omega$  angenommen.

### Untersuchung der Parameterstabilität

Zur Untersuchung der Parameterstabilität wurde der Parameter  $R_{2\text{-FLW}}$  auf mehrere Werte ( $0.1\Omega\text{cm}^2$ ,  $1\Omega\text{cm}^2$ ,  $10\Omega\text{cm}^2$ ,  $100\Omega\text{cm}^2$  und  $1000\Omega\text{cm}^2$ ) fest eingestellt.

In Abb. 6.21 sind die aus der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung resultierenden Ergebnisse, im Vergleich zum Ergebnis mit  $R_{2\text{-FLW}}$  als freier Parameter dargestellt.

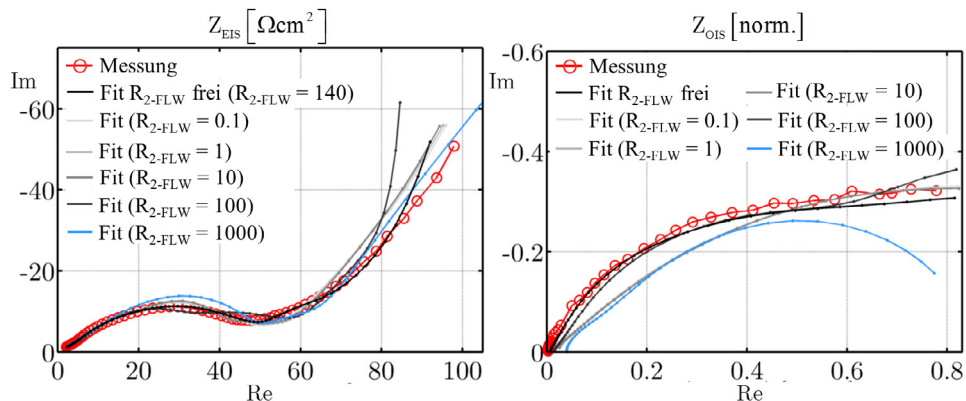


Abb. 6.21: Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung in AP2 | Modellvorstellung: Erweitertes TLM, Modellvariante FD3 für die Festkörperdiffusion,  $R_2$  fest eingestellt

Sobald der Parameter  $R_{2-FLW}$  fest eingestellt wurde, und somit der Wert  $R_{2-FLW}$  vom Ergebnis der Parameteranpassung abweicht, treten große EIS und OIS Residuen auf.

Die elektrochemisch-optische Parameteranpassung ermöglicht, den für die Modellvariante FD3 ermittelten Wert  $R_{2-FLW} = 140\Omega\text{cm}^2$  als signifikant zu betrachten.

### Modellevaluation durch Vereinfachung des erweiterten TLM

Mit dem erweiterten TLM der Modellvariante FD3 wurden geringe EIS und OIS Residuen erzielt. Die Signifikanz dieses Modells soll nun durch eine Reduktion der Freiheitsgrade gezeigt werden. Dazu wird der Ladungstransport im Elektrolyt vereinfacht, indem die ESB Elemente  $Z_{2-FLW}$  und  $Z_{b-FLW}$  abwechselnd durch die Widerstände  $R_2$  bzw.  $R_b$  ersetzt werden.

Die Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung mit den einfachen TLM Varianten sind in Abb. 6.22 gezeigt. Wenn  $Z_{2-FLW}$  durch den Widerstand  $R_2$  ersetzt wird, entstehen große EIS Residuen. Eine Verwendung von  $R_b$  anstelle von  $Z_{b-FLW}$  bewirkt hingegen große OIS Residuen. Die um den Nullpunkt vergrößerte OIS Ansicht zeigt, dass der Widerstand  $R_b$  bei hohen Frequenzen einen deutlichen Realteil verursacht, der in der OIS Messung nicht auftritt.

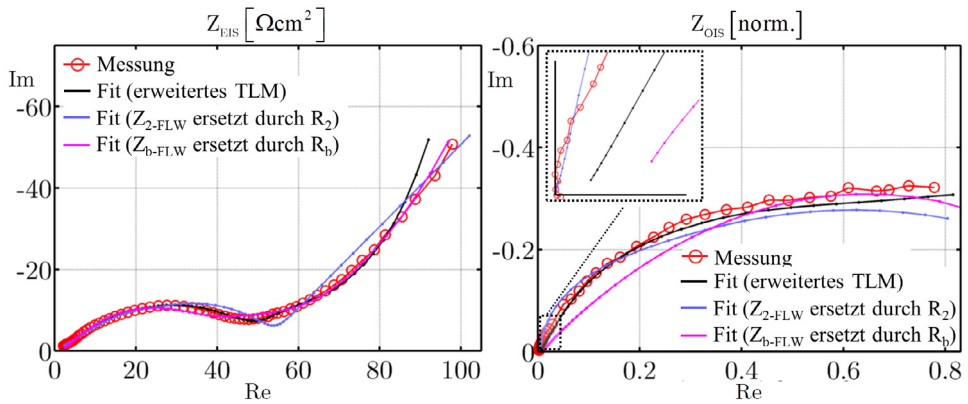
Da nur mit  $Z_{2-FLW}$  und  $Z_{b-FLW}$  geringe EIS und OIS Residuen zu erzielen sind, müssen die komplexeren ESB Elemente zur Beschreibung des Ladungstransports im Elektrolyt verwendet werden. Die elektrochemisch-optische Parameteranpassung erlaubt demnach eine Evaluation des Ladungstransports im Elektrolyt.

### Modellevaluation durch Veränderung der Betriebsbedingungen

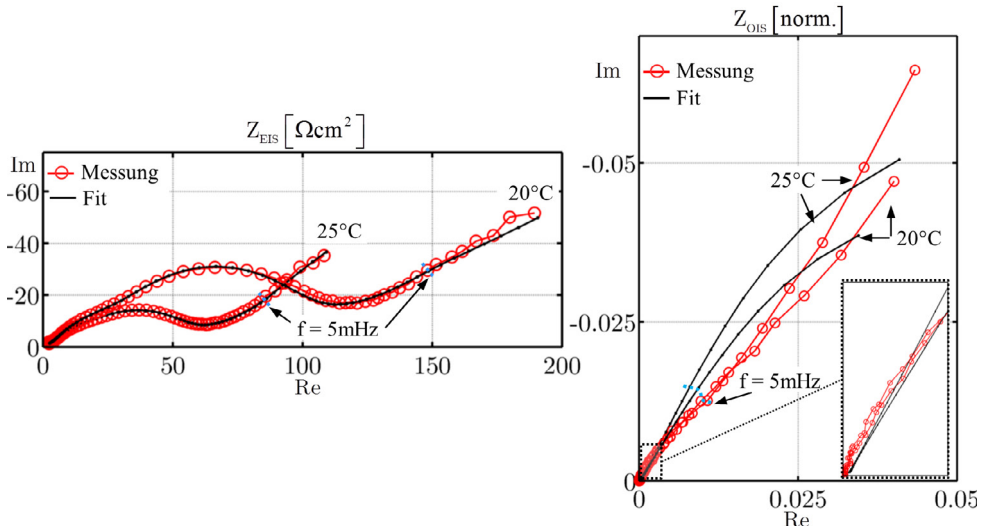
In Abb. 6.23 ist das Ergebnis der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung in AP1 bei den Temperaturen  $20^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  gezeigt. Die EIS Residuen sind über den gesamten Frequenzbereich sehr gering, während die OIS Residuen im niederfrequenten Bereich ( $f < 5\text{mHz}$ ) relativ groß sind. Die Residuen verhalten sich zudem bei beiden Temperaturen ähnlich. Die

Form der OIS hängt deutlich weniger von der Temperatur ab, als die EIS. In AP1 sind die KK-Residuen (siehe Kapitel C2) der OIS Messung für Frequenzen kleiner 5mHz besonders groß, sodass die entsprechenden Impedanzwerte bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung nur schwach gewichtet werden. Aus diesem Grund stammt die Information für die elektrochemisch-optische Parameteranpassung in diesem Frequenzbereich ( $f < 5\text{mHz}$ ) in erster Linie aus der EIS Messung. Dies hat zur Folge, dass die OIS Residuen im niederfrequenten Bereich nicht als Kriterium für die Modellevaluation herangezogen werden dürfen.

Im mittelfrequenten Bereich der OIS sowie über den gesamten EIS Frequenzbereich sind die Residuen bei beiden Temperaturen gering, sodass mit dem erweiterten TLM das Verhalten der Graphitanode auch unter einer Variation der Betriebsbedingungen gut nachgebildet wird.



**Abb. 6.22:** Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung in AP2 | Modellvorstellung: Erweitertes TLM, Vereinfachung durch  $R_2$  anstelle  $Z_{2\text{-FLW}}$  bzw.  $R_b$  anstelle  $Z_{b\text{-FLW}}$



**Abb. 6.23:** Ergebnisse der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung in AP1 bei 20°C und 25°C | Modellvorstellung: Erweitertes TLM

### 6.7.5 Diskussion

In Tab. 6.4 sind die Parameterwerte bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen angegeben. Die TLM Parameterwerte von  $X_1$ ,  $X_2$  und  $Z_p$  sind wie alle weiteren Parameter zur Elektrodenfläche  $A$  spezifische Angaben.

	$\bar{k}$	$X_1$				$X_2$				$Z_p$							$Z_E$		
		$R_1$	$R_{2-FLW}$	$\tau_{2-FLW}$	$n_{2-FLW}$	$R_{RQ1}$	$\tau_{RQ1}$	$n_{RQ1}$	$R_{RQ3}$	$\tau_{RQ3}$	$n_{RQ3}$	$R_{FLW}$	$\tau_{FLW}$	$n_{FLW}$	$C_{\Delta Int}$	$R_{b-FLW}$	$\tau_{b-FLW}$	$n_{b-FLW}$	
		[ $\mu A/V$ ]	[ $\Omega cm^2$ ]	[ $\Omega cm^2$ ]	[s]	[ $\Omega cm^2$ ]	[ $\mu s$ ]		[ $\Omega cm^2$ ]	[ms]		[ $\Omega cm^2$ ]	[s]		[ $\frac{F}{cm^2}$ ]	[ $\Omega cm^2$ ]	[ms]		
$\phi_{AP2}, 25^\circ C$	21	0.025	140	6.0	0.5				2.6	1.7	0.95	4.8	60	0.47	4.0	41	60	0.32	
$\phi_{AP1}, 25^\circ C$	78	0.004	710	566	0.43	0.41	14	1	8.3	1.6	0.74	6.8	800	0.50	49	45	82	0.35	
$\phi_{AP1}, 20^\circ C$	70	0.005	1200	342	0.40	0.75	7.5	0.93	12	1.6	0.75	10	792	0.49	47.5	75	130	0.43	

**Tab. 6.4:** Parameterwerte in AP1 - 89mV (20°C, 25°C) und AP2 - 10mV (25°C) | Modellvorstellung: Erweitertes TLM

Unabhängig von den Betriebsbedingungen liegen die Parameterwerte bis auf die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  (in AP1) innerhalb der in Kapitel 6.7.2 festgelegten Grenzwerte. Die Werte in AP1 unterscheiden sich teilweise deutlich von den Werten in AP2. So wurde die differentielle Kapazität  $C_{\Delta Int}$  in AP1 deutlich größer bestimmt als in AP2. Bei einer Temperatur von 20°C haben die Ladungstransportprozesse durchweg größere Widerstandswerte ( $R_{2-FLW}$ ,  $R_{RQ1}$ ,  $R_{RQ2}$ ,  $R_{FLW}$ ,  $R_{b-FLW}$ ) als bei 25°C. Die differentielle Kapazität  $C_{\Delta Int}$  ist hingegen nicht signifikant temperaturabhängig.

Die Zeitkonstanten  $\tau_{2-FLW}$  und  $\tau_{FLW}$  liegen in einem Wertebereich, der hinsichtlich der jeweiligen Grenzwerte und der quasistationären Charakterisierung (Kapitel 6.5) zu den Prozessen  $P_2$  und  $P_{FD}$  passt. Die dynamischen Messungen erfassen allerdings aufgrund der niedrigst gewählten Frequenz von 1mHz nur Zeitkonstanten, die kleiner als 160s sind. Die Zuverlässigkeit der bestimmten Parameterwerte für  $\tau_{2-FLW}$  und  $\tau_{FLW}$  ist in AP1 daher fraglich.

Während  $n_{b-FLW}$  recht deutlich vom Wert der idealen Ladungsträgerdiffusion ( $n = 0.5$ ) abweicht, kommen die Parameterwerte  $n_{2-FLW}$  und  $n_{FLW}$  diesem nahe. Die Parameter  $n_{RQ1}$  und  $n_{RQ3}$  nehmen mit  $n_X > 0.75$  Werte an, sodass die entsprechenden Ladungstransportprozesse mit einem idealen RC Verhalten ( $n = 1$ ) vergleichbar bleiben. Die allerdings doch relativ geringen Werte  $n_{2-FLW}$  und  $n_{b-FLW}$  waren bei der vorhandenen Homogenität der Graphitanode nicht zu erwarten.

Als Ursachen dafür kommen in Betracht: Die weiterhin vereinfachte Modellvorstellung für den Ladungstransport im Elektrolyt (Kapitel 6.7.1), die SOC Inhomogenität der Graphitanodenoberfläche (Kapitel 6.3) oder der nichtlineare Verlauf der elektrochemisch-optischen Charakteristik (Kapitel 6.4.2).

Im Folgenden werden diese Zusammenhänge anhand der Abhängigkeiten zwischen den Betriebsbedingungen und den Ladungstransportprozessen diskutiert.

#### Elektrochemisch-optische Empfindlichkeit $\bar{k}$

Die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  wurde in AP1 geringer bestimmt (um etwa Faktor 3), als der aus dem Startwert für  $\bar{k}$  berechnete untere Grenzwert ( $\bar{k} = 234\mu AV^{-1}$ ). In

AP2 weicht  $\bar{k}$  hingegen nur ca. 20% vom Startwert ( $\bar{k} = 16\mu\text{AV}^{-1}$ ) ab. Zwischen AP1 und AP2 nimmt  $\bar{k}$  dennoch um fast 70% ab, während die Temperaturabhängigkeit unauffällig ist.

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Ladungstransportprozesse hat keinen Einfluss auf  $\bar{k}$ , zumal  $\bar{k}$  ausschließlich einen Bezug zwischen Messsignal und dem Gleichgewichtspotential  $\phi_{\text{OCV}_E}$  herstellt. Die Arbeitspunktabhängigkeit der elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$  verhält sich qualitativ entsprechend den Startwerten. Quantitativ treten allerdings große Abweichungen auf.

In AP1 kann die Ursache der Abweichung darin liegen, dass die eingestellte Relaxationszeit (10h) im Bereich des Stagewechsels noch nicht ausreichend für einen definierten AP ist, und somit der Startwert für  $\bar{k}$  nicht korrekt bestimmt wurde (Kapitel 6.4). Des Weiteren war in der OIS Messung in AP1 (Abb. 6.15) eine relativ große Nichtlinearität festzustellen (siehe Anhang C.1), die gerade im niederfrequenten Bereich zu fehlerhaften Impedanzwerten führen könnte. Bei der Parameteranpassung werden solche Fehler durch  $\bar{k}$  kompensiert. Weiterhin könnte die Abweichung mit der SOC Inhomogenität der Graphitanodenoberfläche zusammenhängen: Der Transportweg von Lithium ausgehend vom Rand der Gegenelektrode zur Mitte der Elektrodenoberfläche, führt nicht nur bei quasistationären Messungen sondern auch bei dynamischen Messungen zu einer SOC Inhomogenität. Bei einer Anregung nimmt die Reflexionsänderung zur Elektrodenmitte hin ab, sodass eine SOC Inhomogenität auftritt. Die als Mittelwert über der Elektrodenfläche gemessene Reflexionsänderung  $\Delta R_O$  fällt dann geringer aus, und verursacht im Vergleich zu einer homogenen Anregung kleinere  $\bar{k}$ .

Eine SOC Inhomogenität würde auch die im Vergleich zu AP2 größere  $\bar{k}$  Abweichung in AP1 erklären. Aufgrund der größeren differentiellen Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  muss in AP1 bedeutend mehr Lithium über  $P_{\text{b-EI}}$  transportiert wird, sodass die SOC Inhomogenität größer als in AP2 ausfällt.

### Differentielle Kapazität $C_{\Delta\text{Int}}$

Die Arbeitspunktabhängigkeit der differentiellen Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  deckt sich qualitativ und quantitativ mit den Berechnungen aus den Leerlaufkennlinien-Messungen (Kapitel 6.2). Die Temperaturabhängigkeit ist erwartungsgemäß gering, da immer die gleiche Menge Lithium in das Graphitgitter interkalieren kann.

### Ionen-transport im Elektrolytvolumen vor der Elektrode ( $P_{\text{b-EI}}$ )

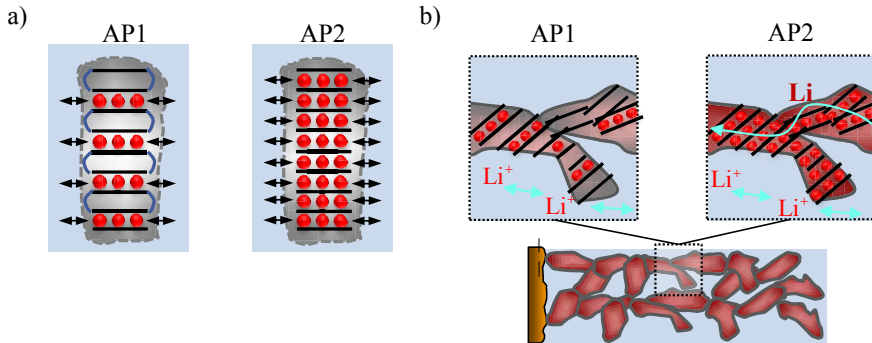
Der Prozess  $P_{\text{b-EI}}$  zeigt keine Arbeitspunktabhängigkeit, zumal weder das Elektrolytvolumen vor der Elektrode noch der eventuell in  $P_{\text{b-EI}}$  enthaltene Elektronentransport vom Stromableiter in das Graphit ( $P_{\text{CR}}$ ) vom SOC beeinflusst werden. Weiter deckt sich die Temperaturabhängigkeit von  $R_{\text{b-FLW}}$  mit den Erwartungen, dass  $P_{\text{b-EI}}$  ebenso wie ein möglicher Prozess  $P_{\text{CR}}$ , temperaturaktivierte Prozesse sind.

### Ladungstransfer ( $P_{\text{CT}}$ ) und Ionen-transport durch die SEI $P_{\text{SEI}}$

Im Gegensatz zur Parameteranpassung in AP2 ist in AP1 zusätzlich das Element  $RQ_1$  für geringe Residuen notwendig. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass im Bereich eines Stagewechsels  $P_{\text{CT}}$  und  $P_{\text{SEI}}$  komplizierter sind. Beide zur Modellierung verwendeten Elemente  $RQ_1$  und  $RQ_3$  zeigen, dass die Prozesse  $P_{\text{CT}}$  und  $P_{\text{SEI}}$  temperaturaktiviert sind. Dies deckt sich mit den Aussagen in [156].



Zur Erklärung der beobachteten Beziehung zwischen AP und  $R_{RQ_3}$ , muss ein weiterer Effekt eingeführt werden. Die Abnahme von  $R_{RQ_3}$  mit dem SOC könnte mit Phasenumwandlungen im Graphit zusammen hängen: In AP1 findet ein Stagewechsel statt, sodass einige Graphenlagen leer bleiben, während in AP2 Stage I erreicht ist und alle Graphenlagen gefüllt sind. Leere Graphenlagen stellen keine Lithium Austauschplätze zur Verfügung, sodass bei niedrigen SOC weniger Fläche für den Ladungstransfer zur Verfügung steht (Abb. 6.24a). Daraus könnte der größere Widerstandswert  $R_{RQ_3}$  folgen. Passend dazu ist die gleichbleibende Zeitkonstante  $\tau_{RQ_3}$ , da die Charakteristik des Ladungstransportprozess dennoch unverändert bliebe.



**Abb. 6.24:** Zusammenhänge zwischen den Phasenumwandlungen im Graphit und den Ladungstransportprozessen. a) die Fläche für den Ladungstransfer ist in AP1 kleiner als in AP2 b) freie Graphenlagen wirken sich auf die Lithium Beweglichkeit in der Elektrode aus

### Ladungstransport im Elektrolyt ( $P_2$ ) und Festkörperdiffusion ( $P_{FD}$ )

Der Zusammenhang zwischen  $R_{2-FLW}$  und der Temperatur lässt sich dadurch erklären, dass die Diffusionskonstante temperaturabhängig ist. Allerdings ist ebenso eine signifikante Arbeitspunktabhängigkeit zu erkennen. Der Widerstand  $R_{2-FLW}$  und die Zeitkonstante  $\tau_{2-FLW}$  sind in AP1 deutlich größer (ca. Faktor 6.5) als in AP2. Somit hat in AP1 der Prozess  $P_2$  einen deutlich größeren Verlustbeitrag, obwohl zwischen einem AP und den Elektrolyteigenschaften kein Zusammenhang bestehen sollte.

Eine Erklärung für das Verhalten kann erneut durch die Phasenumwandlungen im Graphit gegeben werden. Bei einer vollständig geladenen Elektrode (AP2) wird die Lithium Beweglichkeit im Festkörper nicht durch freie Graphenlagen unterbrochen (Abb. 6.24b). Diese These wird dadurch untermauert, dass auch  $P_{FD}$  in AP2 einen geringeren Transportwiderstand  $R_{FLW}$  sowie eine geringere Zeitkonstante  $\tau_{FLW}$  aufweist. Die größere Lithium Beweglichkeit im Festkörper könnte einen zusätzlichen ionischen Pfad  $P_{FD}$  in Richtung der Elektrodendicke zur Folge haben. Die Lithium Beweglichkeit im Festkörper wurde im ESB nicht einzeln berücksichtigt und würde daher die Parameter  $R_{2-FLW}$  und  $\tau_{2-FLW}$  beeinflussen.

### 6.7.6 Zusammenfassung

Zur Modellierung der Graphitanode wurde ein ESB aus der Literatur ausgewählt, das dem neuesten Stand der Technik entspricht. Dieses Literatur-ESB wurde um die optische Aktivität



der Graphitanode erweitert, sodass außer EIS Messungen auch OIS Messungen zur Modellevaluation herangezogen werden können. Während das Literatur-ESB die EIS Messungen sehr gut nachbilden konnte, war zunächst keine gute Übereinstimmung mit den OIS Messungen zu erzielen. Das Literatur-ESB wurde daher modifiziert. Hierzu wurde für den Ionentransport im Elektrolyt ein FLW Element ausgewählt, das die Ionendiffusion berücksichtigt. Mit diesem erweiterten ESB konnte bei elektrochemisch-optischen Parameteranpassungen eine sehr gute Übereinstimmung sowohl mit den EIS als auch mit den OIS Messungen erzielt werden. Die physikalische Relevanz des erweiterten ESB konnte durch eine Variation der Betriebsbedingungen und eine Analyse der erhaltenen Parameterwerte gezeigt werden.

Mehrere Aspekte veranschaulichen, dass mit der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung eine detailliertere Modellevaluation als bisher möglich ist:

- Die in bisherigen Arbeiten nur aufgrund experimenteller Untersuchungen an jungfräulichen Graphitanoden motivierte Annahme eines im Modell vernachlässigbaren elektronischen Ladungstransportwiderstands wurde für eine formierte, geladene Graphitanode validiert.
- Im Unterschied zur elektrochemischen Parameteranpassung wurde eine zufällig bestimmte Parameterkombination ausgeschlossen.
- Die OIS Residuen erlaubten eine Evaluation der vorhandenen Modelle für die Festkörperdiffusion.

Dennoch bleibt die zuverlässige Bestimmung aller mindestens 18 freien Modellparameter eine große Herausforderung, für deren Validierung das Anfahren möglichst vieler AP und Temperaturen notwendig ist. Weiterhin sind die Zeitkonstanten der Ladungstransportprozesse teilweise sehr groß, so dass diese nicht mit der niedrigsten Frequenz der EIS und OIS Messungen erfasst werden. In weiteren Arbeiten sollten die EIS und OIS Messungen daher nicht nur im Frequenzbereich sondern auch im Zeitbereich durchgeführt werden.

## 6.8 Zusammenfassung

### Charakterisierung und Modellierung der Graphitanode

Aufgrund von Untersuchungen des Lade- und Entladeverhaltens der Graphitanode konnte die Überspannung  $U_C$  in Teilüberspannungen zerlegt werden. In Übereinstimmung mit der Literatur entsteht eine Teilüberspannung durch Phasenumwandlungen im Graphit, die im Bereich des Stagewechsels unabhängig von der C-Rate ca. 5mV beträgt. Die Phasenumwandlungen verursachen bei sehr niedrigen C-Raten (im Bereich  $C/40$ ) daher einen bedeutenden Teil der Überspannung  $U_C$ . Die weiteren Teilüberspannungen entstehen aufgrund der Ladungstransportprozesse und sind abhängig von der C-Rate und der Zeitdauer des Ladens und Entladens. Während die Überspannungen für den Ionentransport über die SEI und den Ladungstransfer innerhalb weniger Sekunden anliegen, nimmt die Überspannung aufgrund des Ladungstransports im Elektrolyt ( $P_2$ ) sehr langsam zu (innerhalb 3-5 Stunden) und hat schließlich einen Anteil von bis zu 50% an  $U_C$ . Aufgrund dessen wurde  $P_2$  in einem erweiterten Kettenleitermodell (TLM) erstmals als Diffusionsprozess modelliert. Für die Festkörperdiffusion  $P_{FD}$  wurde ein

Modell entworfen, das einen Diffusionsprozess im Partikelrandbereich und die Kapazität im Partikelinneren unterscheidet.

Trotz der im Vergleich zur genannten Literatur erhöhten Komplexität des Modells (insgesamt 20 Parameter) ließen sich die Parameterwerte für die elektronische Leitfähigkeit aus der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung bestimmen. Die ermittelten Werte für die elektrochemische Leitfähigkeit der Elektrode lagen ohne a-priori Annahmen im Bereich von ex-situ Messungen. Dadurch gelang der Nachweis, dass der elektronische Ladungstransport auch in einer geladenen Elektrode vernachlässigbare Verlustanteile verursacht. Das Modell war auch bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Temperatur und SOC) gültig. Dabei entsprachen die Parameterabhängigkeiten weitgehend den physikalischen Grundlagen.

Simulationen mit dem erweiterten TLM (siehe Anhang C.3) zeigten in Übereinstimmung mit der Untersuchung des Lade- und Entladeverhaltens, dass der Ladungstransport in den elektrolytgefüllten Poren  $P_2$  einen entscheidenden Anteil (bis zu 60%) an den Gesamtverlusten beim Laden und Entladen hat. Der Verlustanteil von  $P_2$  war somit deutlich größer (Faktor 2-3) als bisher angenommen.

### **Elektrochemisch-optische Charakterisierung**

Die vorgestellte elektrochemisch-optische Charakterisierung ist die erste Untersuchung dieser Art, die an Graphitanoden durchgeführt worden ist. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen [146–149], war die in dieser Arbeit eingesetzte Testzelle für Messungen der Graphitanodenreflexion und elektrochemische Messungen mit Referenzelektrode geeignet. Die elektrochemisch-optische Kopplung aus Kapitel 4 wurde am Beispiel der Graphitanode konsequent umgesetzt.

Durch die Reflexionsmessungen mit einem Spektrometer wurde die Signalbildung des Photodiodenstroms entsprechend Kapitel 4.1 nachvollzogen. Auch die Normierung des Messsignals wurde angewandt. Im Rahmen einer stationären und quasistationären elektrochemisch-optischen Charakterisierung wurden erstmals elektrochemische und elektrochemisch-optische Kennlinien miteinander verglichen. Diese neue Analyseverfahren ermöglicht unmittelbar die zuvor genannte Zerlegung von  $U_C$  in Teilüberspannungen.

Im nächsten Schritt wurden dynamische EIS und OIS Messungen durchgeführt und diese hinsichtlich der Messdatenqualität und Reproduzierbarkeit überprüft. Aufgrund der Messdatenqualität trugen die OIS Messungen im niederfrequenten Bereich ( $f < 5\text{mHz}$ ) sowie im hochfrequenten Bereich ( $f > 0.1\text{mHz}$ ) teilweise nur schwach gewichtet zur elektrochemisch-optischen Parameteranpassung bei. Zwischen den OIS Spektren unterschiedlicher Testzellen wurden Unterschiede festgestellt, die auf den Messaufbau zurückgeführt wurden. Über die Bestimmung der elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$  konnten die Unterschiede für eine reproduzierbare Modellbildung herausgerechnet werden (siehe Anhang C.2).

Die Information der OIS Messungen war dadurch für die elektrochemisch-optische Parameteranpassung mit dem elektrochemisch-optischen Modell aus Kapitel 4.3.1 nutzbar. Dadurch konnte die in Kapitel 4 für Reflexionsmessungen prognostizierte Unterscheidbarkeit zwischen elektronischen und ionischen Ladungstransport in der Praxis gezeigt werden. Weiterhin konnte die Mehrdeutigkeit der elektrochemischen Parameteranpassung signifikant reduziert werden, obwohl nur wenige Betriebsbedingungen angefahren wurden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Charakterisierung elektrochemischer Systeme wird versucht, ein Modell zu entwickeln, das die physikalische Realität detailliert nachbilden kann. Dazu müssen die Ladungstransportprozesse einzeln aufgelöst sein. Die Leistungsfähigkeit eines elektrochemischen Systems lässt sich dann in Abhängigkeit der Modellparameter vorhersagen. Die bisher standardmäßig zur Modellbildung angewandte, rein elektrochemische Charakterisierung wurde mit zusätzlichen optischen Messungen zur elektrochemisch-optischen Charakterisierung erweitert. Diese ist im Gegensatz zur elektrochemischen Charakterisierung eine Mehrgrößenanalyse, mit der zusätzliche Informationen für die Modellbildung gewonnen werden sollten. Die elektrochemisch-optische Charakterisierung wurde zur Modellbildung einer Redox-Polymerelektrode (erster Anwendungsfall) und einer Graphitanode (zweiter Anwendungsfall) angewandt. Im ersten Anwendungsfall wurde die Transmission gemessen; im zweiten Anwendungsfall die Reflexion.

### **Elektrochemisch-optische Charakterisierung**

Eine Voraussetzung der elektrochemisch-optischen Untersuchungen war die Entwicklung eines elektrochemisch-optischen Messplatzes, dessen Funktionalität neben den herkömmlichen elektrischen Messungen auch Transmissions- und Reflexionsmessungen umfasst. Diese optischen Messungen können sowohl mit einem Spektrometer als auch mit einer Photodiode durchgeführt werden. Die gemeinsame Ansteuerung aller Messplatzkomponenten erlaubt die Anwendung elektrochemischer und elektrochemisch-optischer Messverfahren in nahezu beliebiger Kombination.

Dadurch konnten neue Messverfahren, wie die Aufzeichnung elektrochemisch-optischer Lade- und Entladekennlinien, entwickelt werden. In Kombination mit elektrochemischen Kennlinien ergaben sich hierdurch neue Möglichkeiten zur Charakterisierung von Elektroden. Die festgestellte Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Methodik konnte im Rahmen dieser Arbeit nur ansatzweise ausgenutzt werden, da der Schwerpunkt auf dynamische Messungen gelegt wurde. Hierzu gehören elektrochemische Impedanzmessungen (EIS Messungen) und elektrochemisch-optische Impedanzmessungen (OIS Messungen), mit Hilfe derer das lineare Verhalten in einem über Elektrodenpotential oder Spannung definierten Arbeitspunkt gemessen wird. Während OIS Messungen für den Transmissionsfall bereits bekannt waren, konnten erstmals auch für den Reflexionsfall OIS Messungen durchgeführt werden. Die optischen Messungen erforderten ein Testzellendesign, das die Sichtbarkeit der Elektroden gewährleistet, und dennoch die Anforderungen dynamischer Messungen erfüllt. Ein solches Testzellendesign musste vollkommen neu entwickelt und evaluiert werden.

Die Sichtbarkeit der Redox-Polymerelektrode wurde durch transparente Stromableiter ermöglicht. Im Vergleich zu herkömmlichen metallischen Stromableitern haben die transparenten Stromableiter eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Bei dynamischen Messungen wird das

elektrische Anregungssignal durch die Kombination von Stromableiterwiderstand und Elektrodenkapazität gedämpft. Zur Evaluation des Effekts wurde eine Methode entwickelt, die zeigte, dass dynamische Messungen an der Redox-Polymerelektrode ausschließlich im Frequenzbereich größer als 70 Hz zu einem verfälschten Ergebnis führen.

Die Graphitanode wurde von der Gegenelektroden­seite her, über ein Loch im Zellstapel, beobachtet. Der Transportweg durch den Elektrolyt ist daher zwischen Gegenelektrode und Graphitanodenmitte länger als zwischen Gegenelektrode und Graphitanodenrand. Daher kommt es während der Ladung und Entladung zu einem ungleichmäßigen Ladezustand auf der Graphitanodenoberfläche, der mit einem Lichtmikroskop evaluiert wurde. Mit einem höheren Zellstapel als üblich wurde ein relativ gleichmäßiger Ladezustand erzielt: Bei einer Zyklisierung mit der C-Rate  $C/2$  liegt die maximale Abweichung der Ladezustände auf der Graphitanodenoberfläche bei weniger als 3%. Die Aufnahme von elektrochemisch-optischen Lade- und Entladekennlinien wurde mit C-Raten kleiner als  $C/5$  durchgeführt, sodass die Graphitanodenoberfläche als homogen angenommen werden durfte. Bei der Verwendung der OIS Messungen zur Modellbildung musste der Einfluss des Zellstapels insbesondere in Arbeitspunkten mit einer hohen differentiellen Kapazität berücksichtigt werden.

Die Aufgabe bestand nun darin, die OIS Messungen an ein lineares Modell zu koppeln, sodass die zusätzlich gewonnene Information für die Modellbildung von Nutzen ist.

Als Basis für die elektrochemisch-optische Kopplung dient ein Ersatzschaltbildmodell (ESB), das die physikalischen Prozesse eines untersuchten elektrochemischen Systems enthält. Das ESB besteht aus einem Kettenleitermodell (TLM) und weiteren seriell zum TLM geschalteten Elementen. Mit dem TLM werden die Ladungstransportprozesse in der Elektrode modelliert, wobei auch der Potentialgradient über der Elektrodendicke berücksichtigt ist. Außerdem können der elektronische und ionische Ladungstransport und die Ladungsspeicherung in der Elektrode gesondert betrachtet werden. Die seriell geschalteten Elemente erlauben eine Modellierung von weiteren Einflüssen wie zum Beispiel der Elektrodenkontaktierung und dem Elektrolyt. Alle ESB Elemente wurden allgemein gehalten, sodass sich das Modell innerhalb der beschriebenen Modellstruktur für beliebige Elektroden anpassen lässt. Für die beschriebene Modellstruktur wurde eine Beziehung zwischen dem Elektrodenpotential und den optischen Messungen hergeleitet. Die Herleitung basiert auf dem Effekt, dass sich die optischen Eigenschaften (Reflexionsgrad bzw. Transmissiongrad) aus dem Zustand der Aktivmaterialzusammensetzung ergeben. Die Aktivmaterialzusammensetzung ist wiederum abhängig vom Elektrodenpotential, da dieses den Ein- und Ausbau chemischer Elemente induziert. Der Zusammenhang zwischen optischen Messungen und dem Elektrodenpotential kann mit einer Konstante beschrieben werden. Eine spektrale Betrachtung und Aufspaltung der Konstante ermöglicht, Testzellendesign und Messstand für eine hohe Messdatenqualität aufeinander abzustimmen.

Bei dynamischen Messungen wird eine Potentialverteilung über der Elektrode induziert. Dadurch entsteht ein elektrischer Potentialabfall über bestimmten, optisch aktiven ESB Elementen, sodass eine Änderung der optischen Eigenschaften auftritt. Aus den TLM Differentialgleichungen wurde ein Zusammenhang zwischen der Potentialverteilung über der Elektrode und den optischen Eigenschaften hergeleitet, sodass elektrochemisch-optische Übertragungsfunktionen (OIS) aufgestellt werden konnten. Eine Erweiterung der OIS um die seriell geschalteten Elemente ermöglichte in beiden Anwendungsfällen, dass sowohl EIS Messungen als auch OIS Messungen simuliert werden konnten.

Das entwickelte elektrochemisch-optische Modell lässt sich über die Wahl der Randbedingungen, flexibel auf unterschiedliche Messbedingungen sowie auf verschiedenste Elektroden mit Ladungsspeicherung anpassen. Es kann somit das Fundament jeder elektrochemisch-optischen Charakterisierung bilden. Bei der Wahl von Randbedingungen legt man den Transmissions- bzw. Reflexionsfall und das optisch aktive ESB Element fest. Letzteres ist über einen Abgleich der OIS Messung mit den in dieser Arbeit für verschiedene Anwendungsfälle simulierten OIS Spektren möglich. Die Simulationen sind weiterhin der erste Anhaltspunkt bei der Wahl passender ESB Elemente für die Modellstruktur und eröffnen die Möglichkeit eines intuitiven Vorgehens zur Modellbildung.

Durch das elektrochemisch-optische Modell sind die Informationen aus den OIS Messungen für die elektrochemisch-optische Parameteranpassung nutzbar. Das kombinierte Gütekriterium der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung normiert die EIS und OIS Messungen und gewichtet diese nach ihrer Messdatenqualität, sodass die Modellbildung weniger durch Messfehler gestört ist.

Für die elektrochemisch-optische Charakterisierung müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: Die Messtechnik muss eine Änderung der Materialeigenschaften registrieren, und die Elektrodenoberfläche muss in der optischen Testzelle homogen angeregt werden.

Bei der Ladungsspeicherung ändern sich die Materialeigenschaften der meisten Elektroden, sodass diese die optischen Eigenschaften in einem Wellenlängenbereich außerhalb des sichtbaren Lichts beeinflussen. Die Beleuchtung, die Photodiode und die Absorptionseigenschaften der Testzelle müssen somit für eine ausreichende Signalqualität auf diesen Wellenlängenbereich angepasst werden.

Das elektrochemisch-optische Modell behält nur für den Fall seine Gültigkeit, dass die Elektrodenoberfläche homogen angeregt wird. Dies ist vom EIS Spektrum der untersuchten Elektrode abhängig. Gerade bei Elektroden mit betragsmäßig kleineren EIS, als die der untersuchten Anwendungsfälle, besteht in den Testzellen die Möglichkeit einer Inhomogenität. Dies betrifft zum Beispiel Batterieelektroden mit höherer Leistungsdichte oder optimierte elektrochrome Polymere. Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden erlauben, die Homogenität der Elektrodenoberfläche zu evaluieren, sodass das Testzellendesign validiert und optimiert werden kann. Während die Modellbildung ausschließlich auf die Analyse des linearen Verhaltens der Elektrode abzielt, eröffnet der Vergleich elektrochemischer und elektrochemisch-optischer Lade- und Entladekennlinien neue Möglichkeiten zur Analyse des nichtlinearen Verhaltens. Die Methodik erlaubt unter anderem, die bei Ladung oder Entladung entstehende Überspannung in Teilüberspannungen der Ladungstransportprozesse zu trennen.

In beiden Anwendungsfällen konnte durch die elektrochemisch-optische Charakterisierung eine gezielte Evaluation komplexer ESB vorgenommen werden. Die optischen Messungen stellten demnach Zusatzinformationen für die Prozessidentifikation und Parametrierung zur Verfügung. Das Potential der elektrochemisch-optischen Charakterisierung besteht darin, dass sich Modelle mit einer größeren Anzahl an Freiheitsgraden in Verbindung mit einer geringer Anzahl an Annahmen als bisher parametrieren lassen. Dies wird insbesondere deutlich, wenn zur elektrochemisch-optischen Parameteranpassung, aufgrund einer nicht zu vernachlässigenden Elektrodendicke, Kettenleitermodelle (TLM) verwendet werden müssen. Dieser Sachverhalt wurde im Wesentlichen anhand experimenteller Ansätze gezeigt.

Um das Potential der elektrochemisch-optischen Charakterisierung zu quantifizieren, ist ein theoretisch-mathematischer Ansatz notwendig. Mit diesem könnte die Zuverlässigkeit der elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Parameteranpassung über die Anzahl der Freiheitsgrade und über die zur Verfügung stehende Information gemessen werden. Eine systematische Vorgehensweise zur Bewertung der Zuverlässigkeit einer durchgeführten Parameteranpassung ist jedoch in der experimentellen Modellbildung allgemein nicht vorhanden.

Es bestehen bereits einige Ansätze zur Weiterentwicklung der elektrochemisch-optischen Charakterisierung:

Die Elektrodenvorbereitung, der Aufbau der Testzellen sowie deren Einbau in den Messstand erfordern weit mehr Schritte, als bei der herkömmlichen Charakterisierung unternommen werden. Daher sind elektrochemisch-optische Messungen bisher relativ anfällig für Fehler. Zur Validierung der Messergebnisse müssen zudem ganze Messreihen durchgeführt werden. Ziel sollte es daher sein, die experimentellen Ansätze weiter zu vereinfachen. Dies betrifft vor allem die Strahlführung im elektrochemisch-optischen Messplatz. Ein erster Ansatz wäre, das Licht nach der ersten Linse in eine optische Faser einzukoppeln. Mit dem anderen Faserende würde die Elektrode in der elektrochemisch-optischen Testzelle bestrahlt. Das Risiko einer Abschattung durch Messplatz- bzw. Testzellenkomponenten würde vermieden, und die Photodiode könnte näher an der Elektrode platziert werden. Indem die Signalstärke des Photodiodenstroms erhöht würde, könnte dies letztlich auch die Messdatenqualität verbessern, sodass die sichtbare Elektrodenfläche verkleinert werden könnte. Im Fall der Testzelle für Transmissionsmessungen wären kürzere transparente Stromableiter möglich, im Fall der Testzelle für Reflexionsmessungen wäre ein kleineres Loch im Zellstapel realisierbar. In beiden Fällen wäre eine homogenere Anregung der Elektrodenoberfläche möglich. Weiterhin könnte die Testzelle flexibel platziert werden, womit die Temperierung der Testzelle vereinfacht wäre, und sich neue Möglichkeiten für das Testzellendesign ergeben.

Bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung müssen wie allgemein bei der Parameteranpassung für zuverlässige Ergebnisse relativ viele Varianten an Start- und Grenzwerten getestet werden. Zudem nimmt die Gewichtung der EIS und OIS Messung zusätzlich Einfluss auf die Parameteranpassung und macht diese komplizierter. Das bisher verwendete Fittool ist mit den teils kommerziell erhältlichen Tools zur elektrochemischen Parameteranpassung nicht vergleichbar und sollte hinsichtlich der Benutzerfreundlichkeit optimiert werden.

Bei der elektrochemischen Charakterisierung mit dynamischen Messungen, wurden in den letzten Jahren deutliche Fortschritte erzielt: Um Informationen über das teils sehr langsame Relaxationsverhalten der Elektroden zu erfassen, wurden EIS Spektren mit Zeitbereichsverfahren gemessen. Die Anwendung von Auswertalgorithmen auf die EIS Messungen erlaubte, die Information der Messungen optimal zu nutzen. Beide Methoden könnten in ähnlicher Weise auch bei der elektrochemisch-optischen Charakterisierung angewandt werden. Dadurch ließe sich das Potential der elektrochemisch-optischen Charakterisierung besser als bisher nutzen.

### **Anwendungsfall Redox-Polymerelektrode**

Die untersuchte Redox-Polymerelektrode sollte für den Einsatz in elektrochromen Fenstern (ECW) optimiert werden. Von der Funktionsweise der Redox-Polymerelektrode war zunächst nur bekannt, dass die Transmissionsänderung auf eine Redoxreaktion des im Polymerkomplex gebundenen Eisenions zurückzuführen ist.

Zur Charakterisierung der Redox-Polymerelektrode wurde zunächst ein elektrochemisches System entwickelt. Als Gegenelektrode wurde eine transparente Titan Vanadium Oxid ( $\text{TiVO}_x$ ) Elektrode ausgewählt. Die Potentialverläufe von Redox-Polymerelektrode und  $\text{TiVO}_x$  Elektrode wurden während einer Zyklierung analysiert, die Elektrodenreaktionen formuliert. Nach der Formierung war das elektrochemische System allerdings nur wenige Tage stabil. Die Degradation zeigt sich durch eine Abnahme der Transmissionsänderung und durch höhere Schaltspannungen. Die Messdauer war daher begrenzt, sodass sich die weiteren Untersuchungen hauptsächlich auf EIS und OIS Messungen beschränkten. Die Messergebnisse bildeten zusammen mit den OIS Simulationen und einer Literaturrecherche die Grundlage für die Modellbildung.

Aufgrund dessen wurde ein Ersatzschaltbildmodell (ESB) entwickelt, welches auf einem TLM basiert, und die Prozesse Elektronenhopping und Ladungsübertritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt berücksichtigt. Dadurch ist es zwar detaillierter als bisherige Modelle von Redox-Polymerelektroden, enthält aber auch eine größere Anzahl an Freiheitsgraden. Wie gezeigt wurde, führen diese Freiheitsgrade bei der herkömmlichen elektrochemischen Parameteranpassung zu Mehrdeutigkeiten, welche die Modellevaluation erheblich erschweren. Für das ESB wurden passende Randbedingungen gewählt, sodass ein elektrochemisch-optisches Modell zur Parameteranpassung angewandt werden konnte. Dadurch war es möglich, Modellvarianten auszuschließen und die Parameterwerte zuverlässig zu bestimmen. Die geringen Residuen zwischen dem elektrochemisch-optischen Modell und den dynamischen Messungen zeigten zudem erstmals, dass die Strategie der elektrochemisch-optischen Charakterisierung in der Praxis anwendbar ist. Obwohl die Degradation die Messdauer begrenzte, konnte eine plausible Modellvorstellung ermittelt werden.

Eine vorläufige Schaltdauersimulation zeigte Wege zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit: Die bisherige Schaltdauer der Redox-Polymerelektroden von ca. 80s könnte sich durch einen besseren elektronischen und ionischen Ladungstransport in der Elektrode um bis zu 45%, durch das Vermeiden des Ladungsdurchtritts um bis zu 35% reduzieren. Das Vermeiden von Ladungsdurchtritt sollte das primäre Entwicklungsziel sein, denn die Ursache für den Ladungsdurchtritt sind Nebenreaktionen, mit denen vermutlich die Degradation einhergeht.

Eine Verbesserung des ionischen Ladungstransports, könnte zum Beispiel mit einer porösen Mikrostruktur realisiert werden. Da jedoch der elektronische Ladungstransport mit der Mikrostruktur korreliert ist, müssten für genaue Vorhersagen der Schaltdauer der elektronische und ionische Ladungstransport einzeln aufgelöst werden. Dies war bisher nicht möglich, denn aufgrund der Transmissionsmessungen, mussten im elektrochemisch-optischen Modell Randbedingungen gewählt werden, sodass mathematisch keine Möglichkeit zur getrennten Evaluation existiert. Allerdings konnte gezeigt werden, dass diese Möglichkeit für Reflexionsmessungen in Kombination mit den entsprechenden Randbedingungen besteht.

### **Anwendungsfall Graphitanode**

Im Anwendungsfall Graphitanode wurde eine kommerziell verfügbare Elektrode untersucht, wie sie in Lithium-Ionen Batterien gewöhnlich zum Einsatz kommt. Obwohl Graphitanoden sehr weit verbreitet sind, existieren in der Literatur sehr unterschiedliche Modellvorstellungen über deren dynamisches Verhalten. Nur wenige Modelle berücksichtigen einen Potentialgradi-

ent über der Elektrodendicke mit einem Kettenleitermodell (TLM). Für die Kettenleitermodelle findet man eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze, sodass für die gezielte Elektrodenentwicklung wichtige Parameter (z.B. die Diffusionskonstante für die Festkörperdiffusion) über mehrere Zehnerpotenzen variieren.

In dieser Arbeit wurde die Graphitanode zunächst durch Laden und Entladen mit unterschiedlichen C-Raten untersucht. Durch einen Vergleich der gemessenen elektrochemischen und elektrochemisch-optischen Kennlinien konnte die beim Laden und Entladen der Graphitanode existierende Überspannung  $U_C$  in drei Überspannungen aufgespalten werden: (i) Überspannung  $U_P$  aufgrund von Phasenumwandlungen im Graphit (ii) Überspannung  $U_2$  aufgrund des ionischen Ladungstransports über der Elektrodendicke und (iii) Überspannungen  $U_{CT,i}$  der weiteren Ladungstransportprozesse.

Die Informationen aus der C-Raten Variation flossen in die Entwicklung eines Modells für die Ladungstransportprozesse mit ein. Als Modell wurde zunächst ein TLM aus der Literatur aufgegriffen, das dem aktuellen Stand der Technik entspricht, und das nun mit Hilfe der elektrochemisch-optischen Charakterisierung evaluiert wurde. Bei der Evaluierung mit einer elektrochemisch-optischen Parameteranpassung waren aufgrund des zusätzlichen Entscheidungskriteriums optische Messungen/elektrochemisches Modell keine zufriedenstellenden Residuen zu erzielen. Das TLM wurde daher modifiziert:

Die bislang nicht experimentell bewiesene Annahme eines idealen elektronischen Ladungstransports im Graphit wurde außer Acht gelassen, indem der Prozess durch einen zusätzlichen Widerstand im elektronische Pfad berücksichtigt wurde. Die Sensitivität der OIS Messungen gegenüber dem elektronischen Ladungstransport erlaubte eine Verifikation dieser Annahme, da der eingeführte Widerstand bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung nahe null bestimmt wurde.

Für den ionischen Ladungstransport wurde ein komplexeres Modell eingeführt, das Voraussetzung für geringe Residuen war. Hierbei wurde der Ladungstransport im Elektrolyt nicht als ohmscher Widerstand sondern als Diffusionsprozess modelliert. Diese Modifikation hat sich dann auch unter einer Variation der Betriebsbedingungen weiter als relevant erwiesen. Simulationen erlaubten schließlich die Berechnung der Verlustanteile einzelner Ladungstransportprozesse. Dabei wurde in Übereinstimmung mit der C-Raten Variation der Ionentransport im Elektrolyt als besonders relevant identifiziert.

In dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die elektrochemisch-optische Charakterisierung ein immenses Potential zur Klärung bisher ungelöster Fragestellungen zum dynamischen Verhalten der Graphitanode hat. In weiterführenden Analysen könnten durch Messungen bei höheren C-Raten auch nichtlineare physikalische Effekte detailliert untersucht werden. Eine Implementierung der physikalischen Vorgänge in FEM Modelle könnte noch exaktere Simulationen des Lade- und Entladeverhaltens ermöglichen.



# Anhang

## A Simulation einer Modellelektrode

Die im Kapitel 4.3 hergeleiteten elektrochemisch-optischen Übertragungsfunktionen (OIS), waren bis heute nicht veröffentlicht. Es existierten daher keine Informationen darüber, welche Form die OIS Spektren in Abhängigkeit der Ladungstransportprozesse und der Elektrodenparameter annehmen. Um eine Vorstellung von der OIS Spektren zu erhalten und deren Aussagekraft für die Systemidentifikation zu untersuchen, wurde ein typisches elektrochemisches System unter einer Variation unterschiedlicher Parameter simuliert.

Die Simulationen wurden für eine optische aktive Elektrode mit der Dicke  $100\mu\text{m}$  und einer Elektrodenfläche von  $1\text{cm}^2$  durchgeführt. Die Elektrode wurde für die Simulation der Impedanzen  $Z_{\text{TOIS}(U)}$  und  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  als transparent und für die Simulation der Impedanzen  $Z_{\text{ROIS}(U)}$  und  $Z_{\text{ROIS}(I)}$  als ideal undurchsichtig angenommen. Weiterhin wurde die Elektrode als ideal blockierend angenommen. Der elektronische und ionische Pfad wurde mit den spezifischen Widerständen  $\rho_{\text{el}}$  bzw.  $\rho_{\text{ion}}$  charakterisiert, woraus nach Gl. (2.9) die Impedanzen  $X_1$  bzw.  $X_2$  berechnet wurden. Das Messsetup soll im untersuchten Arbeitspunkt zur elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k} = 1\mu\text{A}/\text{V}$  führen.

In der Simulation 1 wurde die Impedanz des Aktivmaterials  $Z_{\text{p}}$  als elektrische Kapazität  $C$  modelliert. Dabei wurden die Parameter  $\rho_{\text{ion}}$  und die Kapazität  $C$  um eine Dekade variiert, während der Parameter  $\rho_{\text{el}}$  konstant blieb.

In der Simulation 2 wurde zusätzlich zur Kapazität  $C$  ein resistiver Ladungstransportprozess im Aktivmaterial mit dem Widerstand  $R_1$  nachgebildet. Weiterhin blieben  $\rho_{\text{el}}$ ,  $\rho_{\text{ion}}$  und  $C$  konstant. Die Auswirkung von  $R_1$  wurde untersucht, indem  $R_1$  um etwa eine Dekade variiert wurde. Die Einstellung  $R_1 = 0$  sollte den direkten Vergleich zu Simulation 1 ermöglichen. Außerdem sollte mit Simulation 2 untersucht werden, welche Auswirkungen die folgenden zwei Annahmen für den Spannungsteiler  $Z_{\text{VD}}$  auf die Form der EIS und OIS Spektren haben:

- Annahme 1 unterstellt, dass sowohl der Widerstand  $R_1$  als auch die Kapazität  $C$  Ladungstransportprozesse im Aktivmaterial beschreiben und somit für die Spannungsteilerimpedanz  $Z_{\text{VD1}} = 1$  gilt.
- Annahme 2 unterstellt, dass die Ladungstransportprozesse im Aktivmaterial ausschließlich mit der Kapazität  $C$  beschrieben werden können und der Widerstand  $R_1$  den Ladungstransfer an der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt beschreibt. In diesem Fall gilt für die Spannungsteilerimpedanz:

$$Z_{\text{VD2}} = \frac{\zeta_1}{\zeta_1 + \zeta_2} = \frac{\frac{1}{j\omega C}}{\frac{1}{j\omega C} + R_1} \quad (\text{A.1})$$

Simulationen 1 und 2 wurden innerhalb eines Frequenzbereichs von 10kHz bis 1mHz durchgeführt, die EIS und OIS Spektren sind in Abb. A1 und A2 dargestellt.

Der Betrag aller gezeigten Impedanzspektren steigt mit abnehmender Frequenz und erreicht das Maximum bei der niedrigsten simulierten Frequenz  $f = 1\text{mHz}$ . Aus Abb. A1c-f ist ersichtlich, dass bei konstant gehaltenen Simulationswerten die Form der OIS Spektren davon abhängt, ob das Eingangssignal Strom oder Spannung ist, und ob als Ausgangssignal die Reflexion oder Transmission gemessen wird.

Bei einem Vergleich der Parameterabhängigkeiten der OIS Spektren (Abb. A1c-f) mit den EIS Spektren (Abb. A1b) wird sichtbar, dass es wenige Zusammenhänge zwischen deren Form gibt, die eine intuitive Interpretation erlauben. Allenfalls die OIS Spektren mit Stromanregung (Abb. A1c und d) zeigen eine ähnliche Zunahme des Imaginärteils mit abnehmender Kapazität, wie man sie von den EIS Spektren her kennt.

In Abb. A1c ist die OIS  $Z_{\text{ROIS}(I)}$  gezeigt, deren Realteil im niederfrequenten Bereich für eine bestimmte Parameterkombination mit abnehmender Frequenz zurückgeht. Das führt letztlich sogar zu einem negativen Realteil, der für die EIS eines elektrochemischen Systems gänzlich ausgeschlossen ist [65].

Die Form der OIS Spektren  $Z_{\text{ROIS}(U)}$  und  $Z_{\text{TOIS}(U)}$  ist sehr stark von den Modellparametern abhängig (Abb. A1c und f). Zudem ist die Form dieser Spektren offensichtlich mit nur einer Parameterkombination darstellbar, während sich die Halbkreisform von  $Z_{\text{TOIS}(U)}$  mit der Kapazität  $C$  und dem spezifischen Widerstand  $\rho_{\text{ion}}$  gleichsam verändert. Die Form des OIS Spektrums  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  in Abb. A1d hängt als einziges ausschließlich von  $C$  ab.

Wie in Abb. A2b-f dargestellt, wirken sich die Annahmen zur Spannungsteilerimpedanz  $Z_{\text{VD}}$  auf alle Arten von OIS Spektren aus, während die EIS nicht beeinflusst wird. Die Form der OIS Spektren  $Z_{\text{ROIS}(I)}$  und  $Z_{\text{ROIS}(U)}$  (Abb. A1c und e) ist zudem sehr deutlich von dem Parameter  $R_1$  abhängig. Die OIS Spektren  $Z_{\text{TOIS}(U)}$  und  $Z_{\text{TOIS}(I)}$  (Abb. A1d und f) sind dagegen nur mit  $R_1$  gekoppelt, wenn Annahme 1 ( $Z_{\text{VD}1} = 1$ ) gilt.

Die Simulationen haben gezeigt, dass durch die OIS Messungen - im Vergleich zur EIS Messung - weitere Zusatzinformationen über das elektrochemische System gewonnen werden können. Vorteile, die sich je nach Messsituation für die Charakterisierung und Modellbildung ergeben können, sind in Kapitel 4.5 zusammengefasst.

a)

Parameter	Simulationswerte / Legende
$\frac{C}{A} \left[ \frac{F}{cm^2} \right]$	0.005, 0.0158, 0.05
$\rho_{el} [\Omega cm]$	$2.5 \cdot 10^5$ , $7.9 \cdot 10^5$ , $2.5 \cdot 10^6$
$\rho_{ion} [\Omega cm]$	$7.9 \cdot 10^5$
$f$ [Hz]	$1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^6$ $\diamond \rightarrow \diamond \hat{=} 1$ Dekade

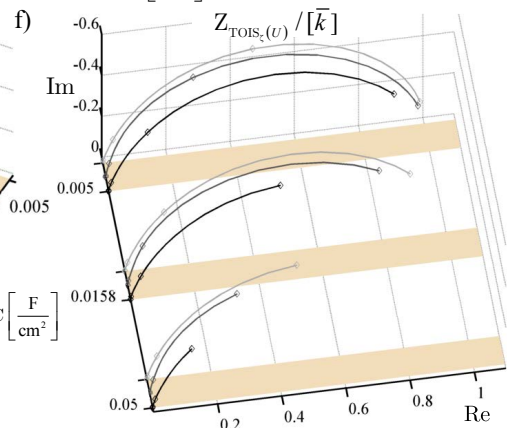
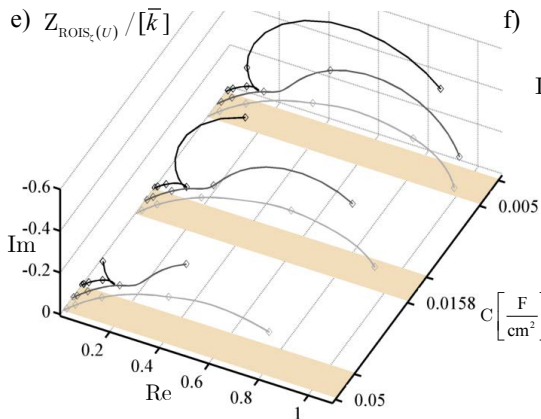
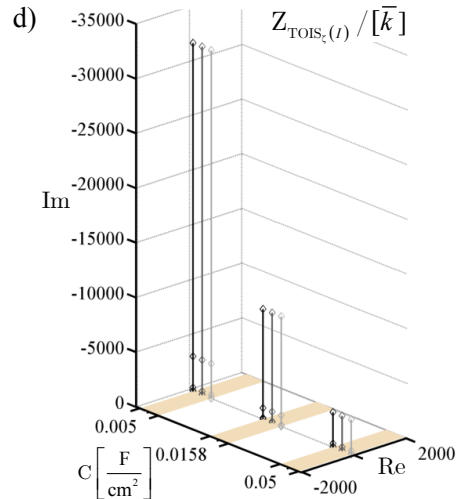
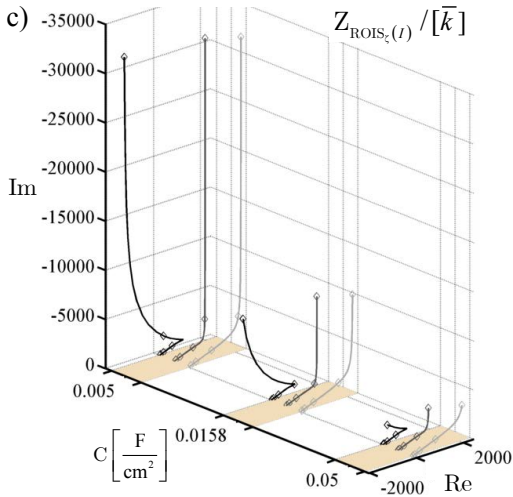
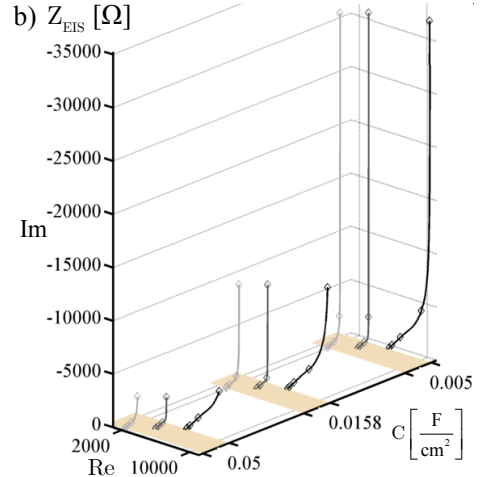


Abb. A1: Simulation 1 der EIS und OIS a) Simulationswerte, b)  $Z_{EIS}$ , c)  $Z_{ROIS(t)}$ , d)  $Z_{TOIS(t)}$ , e)  $Z_{ROIS(u)}$ , f)  $Z_{TOIS(u)}$

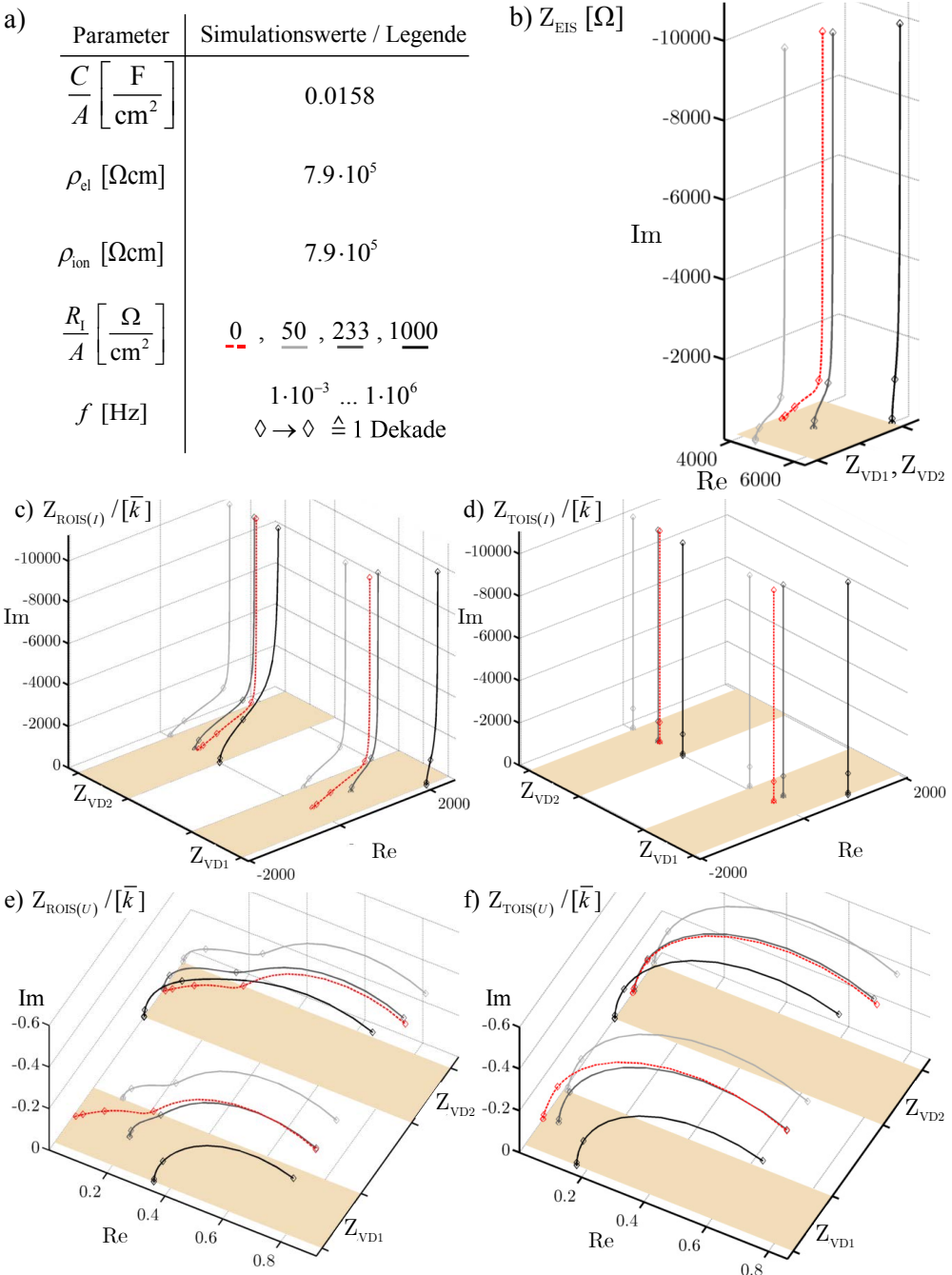


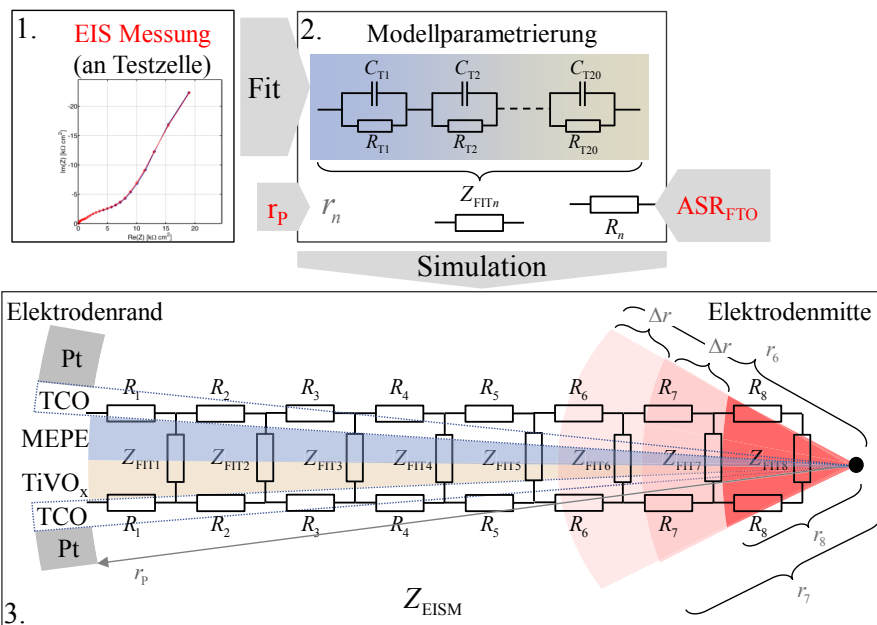
Abb. A2: Simulation 2 der EIS und OIS a) Simulationenwerte, b)  $Z_{EIS}$ , c)  $Z_{ROIS(U)}$ , d)  $Z_{TOIS(U)}$ , e)  $Z_{ROIS(U)}$ , f)  $Z_{TOIS(U)}$

## B Redox-Polymerelektrode

### B.1 Einfluss der Stromableiter

Die Verwendung von transparenten Stromableitern (TCO) ermöglicht eine Testzelle, in der sich beide Elektroden gegenüber stehen. Allerdings haben TCO eine Leitfähigkeit, die um Größenordnungen geringer ist als die Leitfähigkeit metallischer Stromableiter. Bei der Testzelle für Transmissionsmessungen wird das Anregungssignal über die WE- und CE-Kontaktflächen am kreisförmigen Elektrodenrand eingepreßt. Ein Potentialgradient entsteht entlang des Radius  $r_p$  der Elektrodenfläche. Die Stromableiter lassen sich als Widerstände modellieren, das elektrochemische System in erster Näherung als Kapazität. Dadurch ergibt sich ein Tiefpassverhalten, sodass bei hohen Frequenzen und bei einer entsprechend großen Entfernung vom Elektrodenrand ein großer Teil des Anregungssignals gedämpft wird.

Im Folgenden wird nun eine Methode vorgestellt, mit der ermittelt werden kann, in welchem Frequenzbereich die Stromableiter einen Einfluss auf die dynamischen Messungen nehmen. Dazu ist wie folgt vorzugehen (Abb. B1):



**Abb. B1:** Methode zur Simulation des Einflusses der Stromableiter auf dynamische Messungen

1. Mit Hilfe einer EIS Messung wird das Verhalten der Testzelle für Transmissionsmessungen in einem Frequenzbereich von 10kHz bis 1mHz charakterisiert.
2. Das Verhalten der Testzelle wird mit der Impedanz  $Z_{FIT}$  eines RC Modells nachgebildet. Die Widerstände  $R_{Tx}$  und Kapazitäten  $C_{Tx}$  des RC Modells werden durch einen Fit an die

EIS Messung bestimmt. Hierbei hat sich gezeigt, dass  $x = 20$  RC Glieder das Verhalten der Testzelle korrekt nachbilden (Abb. B2a).

3. Für die Simulation von Testzellen mit unterschiedlichen Elektrodenradien  $r_p$  wurde ein diskreter Kettenleitermodellansatz gewählt, der aus acht Leitersprossen besteht. Auch eine höhere Modellauflösung mit zehn Leitersprossen wurde untersucht, führte aber zu den gleichen Simulationsergebnissen. Jede Leitersprosse des Kettenleitermodells (TLM) repräsentiert eine ringförmige Fläche mit der Ringbreite  $b_R = r_p/8$ . Die Übertragungsfunktion  $Z_{\text{EISM}}$  des TLM wurde analytisch mit der Mathematica Toolbox Analog Insydes in Abhängigkeit der elektrischen Widerstände  $R_n$  der beiden Stromableiter und der zuvor parametrisierten Impedanz  $Z_{\text{FIT}n}$  des RC Modells ermittelt. Jeder elektrische Widerstand  $R_n$  ist einer Leitersprosse  $n$  zugeordnet und lässt sich aus dem flächenspezifischen Widerstand  $\text{ASR}_{\text{TCO}}$  der Stromableiterschichten und dem mittleren Durchmesser  $(r_{n+1} - r_n)/2$  eines Rings berechnen:

$$R_n = \text{ASR}_{\text{TCO}} \cdot \frac{b_R}{2\pi \cdot \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2}\right)} \quad (\text{B.1})$$

Aus der Normierung von  $Z_{\text{FIT}}$  auf die ringförmige Fläche ergibt sich für die Impedanz  $Z_{\text{FIT}n}$  einer Leitersprosse:

$$Z_{\text{FIT}n} = \frac{Z_{\text{FIT}}}{\pi \cdot (r_n^2 - r_{n-1}^2)} \quad (\text{B.2})$$

Da die Methode auf einem Verhaltensmodell des elektrochemischen Systems basiert, kann diese besonders einfach und universell angewandt werden.

Die Methode wurde auf das in Kapitel 5.2 beschriebene elektrochemische System mit einer Redox-Polymerelektrode als WE und einer Titanvanadiumoxid-CE angewandt. Der Elektrodenradius  $r_p$  betrug in diesem Fall 15mm und  $\text{ASR}_{\text{TCO}} = 15\Omega$ .

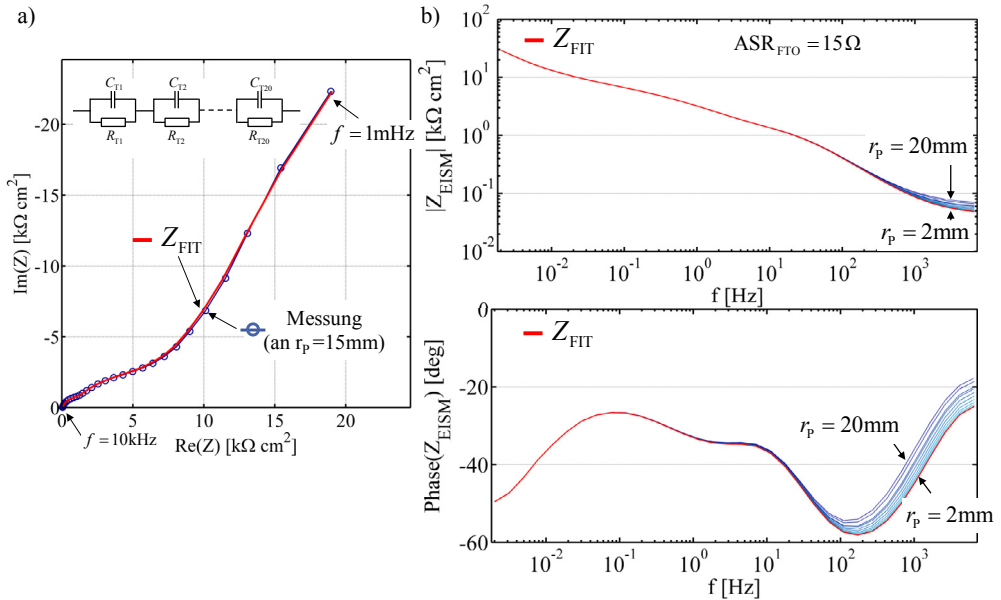
In Abb. B2b sind die Simulationsergebnisse der Modellimpedanz  $Z_{\text{EISM}}$  für Elektrodenradien  $r_p$  im Bereich zwischen 2mm und 20mm mit dem Verhalten der Testzelle  $Z_{\text{FIT}}$  in einem Bode-Diagramm verglichen.

Bei einem Elektrodenradius  $r_p > 15\text{mm}$  treten für Frequenzen größer als 1000Hz sowohl in der Phase, als auch in der Amplitude signifikante Abweichungen auf. Im Phasengang sind Abweichungen sogar schon ab 70Hz deutlich zu erkennen. Bei kleineren Elektrodenradien  $r_p < 5\text{mm}$  treten über den gesamten Frequenzbereich nur geringe Abweichungen im Bodediagramm auf.

Die TCO haben für Frequenzen größer als 70Hz einen signifikanten Einfluss auf die dynamischen Messungen. Im hochfrequenten Bereich wird das Verhalten des elektrochemischen Systems durch die Messung am Elektrodenrand verfälscht. Eine Charakterisierung der Ladungstransportprozesse ist deshalb nur für Frequenzen unter 70Hz möglich.

Qualitativ kann der Frequenzbereich für die Auswertbarkeit der EIS Messungen in Abhängigkeit von  $r_p$  aus Abb. B2 abgelesen werden. Der Frequenzbereich ist umso größer, je kleiner der Elektrodenradius  $r_p$  ist. Der Frequenzbereich lässt sich nach oben erweitern, sofern die EIS Messungen an Testzellen mit einer kleineren Elektrodenfläche durchgeführt werden.

Im untersuchten Beispiel sind exakte quantitative Vorhersagen zum Frequenzbereich aufgrund der zur Simulation verwendeten EIS Messungen allerdings schwierig. Die EIS Messungen wurden an einer Testzelle mit dem Elektrodenradius  $r_p = 15\text{mm}$  aufgenommen, bei dem Signalanteile im sehr hohen Frequenzbereich teilweise bereits gedämpft sein könnten. Die Abweichungen könnten daher für Frequenzen über 100Hz größer sein, als für den jeweiligen Elektrodenradius vorhergesagt.



**Abb. B2:** a) Parameteranpassung einer EIS Messung der Testzelle an ein 20RC Glieder Verhaltensmodell  $Z_{FIT}$ . b) Bodediagramm (Amplituden- und Phasengang) der TLM-Impedanz  $Z_{EISM}$  bei unterschiedlichen Probenradien  $r_p$

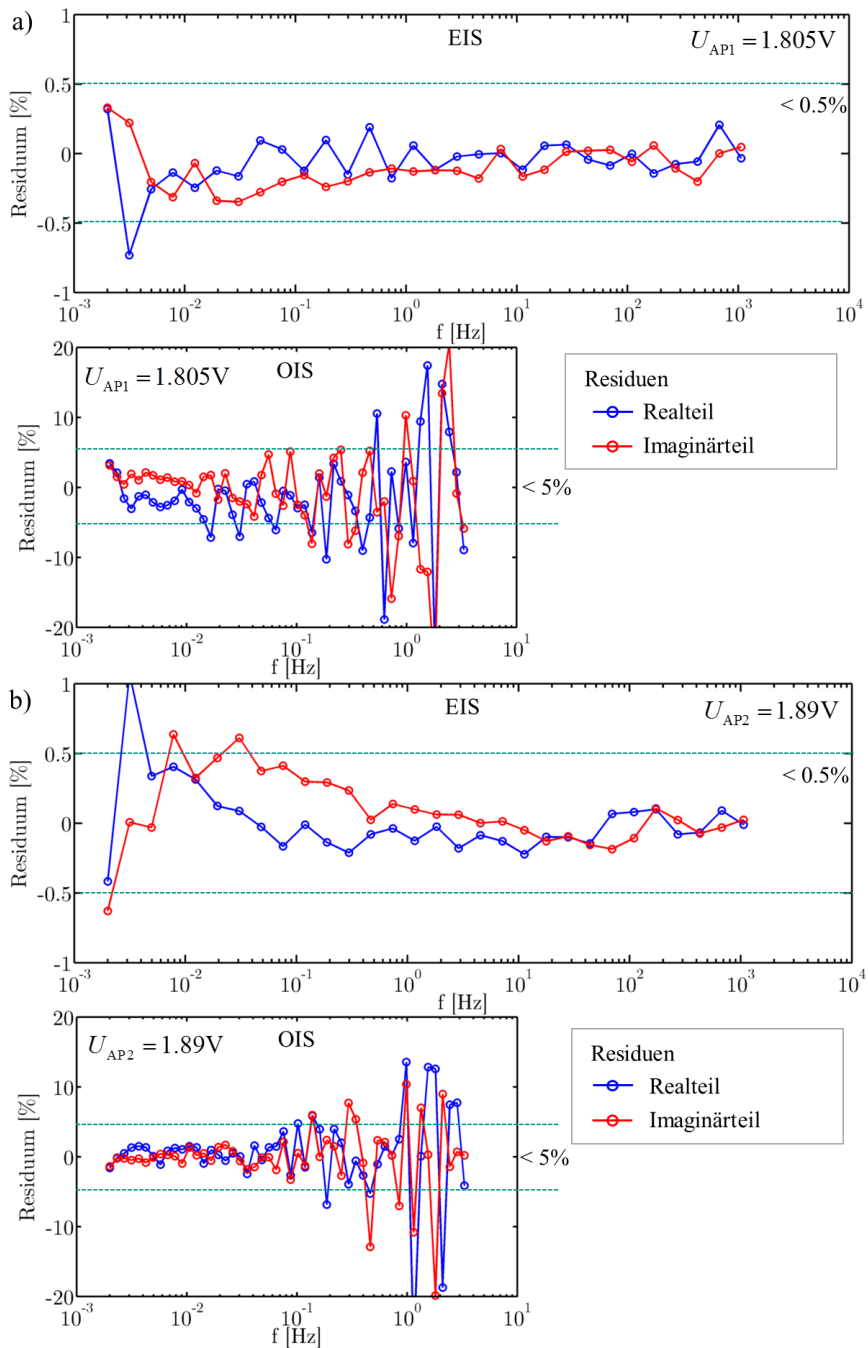
## B.2 Messdatenqualität

Zur Überprüfung der Messdatenqualität wird der Kramers-Kronig Test (KK) auf die Impedanzmessungen aus dem Kapitel 5.3 angewandt.

In Abb. B3a und b sind die KK-Residuen für die EIS und OIS Messungen in AP1 bzw. AP2 gezeigt.

Die KK-Residuen liegen im Fall der EIS fast durchweg unter 0.5%, nehmen aber zu niedrigen Frequenzen ( $f < 0.1\text{Hz}$ ) hin etwas zu. Im Fall der OIS liegen die KK-Residuen im niederfrequenten Bereich ( $0.1\text{Hz} > f > 2\text{mHz}$ ) deutlich unter 5%. Zumindest im hochfrequenten Bereich, sind die OIS KK-Residuen deutlich größer als die EIS KK-Residuen.

Die Ursachen dafür werden im Folgenden untersucht. Aus den Beträgen  $|Z(f)|$  der EIS bzw. OIS Impedanzpunkte und den jeweiligen Anregungsamplituden  $U_{Amp}$  werden nach Gl. (2.15) die Antwortsignalamplituden  $\hat{I}$  bzw.  $\hat{I}_S$  in Abhängigkeit der Frequenz berechnet. In Tab. B.1 sind die Werte für die Frequenzen 2mHz, 10mHz und 100mHz angegeben.



**Abb. B3:** Nach [40] berechnete KK-Residuen für die EIS und OIS Messungen aus Abb. 5.10 a) Arbeitspunkt  $U_{AP1} = 1.805V$ , b) Arbeitspunkt  $U_{AP2} = 1.89V$



	$f = 2\text{mHz}$	$f = 10\text{mHz}$	$f = 100\text{mHz}$
$\hat{I}$	$0.8\mu\text{A}$	$1.5\mu\text{A}$	$2.2\mu\text{A}$
$\hat{I}_S$	$4.1\mu\text{A}$	$1.5\mu\text{A}$	$0.2\mu\text{A}$

**Tab. B.1:** Entwicklung der EIS Antwortsignalamplitude  $\hat{I}$  und der OIS Antwortsignalamplitude  $\hat{I}_S$  in Abhängigkeit der Frequenz  $f$

Bei der EIS nimmt die Antwortsignalamplitude  $\hat{I}$  mit steigender Frequenz zu, während bei der OIS die Antwortsignalamplitude  $\hat{I}_S$  aufgrund der Tendenz zum Nullpunkt abnimmt. Bei der Frequenz  $f = 100\text{mHz}$  kommt  $\hat{I}_S$  in einen Bereich, der beim Zennium Potentiostat mit höheren Messabweichungen einhergeht. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis wird schlechter, und hohe KK-Residuen ( $> 5\%$ ) sind die Folge.

### B.3 Schaltdauersimulationen

Schaltdauersimulationen sollen Zusammenhänge zwischen einzelnen Ladungstransportprozessen und der Schaltdauer aufdecken. Auf diese Weise soll mit Hilfe der Modellvorstellung M1 aus Kapitel 5.4.4 vorhergesagt werden, welche Modifikationen an der MEPE Elektrode am besten zur Optimierung der Schaltdauer geeignet sind.

#### B.3.1 Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Impedanz und der Schaltdauer

Voraussetzung für Schaltdauersimulationen ist, dass ein Zusammenhang zwischen einem EIS Spektrum und der Schaltdauer bekannt ist. Als Maß für die Schaltdauer soll der Zeitpunkt  $T_{70\%}$  definiert werden, bei dem 70% der Transmissionsänderung  $\Delta T_O$  erfolgt ist.

Für die Schaltdauersimulation wird eine einfache Modellvorstellung (RC Modell) entwickelt. Das RC Modell beinhaltet den Ladungstransportwiderstand  $R_{CT}$  und die durch faradaysche Reaktionen bereitgestellte elektrische Kapazität  $C$ . Der Ladungstransportwiderstand  $R_{CT}$  wird aus dem Realteilmaximum bestimmt,  $C$  soll die für M1 bei der Parameteranpassung bestimmte differentielle Kapazität  $C_{\Delta\text{Int}}$  sein.

In Abb. B4 ist die EIS des RC Modells zusammen mit einer EIS Messung dargestellt (für AP2,  $T_2 = 15^\circ\text{C}$ :  $R_{CT} = 55.5\text{k}\Omega\text{cm}^2$  und  $C = 1.5\text{mF}/\text{cm}^2$ ). Das RC Modell kann das Verhalten der Testzelle zwar nicht exakt nachbilden, jedoch ist eine Berechnung von  $T_{70\%}$  anhand des RC Modells einfach zu realisieren:

Im eingeschwungenen Zustand entspricht die Spannung  $U_C$  über der Kapazität  $C$  der von außen angelegten Spannung  $U$ . Zum Schalten des ECW wird  $U$  sprunghaft um  $\Delta U$  geändert. Aus dem RC Modell lässt sich eine Zeitkonstante  $\tau_S$  berechnen:

$$\tau_S = R_{CT} \cdot C \quad (\text{B.3})$$

Mit  $\tau_S$  wird angegeben, nach welcher Zeitdauer  $U_C$  69.3% der Spannungsänderung  $\Delta U$  nachvollzogen hat [52].

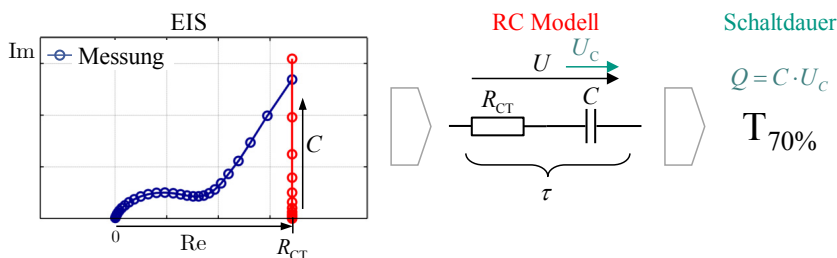
Über den Zusammenhang

$$\Delta Q = C \cdot \Delta U_C \quad (\text{B.4})$$

kann aus der Spannungsänderung  $\Delta U_C$  die Änderung  $\Delta Q$  der gespeicherten Ladung berechnet werden. Über einen Faktor  $k_{\text{eff}}$  ist die Transmissionsänderung  $\Delta T_O$  mit  $\Delta Q$  verknüpft:

$$\Delta T_O = k_{\text{eff}} \cdot \Delta Q \quad (\text{B.5})$$

Die Schaltdauer  $T_{70\%}$  geht im Fall einer sprunghaften Spannungsänderung  $\Delta U$  direkt aus der Zeitkonstante  $\tau_S$  (Gl. (B.3)) hervor. Soll das ECW beispielsweise mit einem Spannungssprung von  $U = 1.0\text{V}$  auf  $U = 2.0\text{V}$ , d.h. von dunkel auf transparent geschaltet werden, ergibt sich mit den zuvor genannten Werten eine Schaltdauer  $T_{70\%}$  von 83s.



**Abb. B4:** Näherungsweise Bestimmung der Schaltdauer  $T_{70\%}$  aus einer EIS Messung über ein einfaches RC Modell

## Diskussion

Aufgrund der großen Residuen zwischen RC Modell und EIS Messung ist mit dieser Methode keine exakte Vorhersage der Schaltdauer  $T_{70\%}$  möglich.

Ein Verhaltensmodell aus mehreren RC Gliedern könnte die EIS Messung genauer nachbilden (siehe Kapitel 2.4.1). Zur Bestimmung der Schaltdauer müsste das komplexe RC Modell in den Zeitbereich transformiert werden. Anschließend wäre der Stromverlauf in Abhängigkeit von  $\Delta U$  zu modellieren. Eine Integration über den Stromverlauf würde  $\Delta Q$  ergeben, das mit der Transmissionsänderung  $\Delta T_O$  nach Gl. (B.5) verknüpft ist. In Kapitel 5.4 wurde jedoch gezeigt, dass die Modellparameter des Modells M1 vom Arbeitspunkt abhängen und sich somit während des Schaltens ändern. Eine exakte Schaltdauervorhersage ist daher nur möglich, sofern in jedem Arbeitspunkt ein komplexes RC Modell existiert. Zwischen zwei Arbeitspunkten ändern sich die RC Parameter sprunghaft. Das Zeitbereichsmodell ist aufgrund dieser Unstetigkeiten nicht eindeutig definiert, sodass die Modellierung des Stromverlaufs erheblich erschwert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht näher auf diese Problematik eingegangen, da - in der frühen Entwicklungsphase der MEPE Elektrode - Zusammenhänge zwischen den Ladungstransportprozessen und deren Schaltdauer von größerem Interesse sind, als eine exakte Schaltdauervorhersage für das ECW. Die Schaltdauer wird ohnehin auch wesentlich von der Gegenelektrode beeinflusst.

### B.3.2 Optimierung der Schaltdauer

Für eine kürzere Schaltdauer müssen entweder der Ladungstransportwiderstand  $R_{CT}$  oder die Kapazität  $C$  der MEPE Elektrode reduziert werden. Eine geringere Kapazität  $C$  bedeutet eine geringere Anzahl der bei den Redoxreaktionen beteiligten Metallionen und reduziert dadurch direkt die maximale Transmissionsänderung. Die Reduktion von  $R_{CT}$  ist zu bevorzugen, da die Ladungstransportprozesse über die Wahl von Metallion, Ligand, Anion und Mikrostruktur auf vielfältige Art und Weise und ohne unmittelbaren Zusammenhang zur Transmissionsänderung manipulierbar sind.

Mit Hilfe des Modells M1 wurde folgende Szenarien zur Reduktion der Schaltdauer unter der Annahme eines Spannungssprungs über der Elektrode simuliert:

1. Der ionische Ladungstransport in der MEPE Elektrode kann durch die Wahl kleinerer Anionen oder durch eine Mikrostrukturierung verbessert werden ( $R_2 = 0$ ).
2. Eine höhere elektronische Leitfähigkeit der Liganden verbessert den elektronischen Ladungstransport in der MEPE Elektrode ( $R_{1-RQ} = 0$ ).
3. Die Polarisation zwischen Ligand und Metallion lässt sich mit der Wahl anderer Liganden reduzieren ( $\tau_{1-RQ} = 0$ ,  $n_{1-RQ} = 1$ ).
4. Eine Selbstentladung der MEPE Elektrode kann verhindert werden ( $R_{RQ1} \rightarrow \infty$ ).
5. Der Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wird durch eine Mikrostrukturierung der Elektrodenoberfläche optimiert ( $R_{b-RQ} = 0$ ).

In Abb. B5 sind die simulierten EIS Spektren sowie die aus dem kleineren  $R_{CT}$  resultierende Schaltdauer  $T_{70\%}$ , im Vergleich zur Schaltdauer von M1 gezeigt.

Für die Szenarien (1) und (4) liegt das Reduktionspotential von  $T_{70\%}$  bei mehr als 30%, während es bei den Szenarien (1), (3) und (5) unter 15% liegt.

Insbesondere Szenario (1) sollte angegangen werden, denn mit der Selbstentladung geht ein Ladungsdurchtritt einher, der durch parasitäre Nebenreaktionen zwischen dem  $\text{LiClO}_4$  Elektrolyt und der MEPE Elektrode ausgelöst sein könnte. Neben einer Verzögerung der Schaltdauer, könnten diese Nebenreaktionen auch zur Alterung/Degradation des ECW beitragen. Ebenfalls könnte das erhebliche Verbesserungspotential aus Szenario (4) realisiert werden. Hierzu müsste allerdings genau bekannt sein, mit welchem Anteil der elektronische Widerstand  $R_{1-1}$  an Widerstand  $R_2$  beteiligt ist. Sollte der Anteil von  $R_{1-1}$  eher gering sein, so könnte durch eine poröse Mikrostruktur ein erheblicher Teil der Schaltdauerreduktion realisiert werden, indem man von der hohen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten profitiert. Durch die poröse Mikrostruktur wäre gleichzeitig die Elektrodenoberfläche für den Ladungstransfer vergrößert und somit das Reduktionspotential von Szenario (5) genutzt. Allerdings könnte die Porosität auch Auswirkungen auf die Transparenz (Klarheit) der MEPE Elektrode haben. In diesem Fall wäre die Mikrostrukturierung eventuell nicht zielführend, sodass die Ionendiffusion durch eine Modifikation der chemischen Eigenschaften von MEPE Elektroden verbessert werden müsste.

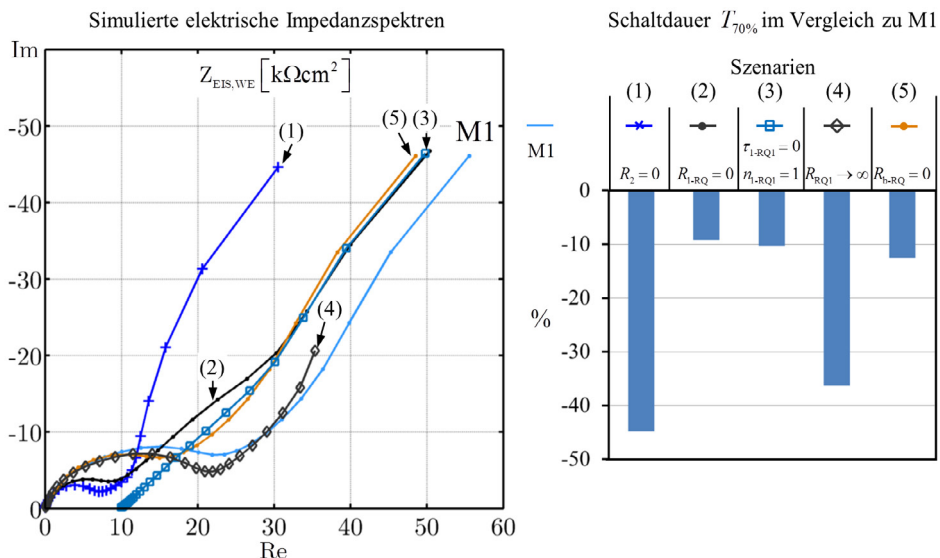


Abb. B5: Simulation verschiedener Szenarien zur Reduktion der Schaltdauer und deren Auswirkung auf  $T_{70\%}$  | Modellvorstellung M1, parametrisiert in AP2 bei  $T_2 = 15^\circ C$

## B.4 Verwendete Zellen

Zelle	Aufbau	Messungen	Verwendung
P0609	MEPE / $TiVO_x$	Transmission	in dieser Arbeit
P0609	MEPE / $TiVO_x$	EIS / OIS	Reproduzierbarkeit
P0909	MEPE / $TiVO_x$	EIS / OIS	in dieser Arbeit
P1406	MEPE / $TiVO_x$	Zyklierung, Einzelpotentiale	in dieser Arbeit
P1503	MEPE / $TiVO_x$	Zyklierung, Selbstentladung	in dieser Arbeit
P1504	MEPE / $TiVO_x$	Zyklierung, Selbstentladung	Reproduzierbarkeit
P1203	$TiVO_x$ / $TiVO_x$	Selbstentladung, EIS	Reproduzierbarkeit
P1204	$TiVO_x$ / $TiVO_x$	EIS	Reproduzierbarkeit
P1707	$TiVO_x$ / Lithium	EIS	Reproduzierbarkeit
P1708	$TiVO_x$ / Lithium	EIS	Reproduzierbarkeit
P1709	$TiVO_x$ / Lithium	EIS	in dieser Arbeit

## C Graphitanode

### C.1 Messdatenqualität

Im Folgenden wird die Messdatenqualität der elektrochemisch-optischen Impedanzmessungen in Arbeitspunkt AP1 und AP2 aus Kapitel 6.6 überprüft.

Im Hinblick auf den nichtlinearen Verlauf der elektrochemisch-optischen Charakteristik (Abb. 6.9) könnte bereits bei sehr kleinen Auslenkungen  $U_{\text{amp}}$  der Photodiodenstrom  $I_S$  nichtlinear verlaufen. Gerade bei niedrigen Frequenzen könnte die lange Periodendauer eine signifikante SOC Änderung auslösen und dadurch den OIS Arbeitspunkt verschieben.

#### Zeitbereichsanalyse

Um die OIS Messungen auf Nichtlinearität zu überprüfen, wird die Impedanzmessung bei der niedrigsten Frequenz ( $f = 1\text{mHz}$ ) untersucht. In Abb. C1a sind die zeitlichen Verläufe von Spannungsanregung ( $U_{\text{amp}} = 10\text{mV}$ ) und Photodiodenstrom  $I_S$  nach einem Zyklus Einschwingzeit für die Arbeitspunkte AP1 und AP2 gezeigt. Sowohl in AP1 als auch in AP2 führt eine sinusförmige Spannungsanregung zu einem sinusförmigen Verlauf von  $I_S$ .

#### Frequenzbereichsanalyse

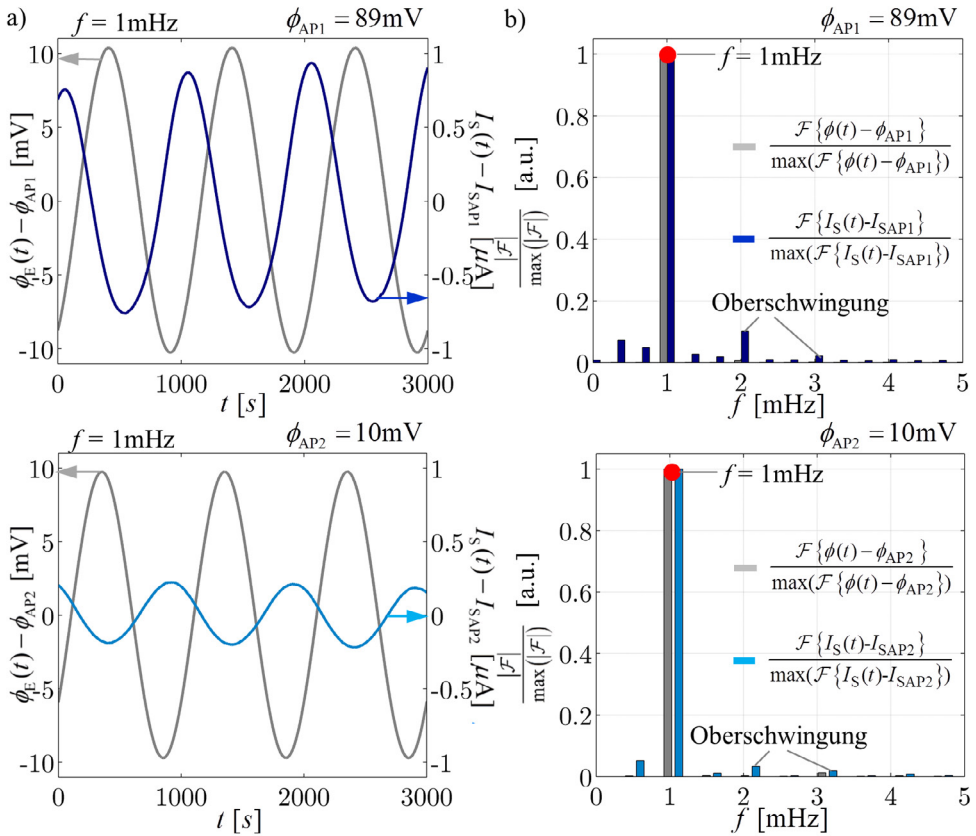
Zur detaillierten Untersuchung der in Abb. C1a gezeigten Signale wird die Fourier Transformation angewandt. Aus der resultierenden Frequenzverteilung (Abb. C1b) geht hervor, dass in der sinusförmigen Spannungsanregung fast ausschließlich die Frequenz  $f = 1\text{mHz}$  vorkommt. Der Photodiodenstrom  $I_S$  enthält hingegen Oberschwingungsanteile bei  $f = 2\text{mHz}$  und  $f = 3\text{mHz}$ , die in AP1 deutlicher ausgeprägt sind als in AP2. Darüber hinaus treten in AP1 niederfrequente Signalanteile in  $I_S$  auf.

Der Zellpotentiostat liefert in beiden Arbeitspunkten ein ideal sinusförmiges Anregungssignal ohne Oberschwingungen. In AP1 könnten die Oberschwingungsanteile im Antwortsignal auf die deutlich sichtbare Nichtlinearität der elektrochemisch-optischen Charakteristik (Abb. 6.9) zurückzuführen sein. Die niederfrequenten Anteile entstehen aufgrund eines leichten Drifts des Mittelwerts von  $I_S$ . Die Signalanteile abseits der Anregungsfrequenz sind zwar um Faktor 10 geringer, könnten die Messdaten allerdings beeinträchtigen. In AP2 ist die Messdatenqualität dagegen deutlich besser.

#### Kramers-Kronig Test

Zur Messdatenvalidierung wurde weiterhin der Kramers-Kronig Test (KK) auf die EIS und OIS Messungen angewandt. In Abb. C2a und b sind die Testergebnisse für die EIS und OIS Messungen in AP1 bzw. AP2 gezeigt.

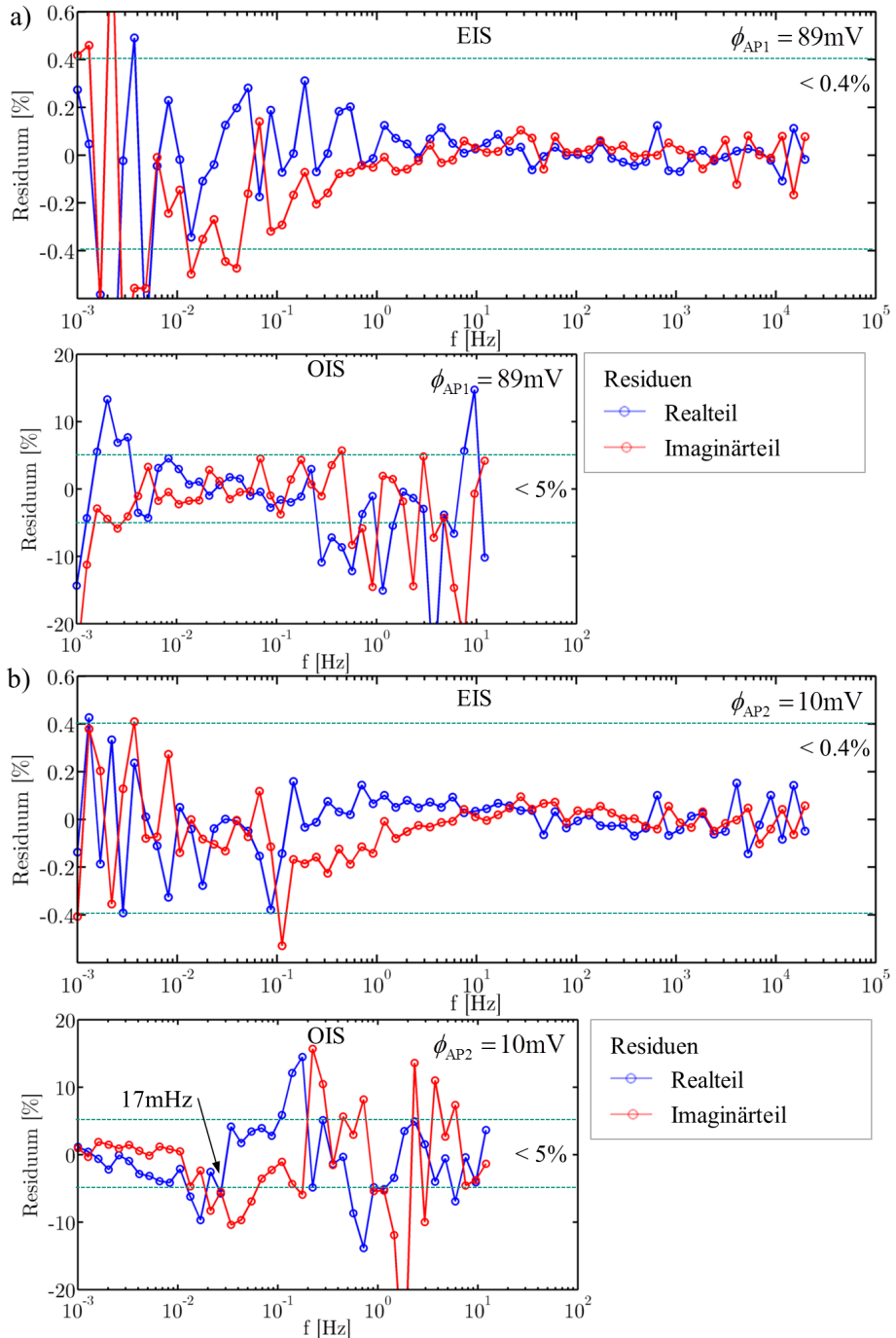
Im Fall der EIS Messung liegen die KK-Residuen in beiden Arbeitspunkten fast durchweg unter 0.6%, wobei die Residuen bei niedrigen Frequenzen ( $f < 0.1\text{Hz}$ ) eine leichte Zunahme verzeichnen. Die KK-Residuen der OIS Messung liegen zwischen 5mHz und 0.5Hz unter 5%.



**Abb. C1:** a) Zeitlicher Verlauf von Spannungsanregung und Photodiodenstrom  $I_S$  (2. bis 4. Periode). b) Fourier Transformation der in a) gezeigten Perioden

In AP2 sind die KK-Residuen im niederfrequenten Bereich ( $f < 20$ mHz) kleiner als 5%, im hochfrequenten Bereich ( $f > 0.1$ Hz) überschreiten diese 5% signifikant. Letzteres gilt auch für AP1, jedoch nehmen die KK-Residuen weiterhin im niederfrequenten Bereich ( $f < 5$ mHz) deutlich zu.

Die im Vergleich zu den EIS Messungen höheren KK-Residuen der OIS Messungen lassen sich zumindest teilweise mit den deutlich größeren Anforderungen an die Messtechnik erklären. Bei  $f = 1$ mHz ist die OIS Antwortsignalamplitude  $I_{Samp}$  im Vergleich zur EIS Antwortsignalamplitude  $I_{amp}$  bereits um den Faktor 3 geringer und liegt bei weniger als  $1\mu A$ . Zu höheren Frequenzen hin nimmt die  $I_{amp}$  wegen der kleineren EIS zu, dabei geht  $I_{Samp}$  immer weiter zurück. Im hochfrequenten Bereich beträgt  $I_{Samp}$  weniger als  $0.05\mu A$  und verläuft langsam gegen null. Dadurch wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis mit zunehmender Frequenz schlechter und die hohen KK-Residuen sind die Folge. Von niedrigen zu hohen Frequenzen werden außerdem mehrere Messbereiche durchlaufen, die Messbereichumschaltungen erfordern. Zum Beispiel könnte eine der Messbereichumschaltungen den in AP2



**Abb. C2:** Nach [40] berechnete Kramers-Kronig Residuen für die EIS und OIS Messungen aus Abb. 6.15 a) Arbeitspunkt  $\phi_{AP1} = 89\text{mV}$ , b) Arbeitspunkt  $\phi_{AP2} = 10\text{mV}$

sichtbaren Messfehler bei  $f = 17\text{mHz}$  ausgelöst haben und somit für die hohen KK-Residuen im mittelfrequenten Bereich verantwortlich gewesen sein (Abb. 6.15a). Ansonsten werden im Frequenzbereich ( $5\text{mHz} < f < 0.5\text{Hz}$ ) die Anforderungen an die Messtechnik erfüllt. Im niederfrequenten Bereich sind die EIS KK-Residuen in beiden Arbeitspunkten gering, sodass davon auszugehen ist, dass die Ladungstransportprozesse im linearen Bereich angeregt wurden. Die OIS Messdatenqualität in AP1 ist wegen der zuvor beschriebenen Nichtlinearität mäßig.

### C.2 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der gezeigten Messungen wurde durch OIS Messungen an zwei separaten Messaufbauten (Testzelle A und B) mit gleichen Elektroden und Messsetups überprüft (Abb. C3).

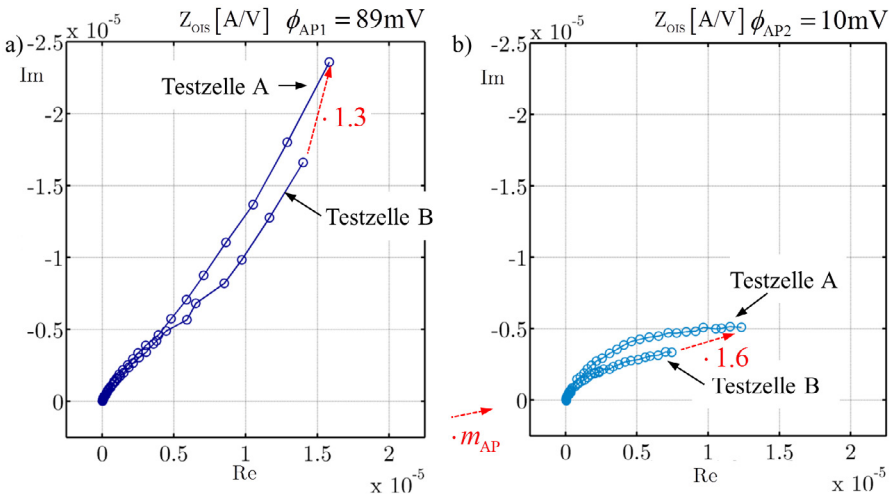


Abb. C3: Vergleich der OIS Messungen an Testzelle A und B in den beiden Arbeitspunkten AP1 und AP2

Zwischen den an Testzelle A und B aufgenommenen OIS Spektren sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Unterschiede könnten auf Abweichungen der Messsetups sowie auf unterschiedliche Ladungstransportprozesse in den verbauten Graphitanoden zurückzuführen sein. Abweichungen beim Messsetup führen nach Kapitel 4 zu einer Änderung der elektrochemisch-optischen Empfindlichkeit  $\bar{k}$ . Diese Änderung von  $\bar{k}$  wirkt sich auf die Beträge  $|Z_{OIS}(f)|$  aller gemessenen Impedanzpunkte gleich aus und wird als Faktor  $m$  definiert. Dadurch ist es möglich, Abweichungen der Messsetups von unterschiedlichen Ladungstransportprozessen zu unterscheiden, die sich durch eine unterschiedliche Form der Spektren zeigen.

In Abb. C3 wurde  $m$  für beide Arbeitspunkte aus den Impedanzpunkten  $Z_{OIS}(1\text{mHz})$  der beiden Testzellen berechnet:  $m_{AP1} = 1.3$ ,  $m_{AP2} = 1.6$ .

Eine andere Möglichkeit ist,  $m$  aus den differentiellen elektrochemisch-optischen Charakteristiken der beiden Testzellen zu ermitteln. Dazu wurde das normierte  $\bar{k}_n$  aus Abb. 6.9b für



die beiden Arbeitspunkte AP1 und AP2 abgelesen. Außerdem wurde die Photodiodenstromänderung  $\Delta I_S$  zwischen SOC 50% und SOC 100% aus zwei stationären  $I_S$  Messungen für Testzelle A und Testzelle B bestimmt. Aus der Multiplikation von  $\Delta I_S$  und  $\bar{k}_n$  ergibt sich  $\bar{k}$  in Abhängigkeit von Arbeitspunkt und Testzelle. In Tab. C.1 sind die abgelesenen Werte zusammen mit den daraus berechneten Faktoren  $m_{AP1}$  bzw.  $m_{AP2}$  angegeben.

	Testzelle A		Testzelle B	
	$\phi_{AP1} = 89\text{mV}$	$\phi_{AP2} = 10\text{mV}$	$\phi_{AP1} = 89\text{mV}$	$\phi_{AP2} = 10\text{mV}$
$\Delta I_S [\text{A}]$	$15.3 \cdot 10^{-6}$		$10.1 \cdot 10^{-6}$	
$d\Delta O_E / d\phi_{OCV_E} [1/\text{V}]$	25.5	1.1	25.5	1.1
$\bar{k} [\text{A/V}]$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$

aus Impedanz:  $m_{AP1} = 1.56$   $m_{AP2} = 1.45$   
 $m_{AP1} = 1.3$   $m_{AP2} = 1.6$

**Tab. C.1:** Berechnung der Startparameter für die elektrochemisch-optische Empfindlichkeit  $\bar{k}$  (Arbeitspunkte AP1, AP2 für die Testzellen A und B)

Der aus der Impedanz berechnete Faktor  $m_{AP1}$  weicht 20% von dem über die differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik ermittelten Wert ab. In AP2 beträgt diese Abweichung des Faktors  $m_{AP1}$  hingegen nur 10%. Die größeren Unterschiede bei der Bestimmung von  $m_{AP1}$  könnten mit der im niederfrequenten Bereich problematischen OIS Messdatenqualität in AP1 (Nichtlinearität) zusammenhängen.

Folglich lassen sich die Unterschiede zwischen den OIS Messungen an Testzelle A und B, auf geringfügige Abweichungen beim Aufbau der Messsetups zurückführen. Die Unterschiede zwischen den OIS Messungen werden durch die Bestimmung von  $\bar{k}$  aus den Leerlaufkennlinien-Messungen oder bei der elektrochemisch-optischen Parameteranpassung herausgerechnet. Die OIS Messungen lassen sich daher reproduzierbar zur Modellbildung anwenden.

### C.3 Verlustanteile der Ladungstransportprozesse

Bei der Entwicklung des physikalischen Ersatzschaltbildmodells in Kapitel 6.7 hat sich herausgestellt, dass die Ladungstransportprozesse vom Arbeitspunkt (AP) abhängen. Die Verlustanteile der Ladungstransportprozesse wurden für den folgenden Lade- und Entladevorgang berechnet:

Die Graphitanode wird zum Zeitpunkt  $T_0$  in einem AP mit einer sehr kleinen C-Rate beaufschlagt. Dadurch soll die SOC Änderung trotz einer langen Dauer der sogenannten CC-Phase vernachlässigbar bleiben. Nach dem Einschalten der CC-Phase nimmt die Überspannung  $U_{CT,i}$  eines Ladungstransportprozesse zu. Das zeitliche Verhalten von  $U_{CT,i}$  wird mit der jeweiligen Zeitkonstanten  $\tau_i$  eines Ladungstransportprozess beschrieben. Aus dem Ladungstransportwiderstand  $R_i$  und der zugehörigen Überspannung  $U_{CT,i}$  können die Verluste  $P_i$  eines Ladungstransportprozesses zum Zeitpunkt  $T_A$  nach dem Einschalten berechnet werden. Zur Optimierung der Elektrode sollen anstelle von  $P_i$ , die Verlustanteile  $p_i$  der Ladungstransportprozesse bezogen auf die Gesamtverluste  $P_C$  berechnet werden. Die Verlustanteile  $p_i$  werden im Folgenden für

die Zeitpunkte  $T_{A1} = 160\text{s}$  bzw.  $T_{A2} = 1600\text{s}$  nach dem Einschalten berechnet. Zu  $T_{A1}$  und  $T_{A2}$  sind die Überspannungen  $U_{CT,i}$  mit Zeitkonstanten  $\tau_{A1} < 160\text{s}$  bzw.  $\tau_{A2} < 1600\text{s}$  zu 63% [52] relaxiert. Die mit dem vorliegenden Ersatzschaltbildmodell ermittelten Zeitkonstanten liegen im Bereich  $\tau_1 < 800\text{s}$ , sodass zumindest im Zeitpunkt  $T_{A2}$  die meisten der Überspannungen  $U_{CT,i}$  vollständig anliegen.

Zur Berechnung der Verlustanteile  $p_i$  wurde das zuvor entwickelte Ersatzschaltbildmodell herangezogen. Die Zeitkonstanten  $\tau_{A1}$  und  $\tau_{A2}$  entsprechen im Impedanzspektrum den Impedanzpunkten  $Z(f)$  bei den Frequenzen  $f_1 = 1\text{mHz}$  bzw.  $f_2 = 0.1\text{mHz}$ . Um die Verlustanteile  $p_i$  für beide Zeitkonstanten vollständig zu erfassen, wurde die EIS des erweiterten TLM für AP1 und AP2 bis hin zur Frequenz  $f_{\min} = 0.1\text{mHz}$  simuliert. Im gleichen Frequenzbereich wurde die EIS unter wechselseitiger Abschaltung der Ladungstransportprozesse  $P_2$ ,  $P_{CT}$ ,  $P_{FD}$  und  $P_{b-EI}$  simuliert, indem die jeweiligen Transportwiderstände  $R_{2-FLW}$ ,  $R_{RQ3}$ ,  $R_{FLW}$  und  $R_{b-FLW}$  zu null gesetzt wurden. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. C4a gezeigt. Aus den simulierten EIS Spektren des erweiterten TLM können die Ladungstransportwiderstände  $R_{CT}$  bzw. die bei Abschaltung eines Ladungstransportprozess simulierten Widerstände  $R_{CT,i}$  jeweils bei den Frequenzen  $f_1$  und  $f_2$  abgelesen werden.

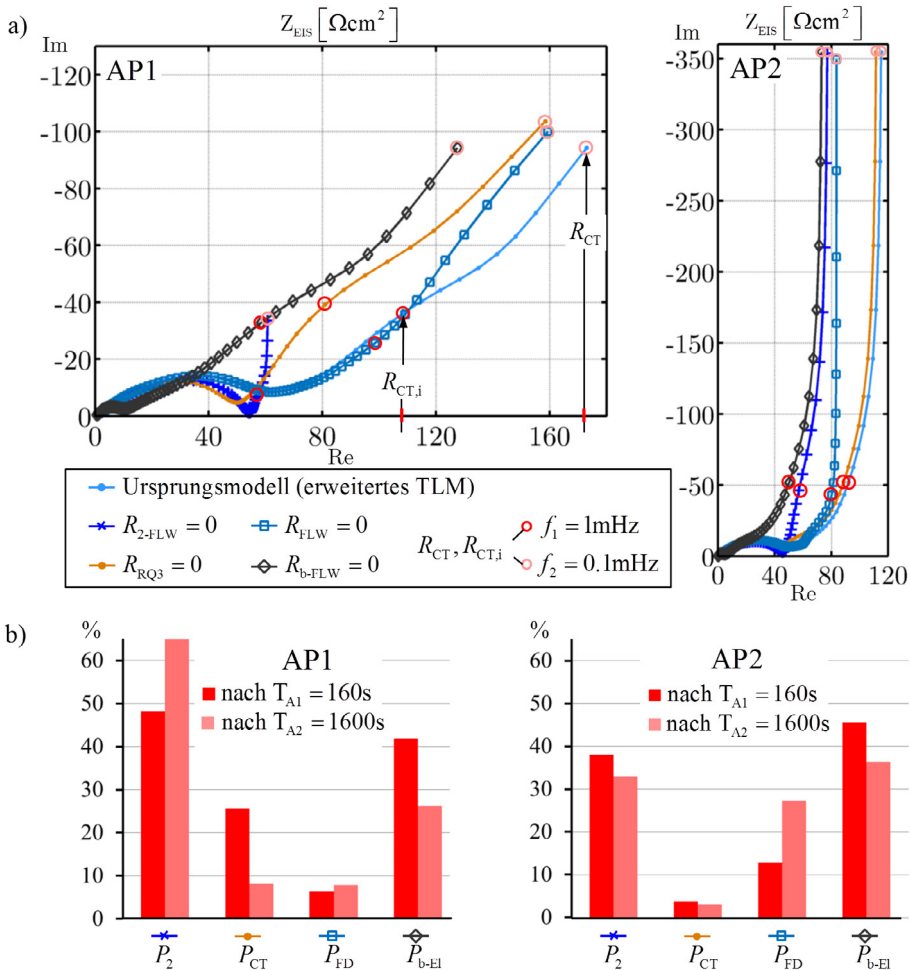
Die Gesamtüberspannung  $U_C$  ist in der zuvor definierten CC-Phase durch  $R_{CT}$  bestimmt, sodass die Gesamtverluste  $P_C$  während des Lade-/Entladevorgangs bekannt sind. Der Verlustanteil  $p_i$  eines abgeschalteten Ladungstransportprozess lässt sich aus  $R_{CT,i}$  und  $R_{CT}$  wie folgt berechnen:

$$p_i = 1 - \frac{R_{CT,i}}{R_{CT}} \quad (\text{C.1})$$

In Abb. C4b sind die einzelnen Verlustanteile  $p_i$  jeweils für AP1 und AP2 sowie für die beiden Zeitpunkte  $T_{A1} = 160\text{s}$  und  $T_{A2} = 1600\text{s}$  angegeben.

In beiden Arbeitspunkten haben der ionische Ladungstransport in der Elektrode  $P_2$  und der ionische Ladungstransport im Elektrolyt vor der Elektrode  $P_{b-EI}$  die größten Verlustanteile. Der Ladungstransfer  $P_{CT}$  hat im AP1 nach  $T_{A1}$  noch einen Verlustanteil von 25%, während zum Zeitpunkt  $T_2$  die Verluste auf nur 8% zurückgegangen sind. In AP2 machen die Verluste durch  $P_{CT}$  durchgehend weniger als 5% aus. Die Festkörperdiffusion  $P_{FD}$  verursacht in AP1 durchweg relativ geringe Verluste, während in AP2 der Anstieg zwischen  $T_{A1}$  und  $T_{A2}$  zu einem signifikanten Verlustanteil führt.

Nach Kapitel 6.5 nimmt mit zunehmender Zeitdauer eines Lade-/Entladevorgangs das Ladungsungleichgewicht über der Elektrodendicke zu. In AP1 geht dieser Vorgang deutlich langsamer als in AP2. Deshalb beobachtet man in AP1 zwischen  $T_{A1}$  und  $T_{A2}$  noch eine deutliche Zunahme (48% auf 65%) des Verlustanteils von  $P_2$ , während in AP2 eine Abnahme (38% auf 32%) zu beobachten ist. In AP2 steigt dadurch der Verlustanteil von  $P_{FD}$ , zumal sich in diesem Zeitraum auch bei tiefer liegenden Partikeln zwischen deren Oberfläche und Innerem ein Ladungsungleichgewicht ausbildet. In AP1 nimmt durch die Zunahme des Verlustanteils  $P_2$  der Verlustanteil von  $P_{CT}$  deutlich ab. Der Verlustanteil von  $P_{CT}$  ist zum Zeitpunkt  $T_{A1}$  in beiden Fällen bereits nahezu vollständig ausgebildet. Dies gilt auch für den Verlustanteil von  $P_{b-EI}$ , dessen Abnahme mit Zunahme der Gesamtverluste zusammenhängt.



**Abb. C4:** a) Simulationen für AP1 (25°C) und AP2 (25°C) bis zu einer Frequenz  $f_{\min} = 0.1 \text{mHz}$  b) Berechnete Verlustanteile der Ladungstransportprozesse für die Zeitpunkte  $T_{A1} = 160\text{s}$  und  $T_{A2} = 1600\text{s}$  | Modellvorstellung: Erweitertes TLM, wechselseitige Abschaltung der Ladungstransportprozesse  $P_2$ ,  $P_{CT}$ ,  $P_{FD}$  und  $P_{b-EI}$

## Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verlustanteile der Ladungstransportprozesse in einer Graphitanode immer auch vom Lade-/Entladeprofil abhängig sind. Während bei kurzen CC-Phasen (Dauer  $< 160\text{s}$ )  $P_{CT}$  und  $P_{b-EI}$  bedeutende Verlustanteile aufweisen, spielen bei längeren CC-Phasen ( $> 1600\text{s}$ ) die Verluste von  $P_{FD}$  und insbesondere  $P_2$  eine große Rolle.

Aus folgenden Gründen ist das Ersatzschaltbildmodell aber nur bedingt für Vorhersagen der Verlustanteile, während eines realistischen Lade-/Entladevorgangs, geeignet: Während der Ladung und Entladung einer Graphitanode verändert sich das Elektrodenpotential  $\phi_E$  in

der Regel in einem größeren Bereich zwischen 0.5V und 10mV. Daher werden prinzipiell unendlich viele AP durchlaufen, die nicht alle charakterisiert wurden. Bei einem Ladungsungleichgewicht existieren in der Elektrode zudem mehrere Arbeitspunkte gleichzeitig. Selbst wenn die Parameterwerte aller AP bekannt wären, müsste ein Modell entwickelt werden, in dem mehrere Arbeitspunkte über der Elektrodendicke zugelassen werden können. Für jeden Modellierungszeitpunkt sind dann für jede Elektrodentiefe die zum dortigen Arbeitspunkt passenden Parameterwerte auszuwählen. Das Strom-/Spannungsverhalten einer Graphitanode ist in der Realität sehr komplex und ließe sich am ehesten mit Hilfe eines physikalischen FEM Modell nachbilden. Durch Abschalten einzelner Prozesse (Nullsetzen der jeweiligen Ladungstransportwiderstände) könnten aus den Verläufen die Verluste deutlich genauer bestimmt werden. Zur Bestimmung der für das Modell notwendigen Parameterwerte über eine elektrochemisch-optische Parameteranpassung sind Ersatzschaltbildmodelle in Kombination mit der dynamischen Charakterisierung allerdings unersetzbar.

## C.4 Verwendete Zellen

Im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Graphitanode verwendete Zellen. Bis auf die zur Computertomographie verwendete Anode AG02-90-MTI wurden Halbzellenmessungen mit Referenzelektrode durchgeführt.

Zelle	Messungen	Verwendung
AG02-90-MTI-A	Computertomographie	in dieser Arbeit
AN02-1302	OCV	Testcharakterisierung
AN02-1426	Zyklierung, EIS	Testcharakterisierung
AN02-1435	Zyklierung, EIS	Testcharakterisierung
AN02-1464	Zyklierung, EIS	Testcharakterisierung
AN02-1465	Zyklierung, EIS	Testcharakterisierung
AN02-1503	UV/VIS	in dieser Arbeit
AN02-1521	UV/VIS	Reproduzierbarkeit
AN02-1545	UV/VIS, EIS / OIS, elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinien	Reproduzierbarkeit
AN02-1688	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1711	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1720	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1747	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1748	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1781	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1782	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1839	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1852	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1905	Zyklierung	Testzellenevaluation
AN02-1979	Lichtmikroskop	in dieser Arbeit

---

AG02-2376	Lichtmikroskop	Testzellenevaluation
AG02-2417	Lichtmikroskop	Testzellenevaluation
AN02-1936	Zyklierung, EIS / OIS	Reproduzierbarkeit
AN02-2035	Zyklierung, EIS	Reproduzierbarkeit
AN02-2080	Zyklierung, EIS	Reproduzierbarkeit
AN02-2124	EIS / OIS	in dieser Arbeit
AN02-2194	EIS / OIS, elektrochemisch- optische Leerlaufkennlinien	in dieser Arbeit
AN02-2239	EIS / OIS	Reproduzierbarkeit
AN02-2742	C/5, C/10	in dieser Arbeit
AN02-2743	C/5, C/10	Reproduzierbarkeit

---

## D Betreute studentische Arbeiten

- Stefan Schindler. „Validierung eines elektrochemischen Ersatzschaltbildmodells für Graphitelektroden mit elektrooptischen Impedanzmessungen“, Masterarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- Martin Waldvogel. „Optische Untersuchung der Formierungsprozesse in Lithium-Ionen Batterien während der ersten Zyklen“, Masterarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- Philipp Berg. „Kombinierte elektrochemische und optische Charakterisierung von Graphit-Anoden“, Masterarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- Lana Unger. „Erstellung eines elektrochemischen Modells für elektrochrome Fenster mit Hilfe von Referenzelektroden- und Impedanzmessungen“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- Milosz Pyrtek. „Optimierung der optischen Komponenten für ein neues Messverfahren zur Charakterisierung von Smart Windows“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.

## E Veröffentlichungen

- Daniel Manka and Ellen Ivers-Tiffée, „Electro-optical measurements of lithium intercalation / de-intercalation at graphite anode surfaces.“, *Electrochim. Acta* 186, pp. 642-653 (2015).

## F Konferenzbeiträge

- D. Manka, P. Berg, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Optical impedance spectroscopy - a technique for characterizing the Lithium intercalations process in a porous graphite electrode (Chicago, USA)“, 28.05.2015.
- D. Manka, P. Berg, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Electro-optical in-situ measurements of Li-intercalation in graphite anodes“, 224th ECS Meeting (San Francisco, USA), 01.11.2013.
- C.-A. Schiller, U. Würfel, D. Manka, M. Multerer, „The Electro-Chromic Kinetics of Conducting Polymers - Dynamic Transmittance/Reflectance “DTR” Characterization of PEDOT: PSS-P3HT Films, 63rd ISE Meeting (Prague, Czech Republic)“, 19.08. - 24.08.2012.

- D. Manka, C.-A. Schiller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Optical Impedance Spectroscopy as a New Characterization Method of Electrochromic Windows“, 221st ECS Meeting (Seattle, USA), 09.05.2012.





# Literaturverzeichnis

- [1] UNFCCC. Conference of the Parties. Adoption of the Paris Agreement. Proposal by the President. United Nations Office at Geneva, 2015.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Vierter Monitoring-Bericht Energie der Zukunft, Langfassung, November 2015.
- [3] Scotiabank. Anzahl der weltweiten Neuzulassungen von Pkw in den Jahren 2012 bis 2015. <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/247129/umfrage/weltweineuzulassungen-von-pkw/> (zugegriffen am 18. November 2015), 2015.
- [4] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). Weltweite Bestandsentwicklung von Elektroautos in den Jahren 2012 bis 2015. <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/168350/umfrage/bestandsentwicklung-von-elektrofahrzeugen/> (zugegriffen am 18. November 2015), 2015.
- [5] Motor Presse Stuttgart. auto motor und sport, Heft 16 2014.
- [6] D. Schlenz. *PKW-Klimatisierung: Klimakonzepte, Regelungsstrategien und Entwicklungsmethoden für Fahrzeuge mit deutlich reduziertem Kraftstoffverbrauch*. expert-Verl., Renningen-Malmsheim, 2000.
- [7] Amtsblatt der Europäischen Union. Regelung Nr. 43 der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UN/ECE) - Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung der Sicherheitsverglasungswerkstoffe und ihres Einbaus in Fahrzeuge, Oktober 2009.
- [8] T. John. ECONTROL Bedienungsanleitung, für ECONTROL Dimmbare Verglasung, April 2014.
- [9] E.S. Lee, S.E. Selkowitz, R.D. Clear, D.L. Dibartolomeo, J.H. Klems, L.L. Fernandes, G.J. Ward, V. Inkarojrit, and M. Yazdanian. Advancement of electrochromic windows. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 2006.
- [10] E. Ivers-Tiffée. *Brennstoffzellen und Batterien, Vorlesungsskript*. Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [11] K.-H. Heckner and A. Kraft. Similarities between electrochromic windows and thin film batteries. *Solid State Ionics*, 152:899–905, 2002.
- [12] C.G. Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.

- [13] C.H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. edition, 2005.
- [14] J. Newman and K.E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2004.
- [15] R. Huggins. *Advanced batteries: materials science aspects*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [16] W.M. Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*, 2014.
- [17] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [18] R. Marom, O. Haik, D. Aurbach, and I.C. Halalay. Revisiting  $\text{LiClO}_4$  as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(8):A972–A983, 2010.
- [19] L. Shen and Z. Chen. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, 62(14):3748–3755, 2007.
- [20] M. Ender. *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, volume 26. KIT Scientific Publishing, 2014.
- [21] C.H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich. *Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. edition, 2007.
- [22] J. Illig. *Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells*, volume 27. KIT Scientific Publishing, 2014.
- [23] T. Jacobsen and K. West. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta*, 40(2):255–262, 1995.
- [24] M. Fox. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [25] W. Schmidt. *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences: An Introduction*. Wiley, 2005.
- [26] C. Klingshirn. *Semiconductor optics*. Advanced texts in physics. Springer, Berlin, 2. edition, 2005.
- [27] J. Leuthold. *Halbleiterbauelemente, Vorlesungsskript*. Institut für Photonik und Quantenelektronik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
- [28] E. Riedel and H.-J. Meyer. *Allgemeine und anorganische Chemie*. De Gruyter Studium. W. De Gruyter, Berlin [u.a.], 11. edition, 2013.
- [29] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R.J. Staniewicz. Aging mechanism in li ion cells and calendar life predictions. *Journal of Power Sources*, 97:13–21, 2001.
- [30] R. Yazami and Y.F. Reynier. Mechanism of self-discharge in graphite–lithium anode. *Electrochimica Acta*, 47(8):1217–1223, 2002.

- [31] C. Wang, X.W. Zhang, A.J. Appleby, X. Chen, and F.E. Little. Self-discharge of secondary lithium-ion graphite anodes. *Journal of Power Sources*, 112(1):98–104, 2002.
- [32] M.D. Levi, C. Wang, and D. Aurbach. Self-discharge of graphite electrodes at elevated temperatures studied by CV and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5):A781–A790, 2004.
- [33] E. Markevich, M.D. Levi, and D. Aurbach. New insight into studies of the cycling performance of Li-graphite electrodes a combination of cyclic voltammetry, electrochemical impedance, and differential self-discharge measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4):A778–A786, 2005.
- [34] E. Vorotyntsev, M.A. Vieil and J. Heinze. Charging process in polypyrrole films: effect of ion association. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 450(1):121–141, 1998.
- [35] J.P. Schmidt. *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, volume 25. KIT Scientific Publishing, 2013.
- [36] J.R. Macdonald and E. Barsoukov. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, volume 1. 2005.
- [37] M.E. Orazem and B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2008.
- [38] U. Kiencke and H. Jäkel. *Signale und Systeme*. Oldenbourg Verlag, München, 4. edition, 2008.
- [39] D. Klotz. *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*. KIT Scientific Publishing, 2012.
- [40] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée. A method for improving the robustness of linear kramers-kronig validity tests. *Electrochimica Acta*, 131:20–27, 2014.
- [41] L. Ljung. *System identification: theory for the user*. Prentice-Hall information and system sciences series. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ [u.a.], 2. edition, 1999.
- [42] S.P. Han. A globally convergent method for nonlinear programming. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 22(3):297–309, 1977.
- [43] M.J.D. Powell. *A fast algorithm for nonlinearly constrained optimization calculations*, pages 144–157. Springer, 1978.
- [44] The MathWorks, Inc. 3 Apple Hill Drive, Natick, MA 01760-209. *Optimization Toolbox™ User's Guide Matlab R2014b*, 2014.
- [45] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée. Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1):B36–B41, 2008.
- [46] A. Leonide, Y. Apel, and E. Ivers-Tiffée. *SOFC modeling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*, volume 19. KIT Scientific Publishing, 2009.

- [47] C.R.A. Clauss and H.E.L.G. Schweigart. The reduction of manganese dioxide in leclanché-type dry cells as displayed by derivative discharge functions. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(7):951–959, 1976.
- [48] E.R.V. Schweidler. Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik*, 329:711–770, 1907.
- [49] K.W. Wagner. Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. *Annalen der Physik*, 345(5):817–855, 1913.
- [50] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, and E. Ivers-Tiffée. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(8):875–882, 2002.
- [51] H. Schichlein. *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Number 1 in Werkstoffwissenschaft Elektrotechnik. Mainz, Aachen, 2003.
- [52] O. Föllinger and U. Konigorski. *Regelungstechnik: Einführung in die Methoden und ihre Anwendung; [aktualisierter Lehrbuch-Klassiker]*. VDE Verlag, 2013.
- [53] K.J. Åström and P. Eykhoff. System identification - a survey. *Automatica*, 7(2):123–162, 1971.
- [54] T. Kuwana, R.K. Darlington, and D.W. Leedy. Electrochemical studies using conducting glass indicator electrodes. *Analytical Chemistry*, 36(10):2023–2025, 1964.
- [55] T. Kuwana and W.R. Heineman. Study of electrogenerated reactants using optically transparent electrodes. *Accounts of Chemical Research*, 9(7):241–248, 1976.
- [56] C. Gabrielli, M. Keddarn, and J.-F. Lizee. A temperature perturbation method for electrochemical kinetics investigations. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 148(2):293–297, 1983.
- [57] S. Bourkane, C. Gabrielli, and M. Keddarn. Kinetic study of electrode processes by ac quartz electrogravimetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 256(2):471–475, 1988.
- [58] J.-N. Chazalviel. Experimental techniques for the study of the semiconductor - electrolyte interface. *Electrochimica Acta*, 33(4):461–476, 1988.
- [59] J.-N. Chazalviel. Impedance studies at semiconductor electrodes: classical and more exotic techniques. *Electrochimica Acta*, 35(10):1545–1552, 1990.
- [60] A.V. Rao, J.-N. Chazalviel, and F. Ozanam. Insitu characterization of the n-Si/acetonitrile interface by electromodulated infrared internal-reflection spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 60(2):696–706, 1986.
- [61] F. Ozanam and J.N. Chazalviel. Fourier transform electrochemically modulated infrared spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 45:323–334, 1987.

- [62] R.S. Hutton, M. Kalaji, and L.M. Peter. Frequency resolved transmittance measurements on polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 270(1):429–436, 1989.
- [63] C. Gabrielli, M. Keddad, and H. Takenouti. New trends in the investigation of electrochemical systems by impedance techniques: multi-transfer function analysis. *Electrochimica Acta*, 35(10):1553–1557, 1990.
- [64] C. Gabrielli and B. Tribollet. A transfer function approach for a generalized electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(5):1147–1157, 1994.
- [65] M. Schönleber and E. Ivers-Tiffée. Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications*, 58:15–19, 2015.
- [66] K.S. Cole and R.H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics II. direct current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 10(2):98–105, 1942.
- [67] J. Bisquert and V.S. Vikhrenko. Analysis of the kinetics of ion intercalation. two state model describing the coupling of solid state ion diffusion and ion binding processes. *Electrochimica Acta*, 47(24):3977–3988, 2002.
- [68] R. De Levie. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 10(2):113–130, 1965.
- [69] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 176(1):275–295, 1984.
- [70] J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [71] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, and R.P. Buck. Interpretation of finite-length-warburg-type impedances in supported and unsupported electrochemical cells with kinetically reversible electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(5):1368–1371, 1991.
- [72] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and P.R. Bueno. Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475(2):152–163, 1999.
- [73] M.D. Levi, Z. Lu, and D. Aurbach. Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion  $V_2O_5$  electrodes. *Solid State Ionics*, 143(3):309–318, 2001.
- [74] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, and K. Watanabe. Electrochemical impedance and complex capacitance to interpret electrochemical capacitor. *Electrochemistry*, 75(8):649–655, 2007.

- [75] J. Euler and W. Nonnenmacher. Stromverteilung in porösen Elektroden. *Electrochimica Acta*, 2(4):268–286, 1960.
- [76] M.D. Levi and D. Aurbach. Frumkin intercalation isotherm - a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochimica Acta*, 45(1):167–185, 1999.
- [77] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B.Y. Liaw. Incremental capacity analysis and close-to-equilibrium ocv measurements to quantify capacity fade in commercial rechargeable lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(10):A454–A457, 2006.
- [78] M.R. Pyrttek. *Optimierung der optischen Komponenten für ein neues Messverfahren zur Charakterisierung von Smart Windows*. Studienarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [79] M. Waldvogel. *Optische Untersuchung der Formierungsprozesse in Lithium-Ionen Batterien während der ersten Zyklen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [80] S.F. Lux, I.T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, and R. Kostecki. The mechanism of HF formation in LiPF<sub>6</sub> based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 14(1):47–50, 2012.
- [81] L.-S. Unger. *Erstellung eines elektrochemischen Modells für elektrochrome Fenster mit Hilfe von Referenzelektroden- und Impedanzmessungen*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [82] 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):A128–A136, 2011.
- [83] P. Berg. *Charakterisierung der elektrooptischen Dynamik von Graphit-Anoden*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [84] 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 nano-tomography. *Journal of Power Sources*, 269:912–919, 2014.
- [85] T. Leichtweiss. *Entwicklung und Charakterisierung von Übergangsmetalloxiden zur Anwendung als Ionenspeicherschicht in elektrochromen Dünnschichtsystemen*. Universitätsbibliothek Giessen, 2010.
- [86] C.G. Granqvist. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99:1–13, 2012.
- [87] K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, and S. Toshima. Prussian-blue-modified electrodes: An application for a stable electrochromic display device. *Journal of Applied Physics*, 53(1):804–805, 1982.

- [88] D.M. DeLongchamp and P.T. Hammond. High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled prussian blue/polymer nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 14(3):224–232, 2004.
- [89] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, and M.A. Vorotyntsev. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 45(15):2403–2421, 2000.
- [90] G. Inzelt. Rise and rise of conducting polymers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7-8):1711–1718, 2011.
- [91] T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura. Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 161(2):419–423, 1984.
- [92] M.-A. De Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, and A.M. Rocco. An electrochromic device combining polypyrrole and  $\text{WO}_3$  II: solid-state device with polymeric electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 435(1):217–224, 1997.
- [93] C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, and A.G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098, 1977.
- [94] W.L. Tonar, H.J. Byker, K.E. Siegrist, J.S. Anderson, and K.L. Ash. Electrochromic layer and devices comprising same, 1999. US Patent 5,928,572.
- [95] K.L. Baumann, T.F. Guarr, and D.A. Theiste. Electrochromic materials with enhanced ultraviolet stability, 2001. US Patent 6,195,192.
- [96] M. Higuchi, Y. Akasaka, T. Ikeda, A. Hayashi, and D.G. Kurth. Electrochromic solid-state devices using organic-metallic hybrid polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19(1):74–78, 2009.
- [97] M. Higuchi. Electrochromic organic–metallic hybrid polymers: fundamentals and device applications. *Polymer Journal*, 41(7):511–520, 2009.
- [98] Y. Matsuo, M. Higuchi, Y. Negishi, M. Yoshizawa, T. Uemura, H. Takaya, T. Ueno, M. Takeuchi, and S. Yoshimoto. Metal-molecular assembly for functional materials. Springer, 2013.
- [99] Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Möhwald, and D.G. Kurth. Inducing spin crossover in metallo-supramolecular polyelectrolytes through an amphiphilic phase transition. *Journal of the American Chemical Society*, 127(9):3110–3114, 2005.
- [100] G. Schwarz, I. Haßlauer, and D.K. Kurth. From terpyridine-based assemblies to metallo-supramolecular polyelectrolytes (MEPEs). *Advances in Colloid and Interface Science*, 207:107–120, 2014.
- [101] M.A. Vorotyntsev and S.V. Vasilyeva. Metallocene-containing conjugated polymers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 139(1):97–149, 2008.

- [102] F.S. Han, M. Higuchi, and D.G. Kurth. Synthesis of  $\pi$ -conjugated, pyridine ring functionalized bis-terpyridines with efficient green, blue, and purple emission. *Tetrahedron*, 64(38):9108–9116, 2008.
- [103] M. Schott, H. Lorrmann, W. Szczerba, M. Beck, and D.G. Kurth. State-of-the-art electrochromic materials based on metallo-supramolecular polymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126:68–73, 2014.
- [104] F.S. Han, M. Higuchi, and D.G. Kurth. Metallo-supramolecular polyelectrolytes self-assembled from various pyridine ring-substituted bisterpyridines and metal ions: photophysical, electrochemical, and electrochromic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 130(6):2073–2081, 2008.
- [105] J. Zhang, C.-Y. Hsu, and M. Higuchi. Anion effects to electrochromic properties of Ru-based metallo-supramolecular polymers. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 27(3):297–300, 2014.
- [106] T. Amemiya, K. Hashimoto, and A. Fujishima. Color impedance spectroscopy of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 377(1):143–148, 1994.
- [107] C. Gabrielli, M. Keddad, H. Perrot, and R. Torresi. Lithium insertion in  $\text{WO}_3$  studied by simultaneous measurements of impedance, electrogravimetric and electro-optical transfer functions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 378(1):85–92, 1994.
- [108] J.J. Kim, D.A. Tryk, T. Amemiya, K. Hashimoto, and A. Fujishima. Color impedance and electrochemical impedance studies of  $\text{WO}_3$  thin films: Behavior of thinner films in non-aqueous electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 433(1):9–17, 1997.
- [109] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, and F. Vicente. Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: Electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. Part I: The tool. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19):8430–8437, 2009.
- [110] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, and F. Vicente. Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: Electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. Part II: Prussian blue everitt’s salt process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19):8438–8446, 2009.
- [111] C. Gabrielli, O. Haas, and H. Takenouti. Impedance analysis of electrodes modified with a reversible redox polymer film. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(1):82–90, 1987.
- [112] I. Rubinstein, E. Sabatani, and J. Rishpon. Electrochemical impedance analysis of polyaniline films on electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(12):3078–3083, 1987.
- [113] M.M. Musiani. Characterization of electroactive polymer layers by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Electrochimica Acta*, 35(10):1665–1670, 1990.



- [114] J. Tanguy, J.L. Baudoin, F. Chao, and M. Costa. Study of the redox mechanism of poly-3-methylthiophene by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 37(8):1417–1428, 1992.
- [115] M.F. Mathias and O. Haas. Effect of counterion type on charge transport at redox polymer-modified electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(36):9217–9225, 1993.
- [116] K. Rossberg, G. Paasch, L. Dunsch, and S. Ludwig. The influence of porosity and the nature of the charge storage capacitance on the impedance behaviour of electropolymerized polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1):49–62, 1998.
- [117] J. Bisquert. Analysis of the kinetics of ion intercalation: Ion trapping approach to solid-state relaxation processes. *Electrochimica Acta*, 47(15):2435–2449, 2002.
- [118] M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, and A. Berlin. EIS evidence for charge trapping in n-doped poly-3-(3, 4, 5-trifluorophenyl) thiophene. *Electrochimica Acta*, 49(3):433–444, 2004.
- [119] G. Garcia-Belmonte, P.R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, and J. Bisquert. Relaxation processes in the coloration of amorphous  $\text{WO}_3$  thin films studied by combined impedance and electro-optical measurements. *Journal of Applied Physics*, 96(1):853–859, 2004.
- [120] W.J. Albery, C.M. Elliott, and A.R. Mount. A transmission line model for modified electrodes and thin layer cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 288(1–2):15 – 34, 1990.
- [121] S. Fletcher. An electrical model circuit that reproduces the behaviour of conducting polymer electrodes in electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 337(1):127–145, 1992.
- [122] G. Paasch, K. Micka, and P. Gersdorf. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 38(18):2653–2662, 1993.
- [123] X. Ren and P.G. Pickup. An impedance study of electron transport and electron transfer in composite polypyrrole+ polystyrenesulphonate films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 420(1):251–257, 1997.
- [124] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, M. Yamashita, and E.C. Pereira. Application of a distributed impedance model in the analysis of conducting polymer films. *Electrochemistry Communications*, 2(8):601–605, 2000.
- [125] S. Cosnier and A. Karyakin. *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 2011.
- [126] W.J. Albery and A.R. Mount. Application of a transmission line model to impedance studies on a poly(vinylferrocene)-modified electrode. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(2):327–331, 1993.

- [127] C.P. Andrieux and J.M. Savéant. Electron transfer through redox polymer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111(2):377–381, 1980.
- [128] E. Laviron. A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes: Part I. description and discussion of the model. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 112(1):1–9, 1980.
- [129] M.F. Mathias and O. Haas. An alternating current impedance model including migration and redox-site interactions at polymer-modified electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(7):3174–3182, 1992.
- [130] R.W. Murray. *Molecular design of electrode surfaces*, volume 22. Wiley-Interscience, 1992.
- [131] M.S. Burdis. Properties of sputtered thin films of vanadium–titanium oxide for use in electrochromic windows. *Thin Solid Films*, 311(1):286–298, 1997.
- [132] D. Manka and E. Ivers-Tiffée. Electro-optical measurements of lithium intercalation/deintercalation at graphite anode surfaces. *Electrochimica Acta*, 186:642–653, 2015.
- [133] D. Linden. *Handbook of batteries*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York [u.a.], 3. edition, 2002.
- [134] M. Nič, J. Jirát, and B. Košata. Iupac compendium of chemical terminology, 3 2015.
- [135] D. Claus and J.O. Besenhard. *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 2011.
- [136] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, and P. Novák. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10(10):725–763, 1998.
- [137] M. Machón, S. Reich, C. Thomsen, D. Sánchez-Portal, and P. Ordejón. Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 66(15):155410, 2002.
- [138] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008.
- [139] N. Dumas and A. Hérold. Sur les relations entre la notion de stade et les mecanismes reactionnels dans les composes d’insertion du graphite. *CR Acad. Sci. Ser. C.(Paris)*, 268:373–375, 1969.
- [140] D. Billaud, E. McRae, and A. Hérold. Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III). *Materials Research Bulletin*, 14(7):857–864, 1979.
- [141] J.R. Dahn, A.K. Sleight, H. Shi, J.N. Reimers, Q. Zhong, and B.M. Way. Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochimica Acta*, 38(9):1179–1191, 1993.

- [142] A.H. Whitehead, K. Edström, N. Rao, and J.R. Owen. In situ X-ray diffraction studies of a graphite-based li-ion battery negative electrode. *Journal of Power Sources*, 63(1):41–45, 1996.
- [143] M. Winter, G.H. Wrodnigg, J.O. Besenhard, W. Biberacher, and P. Novák. Dilatometric investigations of graphite electrodes in nonaqueous lithium battery electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(7):2427–2431, 2000.
- [144] N.A.W. Holzwarth, S. Rabii, and L.A. Girifalco. Theoretical study of lithium graphite. i. band structure, density of states, and fermi-surface properties. *Physical Review B*, 18(10):5190, 1978.
- [145] N.-X. Chen and S. Rabii. Theoretical investigation of the optical spectra of  $\text{lic}_6$ . *Physical Review B*, 31:4784–4791, Apr 1985.
- [146] L. Xie and J. Lu. In situ uv–vis diffuse reflectance studies on lithium-intercalated carbons. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 497(1):159–162, 2001.
- [147] P. Maire, A. Evans, H. Kaiser, W. Scheifele, and P. Novák. Colorimetric determination of lithium content in electrodes of lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11):A862–A865, 2008.
- [148] P. Maire, H. Kaiser, W. Scheifele, and P. Novák. Colorimetric determination of lithium-ion mobility in graphite composite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644(2):127–131, 2010.
- [149] S.J. Harris, A. Timmons, D.R. Baker, and C. Monroe. Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes. *Chemical Physics Letters*, 485(4):265–274, 2010.
- [150] A. Jossen and W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen: 36 Tabellen*. Ubooks, Untermeitingen, 2006.
- [151] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, and H. Cohen. A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(12):3809–3820, 1996.
- [152] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.C. Panitz, D. Alliata, R. Kötz, and O. Haas. The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 97:39–46, 2001.
- [153] H. Buqa, A. Würsig, J. Vetter, M.E. Spahr, F. Krumeich, and P. Novák. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 153(2):385–390, 2006.
- [154] S.B. Lee and S.I. Pyun. The effect of electrolyte temperature on the passivity of solid electrolyte interphase formed on a graphite electrode. *Carbon*, 40(13):2333–2339, 2002.
- [155] M.K. Gulbinska. *Lithium-ion Battery Materials and Engineering: Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*. Springer, 2014.

- [156] J. Illig, M. Ender, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée. Modeling graphite anodes with serial and transmission line models. *Journal of Power Sources*, 282:335–347, 2015.
- [157] M.D. Levi and D. Aurbach. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(23):4630–4640, 1997.
- [158] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S.-I. Yuasa, J. Otsuji, and A. Tasaka. Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1):172–178, 1998.
- [159] E. Barsoukov, J.H. Kim, J.H. 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(3-4):249–261, 1999.
- [160] 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):2794–2798, 1999.
- [161] Y-C. Chang and H-J. Sohn. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1):50–58, 2000.
- [162] M. Holzapfel, A. Martinet, F. Alloin, B. Le Gorrec, R. Yazami, and C. Montella. First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 546:41–50, 2003.
- [163] K. Xu. “charge-transfer” process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of  $\text{Li}^+$  in nonaqueous electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(3):A162–A167, 2007.
- [164] F. La Mantia, J. Vetter, and P. Novák. Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 53(12):4109–4121, 2008.
- [165] T. Momma, T. Yokoshima, H. Nara, Y. Gima, and T. Osaka. Distinction of impedance responses of li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells. *Electrochimica Acta*, 131:195–201, 2014.
- [166] 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*, 34:130–133, 2013.
- [167] C. De Boor. *A practical guide to splines*. 1978.
- [168] P. Georén and G. Lindbergh. Characterisation and modelling of the transport properties in lithium battery gel electrolytes: Part I. the binary electrolyte PC/LiClO<sub>4</sub>. *Electrochimica Acta*, 49(21):3497–3505, 2004.

- [169] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, and J.R. Selman. Electrochemical impedance study of li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. graphitized carbon. *Electrochimica Acta*, 47(6):885–890, 2001.
- [170] K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, M. Umeda, I. Uchida, and J.R. Selman. Electrochemical impedance study of li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part II. disordered carbon. *Electrochimica Acta*, 47(6):933–938, 2001.
- [171] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi. Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film. *Langmuir*, 25(21):12766–12770, 2009.



# Abkürzungsverzeichnis

MEPE	Metallo-Supramolecular Polyelectrolyt
3D	Dreidimensional
AP	Arbeitspunkt
CC	Konstantstromphase
CE	Gegenelektrode (engl. Counter Electrode)
CV	Konstantspannungsphase
DGL	Differentialgleichung
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten (engl. Distribution of Relaxation Times)
ECW	elektrochrome Fenster (engl. Electrochromic Windows)
EIS	Elektrochemische Impedanz
ESB	Ersatzschaltbildmodell
FEM	Finite Element Method
FIB	Focused Ion Beam
FLW	Finite-Length Warburg
FRA	Frequency Response Analyzer
FSW	Finite-Space Warburg (eindimensionale Diffusion)
FSW2	Finite-Space Warburg (zweidimensionale Diffusion)
GUI	graphische Benutzeroberfläche (engl. Graphical User Interface)
ICA	Incremental Capacity Analysis
KK	Kramers-Kronig Test
OCV	Leerlaufspannung (engl. Open Circuit Voltage)
OIS	Elektrochemisch-optische Übertragungsfunktion
PEEK	Polyetheretherketon
RC	Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität
RE	Referenzelektrode

REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SNR	Signal-zu-Rausch Verhältnis
SOC	Ladezustand (engl. State Of Charge)
TCO	Transparenter Stromableiter (engl. Transparent Conducting Oxide)
TLM	Kettenleitermodell (engl. Transmission Line Model)
WE	Arbeitselektrode (engl. Working Electrode)



# Symbolverzeichnis

$A$	Elektrodenfläche	$\text{cm}^2$
$\alpha$	Zusammenfassung des Ausdrucks $\sqrt{(\chi_1 + \chi_2)\zeta}$	
$\alpha_a$	Absorptionskoeffizient	
$b$	Größe makroskopische Elektrodenausdehnung	$\text{cm}$
$C$	Kapazität	$\text{F}$
$C_{\text{ICA}}$	differentielle Kapazität (Kennlinie)	$\text{F cm}^{-2}$
$C_{\Delta\text{Int}}$	differentielle Kapazität (im Arbeitspunkt)	$\text{F cm}^{-2}$
$C_{\text{N}}$	Nennkapazität	$\text{A s}$
$E_{\text{G}}$	Energie der Bandlücke	$\text{eV}$
$E_{\text{ph}}$	Energie eines Photons	$\text{eV}$
$\varepsilon$	Porosität	
$f$	Frequenz	$\text{Hz}$
$f_{\text{OCV}}$	elektrochemische Leerlaufkennlinie (Funktion)	$\text{V}$
$f_{\text{k}}$	elektrochemisch-optische Charakteristik (Funktion)	
$f_{\text{k,ICA}}$	differentielle elektrochemisch-optische Charakteristik (Funktion)	$\text{V}^{-1}$
$f_{\text{O,OCV}}$	elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie (Funktion)	
$f_{\text{O,ICA}}$	differentielle elektrochemisch-optische Leerlaufkennlinie (Funktion)	$\text{C}^{-1}$
$G(\omega)$	Systemfunktion	
$I$	Strom	$\text{A}$
$I_{\text{C}}$	Ladestrom	$\text{A}$
$I_{\text{S}}$	Photodiodensignal	$\text{A}$
$I_{\text{SD}}$	Selbstentladestrom	$\text{A}$
$I_{\text{S}\lambda}$	Spektrometersignal	$\text{m}^{-1}$
$J_0$	Stromeinprägung	$\text{A}$
$J_1$	elektrischer Strom im elektronischen Strompfad	$\text{A}$
$J_3(x)$	elektrischer Strom im ionischen Strompfad	$\text{A}$
$\bar{k}$	elektrochemisch-optische Empfindlichkeit	$\text{A/V}$

## Symbolverzeichnis

---

$k_G$	Konstante, die Einflüsse des Strahlengangs zusammenfasst	
$k_P(x)$	Schwächung des optischen Signals einer Aktivmaterialschicht durch überlagerte Aktivmaterialschichten	$m^{-1}$
$k_{SF}$	Konstante, die spektrale Einflüsse des Messaufbaus zusammenfasst	
$L$	Elektroden Dicke	cm
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\lambda_1$	untere Grenze für einen Wellenlängenbereich	m
$\lambda_2$	obere Grenze für einen Wellenlängenbereich	m
$N$	Anzahl	
$n_{RQ}$	Parameter verwendet im RQ Element	
$n_W$	Parameter verwendet im Warburg Element	
$O_{E\lambda}$	optische Eigenschaften der Elektrode	
$\omega$	Kreisfrequenz	$rad\ s^{-1}$
$O_\lambda$	optische Eigenschaften des Aktivmaterials	
$P_1$	Elektronentransport in der Mikrostruktur	
$P_2$	Ionentransport in der Mikrostruktur	
$P_{b-EI}$	Ionentransport im Elektrolytvolumen vor der Elektrode	
$P_{CC}$	Elektronentransport im Stromableiter	
$P_{CR}$	Elektronentransport vom Stromableiter in die Elektrode	
$P_{CT}$	Ladungstransfer	
$P_{FD}$	Festkörperdiffusion	
$P_{SEI}$	Ionentransport durch die SEI	
$\varphi_b$	Modellparameter	
$\phi_{OCV_E}$	Elektrodenpotential im Gleichgewicht (alle Angaben in dieser Arbeit gegenüber Lithium)	V
$\phi_1$	elektrisches Potential im Inneren des Aktivmaterials	V
$\phi_3$	elektrisches Potential in der ionischen Phase	V
$\phi_{e\lambda}$	spektrale Lichtleistung der Lichtquelle	$W\ m^{-1}\ cm^2$
$\phi_E$	Elektrodenpotential	V
$Q$	elektrische Ladung	C
$R$	ohmscher Widerstand	$\Omega$
$R_O$	Reflexion	
$R_O^*$	Reflexionsgrad	
$R_{O\lambda}$	spektrale Reflexion	$m^{-1}$
$R_{O\lambda}^*$	spektraler Reflexionsgrad	$m^{-1}$
$R_{CT}$	Ladungstransportwiderstand	$\omega$
$R_{SD}$	Selbstentladungswiderstand	$\Omega$

$S$	Fehler aus Gütekriterium	
$\sigma_{\text{eff}}$	effektive Leitfähigkeit	
$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit	
$s_{k\lambda}$	Strahlungsübertragung zwischen Elektrodenoberfläche und Sensor	
$s_{\lambda}$	spektrale Sensorempfindlichkeit	$\text{A W}^{-1} \text{m}^2$
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{C}}$	Lade-/Entladedauer (C-Rate)	s
$T_{\text{O}}$	Transmission	
$T_{\text{O}}^*$	Transmissionsgrad	$\text{m}^{-1}$
$T_{\text{O}\lambda}$	spektrale Transmission	$\text{m}^{-1}$
$T_{\text{O}\lambda}^*$	spektraler Transmissionsgrad	$\text{m}^{-1}$
$\tau$	Zeitkonstante	
$\tau_{\text{T}}$	Tortuosität	
$U$	Spannung	V
$U_1$	Überspannung durch Ladungstransport im elektronischen Pfad	V
$U_{12}$	Überspannung durch Ladungstransport im elektronischen und ionischen Pfad	V
$U_2$	Überspannung durch Ladungstransport im ionischen Pfad	V
$U_{\text{C}}$	Überspannung durch Ladung und Entladung	V
$U_{\text{CT},i}$	Überspannung durch einem Ladungstransportprozess	V
$U_{\text{FD}}$	Festkörperdiffusionsüberspannung	V
$U_{\text{P}}$	Überspannung durch Phasenumwandlungen	V
$U_{\text{PCT}}$	Ladungstransferüberspannung	V
$U_{\text{SEI}}$	Spannung über SEI	V
$U_{\zeta}$	Spannung über dem Aktivmaterial	V
$U_{\zeta 1}$	Spannung über dem Aktivmaterialinnerem und der Aktivmaterialoberfläche	V
$U_{\zeta 2}$	Spannung über der Aktivmaterial/Elektrolyt Grenzfläche	V
$x$	Entfernung vom Stromableiter	cm
$\chi_1$	Impedanzbelag elektronischen Strompfad	$\Omega \text{cm}^{-1}$
$\chi_2$	Impedanzbelag ionischer Strompfad	$\Omega \text{cm}^{-1}$
$X_1$	Impedanz elektronischer Pfad	$\Omega$
$X_2$	Impedanz ionischer Pfad	$\Omega$
$Y_{\text{a}}(\omega)$	Ausgangssignal	
$Y_{\text{e}}(\omega)$	Eingangssignal	
$Z$	Impedanz	$\Omega$

## Symbolverzeichnis

---

$\zeta$	Leitwertbelag Aktivmaterial	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\zeta_1$	Impedanz im Aktivmaterialinneren	$\Omega \text{ cm}^{-1}$
$\zeta_2$	Impedanz der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt	$\Omega \text{ cm}^{-1}$
$Z_{\text{EIS}}$	elektrochemische Impedanz	$\Omega$
$Z_{\text{EIS,TLM}}$	Impedanz eines Kettenleitermodells	$\Omega$
$Z_{\text{M}}$	Impedanzfunktion Modell	$\Omega$
$Z_{\text{OIS}(I)}$	elektrochemisch-optische Impedanz, Stromanregung	
$Z_{\text{OIS}(U)}$	elektrochemisch-optische Impedanz, Spannungsanregung	$\Omega$
$Z_{\text{P}}$	Aktivmaterialimpedanz	$\Omega$
$Z_{\text{RC}}$	Impedanz einer Kette von RC Elementen	$\Omega$
$Z_{\text{VD}}$	Spannungsteiler	





## **Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /**

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

---

Die Bände sind im Verlagshaus Mainz (Aachen) erschienen.

---

- 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 Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub>.** 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

---

Die Bände sind unter [www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu) als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

---

- 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 H<sub>2</sub> 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 Reformat 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

---

Die Bände sind unter [www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu) als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

---

- 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



# IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –  
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK  
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 29

Die Leistungsfähigkeit von elektrochemischen Systemen, wie Lithium-Ionen-Batterien und elektrochromen Fenstern, muss weiter optimiert werden, sofern diese Systeme für die Anwendung im Automobil weiter an Attraktivität gewinnen sollen. Zur gezielten Optimierung müssen die Ladungstransportprozesse der elektrochemischen Elektroden modelliert werden. Die Modellentwicklung, mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, wirft allerdings häufig Mehrdeutigkeiten auf.

In dieser Arbeit wird daher mit der elektrochemisch-optischen Impedanzspektroskopie eine neue Methode zur Modellentwicklung eingeführt. Diese berücksichtigt außer elektrischen Impedanzmessungen auch dynamische Reflexions- und Transmissionsmessungen an der Elektrodenoberfläche. Durch Kopplung der optischen Messungen mit einem elektrochemisch-optischen Modell wird eine eingehende Modellvalidierung möglich. Mit der neuen Methode wurde eine kommerziell erhältliche Graphitanode sowie eine Redox-Polymerelektrode charakterisiert und modelliert. Für beide elektrochemischen Elektroden konnten detaillierte physikalische Modelle validiert werden.

ISSN 2365-8029  
ISBN 978-3-7315-0547-1

ISBN 978-3-7315-0547-1



9 783731 505471 >