

PHILIPP BRAUN

Elektrische Charakterisierung und
Modellierung von Festkörperbatterien



Philipp Braun

**Elektrische Charakterisierung und
Modellierung von Festkörperbatterien**

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

Band 37

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

Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien

von
Philipp Braun

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

Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien

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

von Philipp Braun M.Sc., geboren in Gengenbach

Tag der mündlichen Prüfung: 29. März 2019
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Janek

Impressum



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

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

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



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



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

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0929-5

DOI 10.5445/KSP/1000093878

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich in den letzten viereinhalb Jahren bei der Erstellung dieser Dissertationsschrift in unterschiedlichster Form unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée dafür bedanken mir die Möglichkeit gegeben zu haben meine Dissertation am IAM-WET anfertigen zu können. Die vielen konstruktiven Diskussionen und eine exzellente Laborausstattung ermöglichten es mir ein fundiertes Fachwissen am IAM-WET aufzubauen. Aber noch deutlich wichtiger – der offene Umgang am IAM-WET und die vielen „fachfremden“ Erlebnisse und Eindrücke ermöglichten es mir meinen Horizont enorm zu erweitern und mich als Persönlichkeit weiterzuentwickeln. Vielen Dank für Ihr Vertrauen und Ihre Anstrengungen mich stets zu fordern und zu fördern!

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Jürgen Janek, der ohne zu zögern bereit war das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen: Viele Ihrer Vorträge und die professionelle Zusammenarbeit mit Ihrer Arbeitsgruppe dienten an etlichen Stellen dieser Arbeit als Impuls für die Entstehung und Weiterentwicklung von Ideen und Lösungen.

Die Kooperation mit Herrn Prof. Jürgen Janek und weitere Kooperationen, sowie die Finanzierung meiner Forschungstätigkeit am IAM-WET waren nur möglich durch die Förderung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (Projekt FELIZIA, Förderkennzeichen: 03XP0026G), wofür ich sehr dankbar bin.

Bei meinem Arbeitsgruppenleiter André Weber möchte ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen bedanken. Den beiden Arbeitsgruppenleitern Wolfgang Meneskou und Stefan Wagner möchte ich meinen tiefen Dank dafür aussprechen, dass sie es geschafft haben, mich als jungen Studenten für Elektronen und Ionen in elektrischen Bauelementen zu begeistern: Durch die Hiwitätigkeit bei euch habe ich das IAM-WET kennengelernt und die Faszination für elektrische Speicher und Wandler entdeckt!

Ein herzlichster Dank gilt all meinen Promotionskollegen und insbesondere den Kollegen der Lithium-Ionen Gruppe am IAM-WET, die mich sowohl fachlich als auch persönlich und menschlich jederzeit unterstützt haben. Insbesondere meinen beiden langjährigen Bürokollegen Christian Uhlmann und Michael Weiss war keine Diskussion zu hitzig und kein Spaß zu albern: Vielen Dank ihr zwei für die offene, ehrliche und ernsthafte Art bei der Diskussion fachlicher und persönlicher Fragestellungen und vielen Dank für die vielen Lacher im Büro und auf Dienstreisen!

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Technikerteam sowie dem Sekretariat am IAM-WET. Andrea und Marika Schäfer konnten mir bei jedem noch so unverständlichen Verwaltungsformular immer weiterhelfen und Stefan Ziegler war immer bereit auch komplizierteste Bauteile und Messapparaturen zu fertigen, was eine enorme Hilfe bei der Umsetzung meiner Ideen zur Charakterisierung von Festkörperbatterien war. Mit der Unterstützung von Torsten Johannsen und Christian Gabi war es möglich jedes noch so unerklärliche Kommunikationsproblem zwischen Messgerät und Messrechner zu lösen und dank Sarah van den Hazel weiß ich heute auch wie man eine Festelektrolytkeramik herstellt: Vielen Dank für eure Unterstützung!

Nicht zu vergessen ist der herausragende Einsatz der Hiwis und Studis, welche ich im Laufe meiner Promotionszeit am IAM-WET betreuen durfte: Lieber Christopher, lieber Mario, lieber Daniel, lieber Florian und lieber Brian: Vielen herzlichen Dank für euren unermüdlichen Einsatz und die Unterstützung bei der Probencharakterisierung, Messstandsautomatisierung und Modellierung von Festkörperbatterien!

Maßgeblicher Grundstein für den Erfolg dieser Arbeit ist die offene, kreative, kritische und lebensbejahende Einstellung und Erziehung meiner Eltern und meines Bruders. Liebe Mama, lieber Papa, lieber Julius: eure offene und reflektierte Art und euer unermüdlicher Einsatz mich zu allen möglichen Konzerten, Hornlehrern etc. zu chauffieren haben mich zu einer selbstbewussten, reflektierten, starken Persönlichkeit werden lassen, was grundlegend für den Erfolg dieser Arbeit ist. Danke!

Der größte Dank gilt meiner geliebten Frau. Liebe Tanith: Ich danke dir von ganzem Herzen, dass du mich die letzten viereinhalb Jahre immer in meiner Arbeit unterstützt, bekräftigt und Verständnis für viele Wochenendschichten aufgebracht hast. Ohne deine einzigartige Unterstützung und einfühlsame Art mich zu bestärken in den Phasen in denen ich keine Lust auf Festkörperbatterien hatte bin ich dir unendlich dankbar. Ich freue mich darauf zukünftige Herausforderungen mit so einer tollen Frau gemeinsam zu bewältigen!

Vielen Dank!

Philipp Braun

Karlsruhe, im April 2019

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Funktionsweise einer sekundären Batterie	5
2.1.1. Die Lithium-Ionen Batterie	6
2.1.2. Grundlegende Begrifflichkeiten	10
2.2. Die Lithium-Ionen Festkörperbatterie	15
2.2.1. Unterschiede Flüssig- und Festelektrolyt Lithium-Ionen Batterie	15
2.2.2. Aufbau einer Festkörperbatterie	17
2.2.3. Festelektrolyte	19
2.2.4. Stand der Technik	25
2.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	30
2.3.1. Messprinzip und Systemanforderungen	30
2.3.2. Messdatenqualität: Linearer-Kramers-Kronig Test	32
2.3.3. Datenanalyse: Verteilung der Relaxationszeiten	33
2.3.4. Datenanpassung: Complex Nonlinear Least Square Fit	35
2.3.5. Ersatzschaltbildelemente	36
2.4. Modellierung von Batterien	41
2.4.1. Verhaltensmodelle	42
2.4.2. Physikalische Modelle	43
2.4.3. Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle	43
2.4.4. Stand der Technik: Modellierung von Festkörperbatterien	44
3. Experimentelle Untersuchungen	47
3.1. Festelektrolyte	47
3.1.1. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$	47
3.1.2. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	50
3.2. Dünnschichtbatterie	51
3.3. Messequipment	53
3.3.1. Impedanzmessgeräte	53
3.3.2. Experimentalzellgehäuse	61
3.3.3. Klimakammer	62

4. Grenzflächen- und Transportparameter	63
4.1. Prozessidentifikation	63
4.1.1. Festelektrolyte	63
4.1.2. Dünnschichtbatterie	72
4.2. Ionische Leitfähigkeit von Festelektrolyten	79
4.3. Grenzflächenwiderstände	84
4.4. Diffusionskoeffizienten	89
5. Modellierung von Festkörperbatterien	93
5.1. Allgemeiner Modellierungsansatz	94
5.2. Modellierung von Dünnschichtbatterien	97
5.2.1. Impedanzmodell Dünnschichtbatterie	97
5.2.2. Modellierung der Entladekennlinien	99
5.2.3. Modellierung der Energie- und Leistungsdichte	101
5.2.4. Diskussion	102
5.3. Modellierung von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden	104
5.3.1. Impedanzmodell	104
5.3.2. Kettenleitermodellierung von Kompositelektroden	106
5.3.3. Modellparametrierung	112
5.3.4. Modellierung der Impedanz	115
5.3.5. Modellierung der Überspannung	118
5.3.6. Modellierung der Entladekennlinie	120
5.3.7. Modellierung der Energie- und Leistungsdichte	121
5.3.8. Diskussion	123
6. Modellbasierte Optimierung von Festkörperbatterien	127
6.1. Von der Laborzelle zur technischen Anwendung	127
6.2. Optimierung der Leistungsdichte	132
6.2.1. Ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten	132
6.2.2. Ladungstransferwiderstand an der Elektrodengrenzfläche	135
6.2.3. Lithium Diffusionskoeffizient im Elektrodenaktivmaterial	138
6.2.4. Partikelgröße des Aktivmaterials	140
6.2.5. Zusammenfassung	141
6.3. Optimierung der Energiedichte	143
6.3.1. Dicke der Kompositelektroden	143
6.3.2. Änderung der Elektrodenmaterialien	147
6.4. Diskussion	155
7. Zusammenfassung	157

A. Anhang	163
A.1. Dünnschichtbatterie	163
A.2. Mikrostruktur Kompositelektroden	165
A.3. Anwendungsbeispiel des Modells	166
A.4. Simulationsparameter	168
A.5. Betreute Studentische Arbeiten	177
A.6. Veröffentlichungen	178
A.7. Probenliste	181
A.8. Abkürzungen und Symbole	183
Literaturverzeichnis	187

1. Motivation und Zielsetzung

Nach der Entwicklung der ersten wiederaufladbaren Batterie durch Wilhelm Josef Sinsteden und Gaston Planté im Jahr 1854 [Jos06] entwickelte sich über hundert Jahre später, mit Hilfe der Blei-Säure-Batterie (Pb-Batterie) der erste große Massenmarkt für wiederaufladbare Batterien in den 1970er Jahren. Pb-Batterien werden seither als Starterbatterien in Kraftfahrzeugen und als stationärer Energiespeicher industriell eingesetzt. Die Nachfrage nach wiederaufladbaren Batterien steigt seit der Einführung des Massenprodukts Pb-Batterie kontinuierlich und wird für das Jahr 2025 mit bis zu 1 TWh prognostiziert [Thi17]. Bis heute ist der Marktanteil von Pb-Batterien am gesamten Batteriemarkt dominierend, da sie, trotz der recht hohen Masse, sehr kostengünstig und langlebig produziert werden können. Erst die Markteinführung der Nickel-Metallhydrid (NiMH) und Lithium-Ionen (Li-Ion) Batterie um das Jahr 1990 ermöglichte den Einsatz von wiederaufladbaren Batterien in kompakten Konsumanwendungen. Der entscheidende Fortschritt dieser beiden Technologien gegenüber der Pb-Batterie, ist ihre hohe Energiedichte. Dadurch konnten erstmals kleinere Batterien mit hoher Akkulaufzeit realisiert werden. Dies ermöglichte den wirtschaftlichen Einsatz von Batterien in Smartphones, Notebooks und Akkuschaubern, welche aus unserem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Letztendlich konnte sich die Lithium-Ionen Batterie gegen die NiMH-Batterie durchsetzen, da die praktische Energiedichte der Lithium-Ionen Batterie seit 1991 um den Faktor vier auf über 260 Whkg^{-1} (2016) gesteigert werden konnte [Jan16] (siehe Abbildung 1.1). Diese rasante Weiterentwicklung [Blo17] ermöglicht heute, dass, über die mobilen Konsumapplikationen hinaus, Kraftfahrzeuge, Power tools wie z.B. Kettensägen und dezentrale Heimspeicherlösungen für Smartgrid Anwendungen mit Lithium-Ionen Batterien elektrisch betrieben werden können. Die Lithium-Ionen Technologie hat es also geschafft ein breites Feld an Einsatzmöglichkeiten zu erobern, welche unterschiedlichste Anforderungen an den Energiespeicher „Lithium-Ionen Batterie“ stellen. Um diesen unterschiedlichsten Anforderungen auch zukünftig gerecht zu werden, müssen Lithium-Ionen Batterien heutzutage in puncto Kosten, Sicherheit, Lebensdauer und Energie- bzw. Leistungsdichte auf ihre speziellen Anwendungen hin optimiert werden.

Ziel der Hersteller von Lithium-Ionen basierten Anwendungen ist es, der Leistungsfähigkeit der „klassischen“ Anwendungen (z.B. Verbrennungsmotor- oder kabelbasierte Anwendungen) in nichts nachzustehen und dabei eine hohe Mobilität bei gleichzeitiger Reduktion der Emissionen ihres Produkts zu erreichen. Dieses Ziel kann bis heute noch nicht in allen Branchen erreicht werden. So ist es z.B. den Automobilherstellern noch nicht möglich ein Elektrofahrzeug anzubieten, welches in puncto Reichweite und Preis mit einem vergleichbaren Dieselfahrzeug konkurrieren kann. Damit Batterie-betriebene Elektro-, Hybrid- und

Brennstoffzellenfahrzeuge¹ in puncto Reichweite und Beschleunigung einem Verbrenner in nichts nachstehen, müssen zukünftige Batterien höhere Energie- und Leistungsdichten als moderne Flüssigelektrolytbatterien bereitstellen können (siehe graue Pfeile Abbildung 1.1).

Um genau diese Lücke zu schließen wird aktuell an „neuartigen“ Batterietechnologien geforscht mit dem Ziel kostengünstige, sichere und leistungsstarke Batterien zu entwickeln, die große Reichweiten bzw. lange Akkulaufzeiten bei hoher Leistungsanforderung versprechen. Ein verheißungsvoller Kandidat, der diese Anforderungen erfüllen soll, ist die Lithium-Ionen Festkörperbatterie (engl. Lithium-Ion All-Solid-State Battery). Experten erhoffen sich durch den Austausch des aktuell verwendeten Flüssigelektrolyten mit einem Lithium-Ionen leitenden Festelektrolyten sowohl Sicherheit, als auch Energie- und Leistungsdichte zukünftiger Batterien signifikant steigern zu können [Jan16]. Diese Verbesserungen beruhen auf der hohen chemischen Stabilität, den ausgezeichneten Leitfähigkeitseigenschaften (Überföhrungszahl von 1) und der Tatsache, dass die mechanischen Eigenschaften eines Festelektrolyten völlig neue Möglichkeiten bei der Gestaltung des Batteriedesigns eröffnen. Angespornt durch die vorteilhaften Festelektrolyteigenschaften herrscht zurzeit sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie ein sehr großes Interesse an der Entwicklung konkurrenzfähiger Festkörperbatterien.

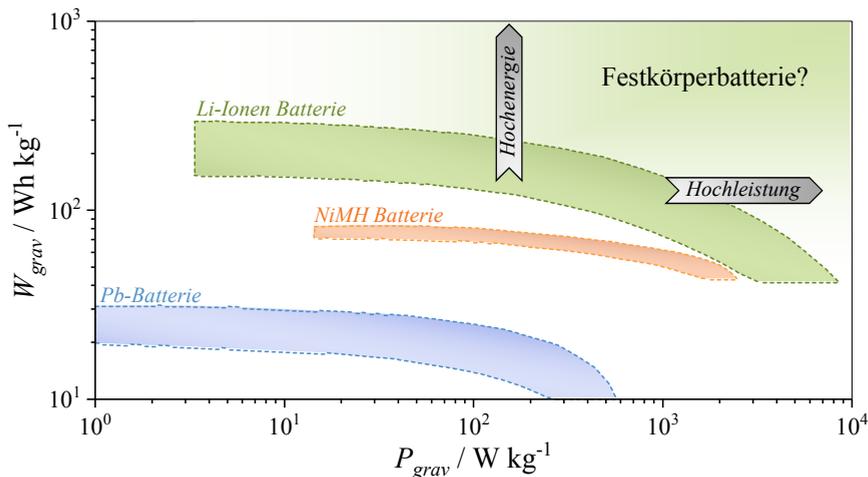


Abbildung 1.1: Auftragung der gravimetrischen Energie- über der Leistungsdichte unterschiedlicher Batterien im sogenannten Ragone-Diagramm (siehe Kapiel 2.1.2). Die blaue Fläche repräsentiert die Blei-Säure Batterie (Pb-Batterie), die orangene Fläche die Nickel-Metallhydrid Batterie (NiMH Batterie), die grüne Fläche die konventionelle Lithium-Ionen Batterie mit flüssigem Elektrolyten und die grün schraffierte Fläche markiert den Zielbereich für zukünftige Lithium-Ionen Festkörperbatterien. Die Daten dieser Flächen sind motiviert durch [Van06], [Jos06] und [Jan16].

¹ Auch Brennstoffzellenfahrzeuge benötigen eine Batterie um Leistungsspitzen beim Beschleunigen oder rekuperativen Bremsen abzufangen, welche die maximale Brennstoffzellenleistung übersteigen.

In diesem hochdynamischen Forschungsumfeld werden aktuell drei Hauptklassen von Festelektrolyten untersucht: Oxide, Sulfide und Polymere. Diese drei Festelektrolyttypen besitzen unterschiedlichste Eigenschaften hinsichtlich der Prozessierbarkeit, Leitfähigkeit und Stabilität. Bedingt durch diese Unterschiede sind eine Vielzahl verschiedener Batteriedesigns für die einzelnen Festelektrolyte vorstellbar. Da sich heute noch keine Kombination aus Festelektrolyt und Elektrodenmaterial durchgesetzt hat, wird zurzeit eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten diskutiert und erforscht.

Ob allerdings sämtliche dieser unterschiedlichen Materialkombinationsmöglichkeiten und Batteriedesigns tatsächlich die an eine Lithium-Ionen Festkörperbatterie gestellten Hoffnungen erfüllen können - d.h. kostengünstiger, sicherer und leistungsstärker als eine konventionelle Lithium-Ionen Batterie zu sein - kann heute noch nicht beantwortet werden, da Festkörperbatterien, im Gegensatz zu Flüssigelektrolytbatterien, noch keinen kommerziell optimierten Entwicklungsgrad erreicht haben. Es gilt also die Fragen zu beantworten, (i) ob die erhoffte Verbesserung der Energie- und Leistungsdichte mit zukünftigen Festkörperbatterien realistisch erreicht werden kann und (ii) wie das Design einer konkurrenzfähigen Lithium-Ionen Festkörperbatterie aussehen muss um diese Ziele zu erreichen.

Zielsetzung

Motiviert durch die beiden oben genannten Fragestellungen ergibt sich die Zielsetzung dieser Arbeit: Es soll ein physikalisch motiviertes Modell für Lithium-Ionen Festkörperbatterien entwickelt werden, welches eine realistische Bewertung hinsichtlich der *Energie- und Leistungsdichte* von Festkörperbatterien ermöglicht. Um mit dem Modell physikalisch sinnvolle Aussagen sowohl für Dünnschichtbatterien als auch Festkörperbatterien mit Kompositelektroden treffen zu können muss es in der Lage sein:

- Die Batteriegeometrie, d.h. Zellfläche und Schichtdicken des Festelektrolytseparators sowie der Elektroden, korrekt zu beschreiben.
- Mikrostruktureigenschaften von Kompositelektroden, also Partikelgrößen, Volumenanteile und Tortuositäten aller Materialphasen, zu berücksichtigen.
- Elektrochemische Eigenschaften, wie Ladungstransfer- und Festkörperdiffusionsverluste physikalisch motiviert abzubilden.

Essentiell für die Aufstellung eines geeigneten Modells, ist die Entwicklung eines detaillierten Verständnisses der Funktionsweise einer Lithium-Ionen Festkörperbatterie, was durch die elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Modellsysteme, wie Festelektrolyte und Dünnschichtbatterien erreicht werden soll. Darüber hinaus soll mit Hilfe der elektrochemischen Charakterisierung eine Methodik entwickelt werden, welche geeignet ist, die für das Modell benötigten Parameter zu bestimmen.

Letztendlich soll das Modell ein Werkzeug zur modellbasierten Batterieentwicklung sein, welches (i) in der Lage ist die verheißungsvollsten Materialkombinationen und Batteriedesigns zu bestimmen, (ii) kritische Festkörper-Batteriedesign-Parameter aufzuzeigen und (iii) die maximal erwartbaren Steigerungsraten der Festkörperbatterie-Technologie gegenüber der konventionellen Lithium-Ionen Technologie zu präzisieren.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel führt die grundlegenden Begriffe rund um das Thema wiederaufladbare Batterien ein, um die Basis für das Verständnis von Aufbau, Funktion und Betrieb der Lithium-Ionen Festkörperbatterie zu schaffen. Dazu werden zunächst, basierend auf [Jos06] und [Bat18], die Funktionsweise und die wichtigsten Kenngrößen einer wiederaufladbaren Batterie allgemein erklärt. Mit diesem Grundwissen ausgestattet, wird dann die Lithium-Ionen Festkörperbatterie eingeführt, die wichtigsten Unterschiede zur konventionellen Lithium-Ionen Technologie erklärt und der Stand der Technik aktueller Lithium-Ionen Festkörperbatterien umrissen. Abschließend werden die Charakterisierungsmethode „elektrochemische Impedanzspektroskopie“ (EIS) [Mac87] [Ora08] und verschiedene Modellierungsansätze zur Beschreibung von Lithium-Ionen Festkörperbatterien eingeführt, auf denen der in dieser Arbeit entstandene Modellierungsansatz aufbaut.

2.1. Funktionsweise einer sekundären Batterie

Eine sekundäre Batterie ist ein elektrochemischer Speicher, der aus einer oder mehreren Zellen besteht, welche reversibel elektrische in chemische Energie wandeln können (wiederaufladbare Batterie). Sekundärbatterien sind nicht zu verwechseln mit Primärbatterien, die lediglich irreversibel chemische in elektrische Energie wandeln können (Einwegbatterie). Die Kurzform „Batterie“ wird heute umgangssprachlich sowohl für Primärbatterien als auch für Sekundärbatterien verwendet und beschreibt dabei Systeme mit einer einzelnen oder mehreren Zellen. In dieser Arbeit wird der Begriff Batterie ausschließlich für Sekundärbatterien und -zellen verwendet.

Eine Zelle (auch galvanische Zelle genannt) besteht im einfachsten Fall aus einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem Ionen-leitenden Elektrolyten, welcher die beiden Elektroden räumlich voneinander trennt.

Werden beide Elektroden über einen Verbraucher elektronisch miteinander verbunden, wird die Zelle entladen, d.h. es wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt (siehe Abbildung 2.1a). Dabei wird an der negativen Elektrode (Anode) das Elektrodenaktivmaterial unter Abgabe von Elektronen oxidiert, die Elektronen fließen dann über den äußeren Stromkreis (Verbraucher) zur positiven Elektrode (Kathode) und werden dort durch Reduktion aufgenommen. Der Stromkreis wird im Inneren der Batterie über den ionisch-leitfähigen

Elektrolyten (elektronisch isolierend) verbunden, was den Erhalt der Ladungsneutralität gewährleistet. Diese chemischen Reaktionen werden als Redoxreaktionen bezeichnet, da für den Elektronentransport von Anode zu Kathode Spezies sowohl reduziert, als auch oxidiert werden müssen. Diese Redoxreaktionen laufen in einer sekundären Batterie reversibel ab, sodass eine Sekundärzelle sowohl ge- als auch entladen werden kann.

Unabhängig von der Stromrichtung wird bei Batterien die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode, als Kathode bezeichnet (siehe Abbildung 2.1). Diese Konvention ist in der Literatur weit verbreitet und sorgt dafür, dass es zu keinen Verwechslungen abhängig von der Stromrichtung kommt.

2.1.1. Die Lithium-Ionen Batterie

Die Lithium-Ionen Batterie ist eine sekundäre Batterie, welche reversibel Lithium-Ionen zwischen Anode und Kathode austauscht. Das Element Lithium ist durch seine geringe gravimetrische Dichte von $0,53 \text{ g/cm}^3$ bei gleichzeitig hoher Kapazitätsdichte von 3860 mAh/g und dem extrem niedrigen Standardpotential von $-3,05 \text{ V}$ gegen Wasserstoff ideal geeignet sehr viel Energie auf geringem Raum bzw. in geringer Masse zu speichern (vgl. Abbildung 1.1). Diese vorteilhaften Eigenschaften des Elements Lithium sind verantwortlich für den durchschlagenden Erfolg heutiger Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyt und sind der Grund weswegen Lithium auch in Festkörperbatterien eingesetzt wird. Bevor in Kapitel 2.2 die Lithium-Ionen Festkörperbatterie eingeführt wird, soll in diesem Kapitel der Aufbau, die Funktionsweise und sämtliche Batterie-spezifischen Begrifflichkeiten anhand einer konventionellen Lithium-Ionen Batterie mit Flüssigelektrolyt erklärt werden.

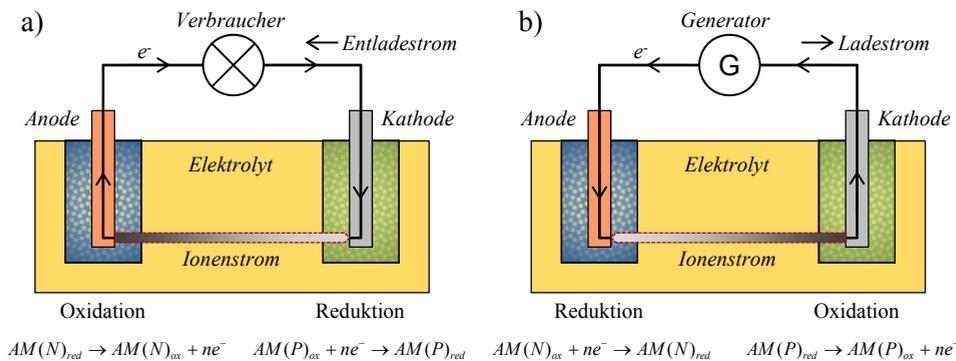


Abbildung 2.1: Schema einer elektrochemischen Zelle für a) den Entlade- bzw. b) den Ladefall. Die Schemazeichnung wurde in adaptierter Form aus [Jos06] übernommen.

Aufbau einer Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterie

Konventionelle Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien besitzen poröse Elektroden bestehend aus Aktivmaterial und Leitruß, einem dünnen Separator und Stromableitern (siehe Abbildung 2.2). Um einen ionisch leitenden Kontakt zwischen Anode und Kathode herzustellen, werden die porösen Elektroden und der Separator mit einem flüssigen Elektrolyten getränkt. Den Separator kann man sich als Elektrolyt-getränkten Schwamm vorstellen, der als Abstandshalter zwischen Anode und Kathode eingesetzt wird, um einen internen Kontakt beider Elektroden zu verhindern. Leitruß und Elektrolyt-gefüllte Poren sorgen für einen guten Elektronen- und Ionentransport vom Stromableiter bzw. Separator hin zur Reaktionsgrenzfläche. Die volumetrische Zusammensetzung kommerzieller Elektroden setzt sich aus ca. 60-70Vol.-% Aktivmaterial, ca. 5-10Vol.-% Leitruß und ca. 20-30Vol.-% Poren zusammen [Alm19][End14a]. Die Gesamtdicke eines Zellstapels bewegt sich zwischen ca. 100 μm bis 200 μm [Wei18]. Durch die Elektrolyt-getränkten Elektroden wird die Grenzfläche zwischen Flüssigelektrolyt und Elektrodenaktivmaterial maximiert und gleichzeitig gewährleistet, dass sowohl Elektronen als auch Lithium-Ionen durch die 3D-vernetzte Mikrostruktur zur Reaktionsgrenzfläche transportiert werden können.

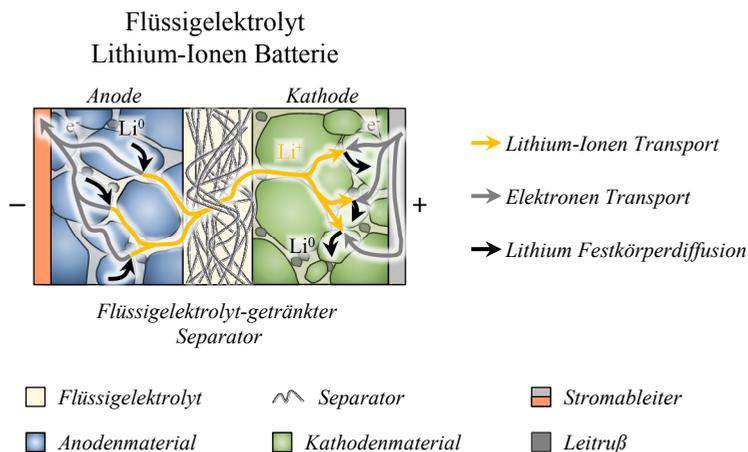
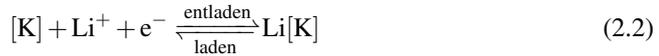
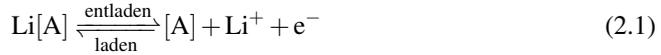


Abbildung 2.2: Schematische Zeichnung einer Lithium-Ionen Batterie mit flüssigem Elektrolyten, aufgebaut aus porösen, Elektrolyt-getränkten Elektroden, einem Elektrolyt-getränkten Separator und Stromableitern. Die Pfeile repräsentieren den Weg der Lithium-Ionen (gelb), Elektronen (dunkelgrau) und Lithium im Aktivmaterial (schwarz) während eines Entladevorgangs.

Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie

Eine Lithium-Ionen Batterie funktioniert prinzipiell wie jede sekundäre Batterie (siehe Kapitel 2.1). Das Lithium-Ion dient als ionischer Ladungsträger, der zwischen Anode und Kathode

ausgetauscht und in den Elektroden eingelagert wird. Die dabei ablaufenden Redoxreaktionen an Anoden- und Kathodengrenzfläche können nach Ender [End14a] mit folgenden Gleichungen allgemein beschrieben werden:



[A]: Formeleinheit des Wirtsgitters auf Anodenseite; [K] Formeleinheit des Wirtsgitters auf Kathodenseite; Li^+ : Lithium-Ion; e^- : Elektron

Damit alle benötigten Reaktanten an der Reaktionsgrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrodenaktivmaterial vorhanden sind, müssen folgende Vorgänge beim Entladen einer Batterie möglichst ungehindert ablaufen können (siehe Pfeile in Abbildung 2.2):

1. **Lithium-Festkörperdiffusion Anode:** Lithium wird im Anodenmaterial zur Elektrolytgrenzfläche transportiert.
2. **Ladungstransferreaktion Anode:** An der Elektrolytgrenzfläche wird Lithium aus dem Anodenmaterial ausgebaut und als Lithium-Ion in den Elektrolyten eingebaut.
3. **Lithium-Ionen Transport:** Das Lithium-Ion wird im Flüssigelektrolyten von der Anoden- zur Kathodengrenzfläche transportiert.
4. **Elektronentransport:** Das Entstandene Elektron wird durch die Anode zum Stromableiter transportiert und fließt über einen Verbraucher zur Kathode, wo es in einer Leitrußmatrix bis zur Elektrolytgrenzfläche transportiert wird.
5. **Ladungstransferreaktion Kathode:** Das Lithium-Ion wird unter Aufnahme des Elektrons nun in das Kathodenmaterial eingebaut.
6. **Lithium-Festkörperdiffusion Kathode:** Lithium wird nun von der Elektrolytgrenzfläche ins Innere des Kathodenmaterials transportiert.

Unter Last treten sowohl Verluste bei der Reaktion an den Grenzflächen als auch beim Transport von Elektronen und Lithium-Ionen zur Reaktionsfläche auf. Um diese Verluste möglichst gering zu halten, sollten die Transportwege von Ionen und Elektronen möglichst kurz und die Reaktionsgrenzfläche zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial sehr groß sein.

Elektrodenmaterialien

In Abbildung 2.3 sind die klassischen Elektrodenmaterialien, welche heute in konventionellen und in Festkörper Lithium-Ionen Batterien eingesetzt werden, dargestellt (ausgenommen Schwefel). Dazu werden die Spannungen der Elektrodenmaterialien gegen Lithium über deren spezifischer Kapazität aufgetragen. Die spezifische Kapazität eines Elektrodenmaterials wird aus der Ruhespannungskennlinie (siehe Seite 10) und der Masse des Elektrodenaktivmaterials bestimmt. Die grün gekennzeichneten Flächen visualisieren Kathoden- und die blauen Flächen Anodenmaterialien. Um viel Energie auf kleinem Raum (und mit geringer Masse) speichern zu können, sollten Kathodenmaterialien eine möglichst hohe Spannung gegenüber Lithium aufweisen und gleichzeitig eine sehr hohe spezifische Kapazität besitzen. Anodenmaterialien sollten entsprechend eine geringe Spannung gegen Lithium und sehr hohe spezifische Kapazitäten besitzen, damit die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode und die Entladekapazität einer Batterie maximal werden. Dadurch kann das Integral unter der Ruhespannungskennlinie und damit die Energiedichte einer Zelle gesteigert werden (siehe Seite 13). Die gezeigten Elektrodenmaterialien lassen sich in Schichtoxide (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$), Spinelle (LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), Olivine (LiFePO_4 , LiCoPO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) und Konversionsmaterialien (Silizium) einteilen.

Moderne Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien werden heute fast ausschließlich mit einer Graphit-Anode und kathodenseitig mit einem Schichtoxid wie z.B. LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ oder $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ aufgebaut. Die Verwendung von metallischem Lithium ist in Flüssigelektrolyt Batterien nicht möglich, da sich im Betrieb Dendriten bilden würden, die einen internen Kurzschluss der Batterie verursachen und damit die Batterie zerstören würden.

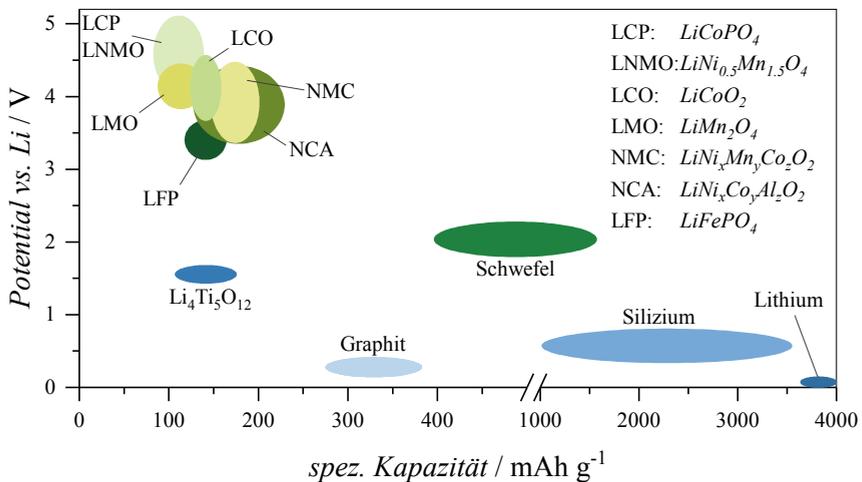


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Spannungslage von Anoden- (blau) und Kathodenaktivmaterialien (grün) gegen Lithium aufgetragen über der spezifischen Kapazität der Elektrodenmaterialien. Die Darstellung wurde grafisch adaptiert aus [Nit15] übernommen und mit Hilfe von [Hu13] und [Bru12] erweitert.

2.1.2. Grundlegende Begrifflichkeiten

Nachdem die prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie eingeführt wurde, müssen noch einige Begriffe erklärt und definiert werden, um über das Verhalten von Batterien diskutieren zu können.

Ruhspeisung und Entladekennlinie

Ist der äußere Stromkreis zwischen den Elektroden einer Batterie nicht über einen Verbraucher oder einen Generator geschlossen, so misst man die Ruhspeisung einer Batterie (engl. „open circuit voltage“, abgekürzt: OCV). Die OCV stellt die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode im Leerlauf dar. Diese Ruhspeisung wird mit der Nernst-Gleichung beschrieben (siehe Gleichung 2.3), welche die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares beschreibt. Ein schematisches Beispiel einer typischen Ruhspeisung ist in Abbildung 2.4 gezeigt (schwarz).

$$U_{OCV} = E^o + \frac{R_g T}{zF} \ln \left\{ \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right\} \quad (2.3)$$

E^o : Standardpotential; R_g : ideale Gaskonstante; T : absolute Temperatur; z : Anzahl der umgesetzten Elektronen; F : Faraday-Konstante; $c_{(ox/red)}$: Konzentrationen der oxidierten/reduzierten Spezies

In der Praxis wird die Ruhspeisung einer Batterie bei einer Entladung mit sehr kleinen Strömen zwischen der Lade- und Entladeschlusspeisung aufgezeichnet (siehe Abbildung 2.4 U_{min} und U_{max}), wodurch man zwar nur eine quasi Ruhspeisung erhält, welche jedoch für ausreichend kleine Ströme nahezu der Ruhspeisung entspricht. Diese sogenannte OCV-Kennlinie wird über der entnommenen Ladungsmenge (absolut) oder dem Ladezustand der Batterie (relativ) aufgetragen. Aus der inversen Steigung einer OCV-Kennlinie kann die differentielle Kapazität einer Batterie im entsprechenden Arbeitspunkt bestimmt werden (siehe Gleichung 2.4).

$$C_{diff} = \frac{dQ}{dU_{OCV}} \quad (2.4)$$

C_{diff} : differentielle Kapazität [F]; U_{OCV} : Ruhspeisung [V]; Q : Ladungsmenge [As]

Eine Entladekennlinie beschreibt im Gegensatz zur Ruhspeisungskennlinie den Spannungsverlauf einer Batterie unter Last. Bedingt durch Verluste, die in der Batterie auftreten, ist die Batteriespeisung unter Last geringer als die Ruhspeisung (siehe Abbildung 2.4 rote Kennlinie). Die durch Verluste bedingte Differenz zwischen Ruhspeisung und Entladespeisung bezeichnet man als Überspeisung. Identisch für den Entladefall, ist die Batteriespeisung beim Ladevorgang, bedingt durch Verluste, höher als die Ruhspeisung, da sich die Stromrichtung beim Laden umkehrt.

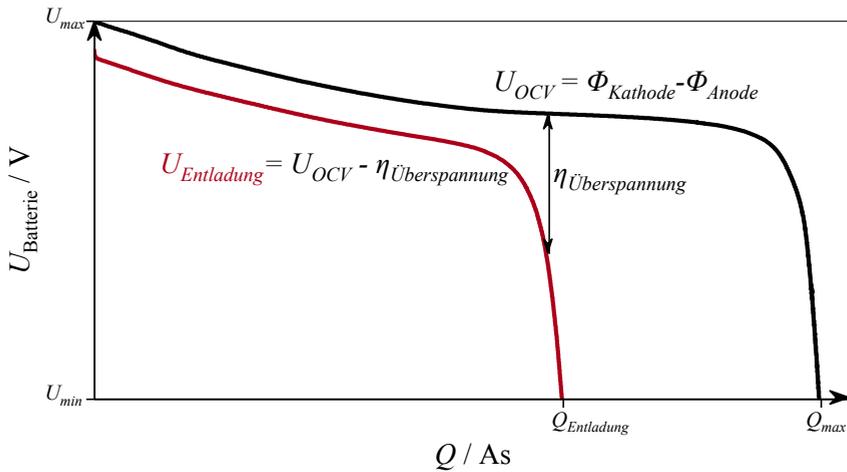


Abbildung 2.4: Ruhespannung (schwarz) und Entladecharakteristik (rot) einer Batterie. Die Batterie wird zwischen der oberen und unteren Lade- (U_{max}) bzw. Entladeschlussspannung (U_{min}) entladen. Die maximal entnehmbare Ladungsmenge der Batterie, welche als Kapazität bezeichnet wird, ist als Q_{max} , die Entladekapazität mit $Q_{\text{Entladung}}$ bezeichnet.

Innenwiderstand

Wie in Abbildung 2.4 zu sehen, treten in einer Batterie Verluste auf, die dafür sorgen, dass die Batteriespannung unter Last einbricht. Diese Verluste können als Batterie-Innenwiderstand bezeichnet werden. Der Innenwiderstand ist dabei nicht als rein ohmscher Widerstand zu verstehen, sondern als komplexe Impedanz mit unterschiedlich schnell aufklingenden Verlustanteilen, welche von Temperatur, Ladezustand, Zeit und Stromstärke abhängig sind. Daher ist der Begriff „Innenwiderstand“ genau genommen nicht korrekt, allerdings hat sich dieser Begriff durchgesetzt und man verwendet den Batterieinnenwiderstand bzw. die Batterieimpedanz, wie es sinnvoller heißen müsste, als Maß für die Güte einer Batterie.

Der Innenwiderstand beinhaltet Verluste bedingt durch die elektrochemischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden und des Elektrolyten. Dazu zählen: (i) endliche elektronische und ionische Leitfähigkeiten in Elektroden und Elektrolyt, (ii) kinetische Verluste an den Grenzflächen Elektrolyt zu Elektrode (sogenannte Ladungstransferverluste) und zwischen den Stromableitern und den Elektroden, (iii) diffusive Verluste in den Elektrodenaktivmaterialien, (iv) schlecht perkolierende Pfade in Kompositelektroden und (v) geometrisch bedingte Verluste abhängig von Partikelgrößen, Schichtdicken und Elektrodenflächen. Um die Verluste in einer Batterie gering zu halten muss man die unterschiedlichen Verlustanteile am gesamten Innenwiderstand idealerweise verstehen und dann gezielt optimieren.

Ladezustand

Der Ladezustand einer Batterie beschreibt die relativ vorhandene Ladungsmenge, welche einer Batterie entnommen werden kann, bezogen auf die maximal entnehmbare Ladungsmenge, d.h. der Kapazität, der Batterie (siehe Gleichung 2.5). Dieser Ladezustand wird von 0% (voll entladen) bis 100% (voll geladen) angegeben. Abgeleitet aus dem Englischen „state-of-charge“, abgekürzt: SoC, wird die voll geladene Zelle mit SoC100% und die voll entladene Zelle mit SoC0% abgekürzt.

$$SoC = \frac{Q_{max} - Q_{Entladung}}{Q_{max}} \quad (2.5)$$

SoC: Ladezustand; Q_{max} : maximal entnehmbare Ladungsmenge; $Q_{Entladung}$: entnommene Ladungsmenge

Da es sich hierbei um eine relative Beschreibung der vorhandenen Ladungsmenge in einer Batterie handelt ist es wichtig, dass die maximal entnehmbare Ladungsmenge, also die Batteriekapazität, genau bekannt ist. Bei kommerziellen Zellen wird die maximal entnehmbare Ladungsmenge vom Hersteller als Nennkapazität angegeben, bei Laborzellen muss die Kapazität über die Messung einer Ruhespannungskennlinie bestimmt werden.

C-Rate

Wird eine Batterie ge- bzw. entladen, so werden die Ströme, mit welchen die Batterie beaufschlagt wird meist nicht als Absolutstrom angegeben, sondern in einer C-Rate. Die C-Rate ist eine relative Größe, welche die absolute Stromstärke (in Ampere) auf die Batteriekapazität bezieht (also die maximal entnehmbare Ladungsmenge einer Batterie). D.h. die C-Rate beschreibt einen Strom der benötigt wird um eine Batterie in der Dauer x zu laden bzw. zu entladen, unabhängig von ihrer Kapazität. Dies ist notwendig, da im Vergleich von Batterien mit unterschiedlichen Kapazitäten der absolute DC-Strom¹ keine Aussage darüber zulässt, ob der Strom gering oder hoch im Vergleich zur Batteriekapazität ist. Ein Lade- oder Entladevorgang mit 1C bedeutet also, die angelegte Stromstärke entspricht einem Strom, der in einer Stunde die Ladungsmenge überträgt, welche der Batteriekapazität entspricht. Beträgt die Batteriekapazität beispielsweise 3 Ah entspricht der 1C Strom $I_{1C} = 3 \text{ A}$ und der 0,5C Strom $I_{0,5C} = 1,5 \text{ A}$.

¹ DC ist die engl. Abkürzung für „direct current“, was im Deutschen Gleichstrom bedeutet.

Energie- und Leistungsdichte

Neben dem Innenwiderstand bzw. der Impedanz als Bewertungskriterium für die Güte einer Batterie, werden diese mittels der Energie- und Leistungsdichte bewertet. Dadurch können sowohl die elektrischen Verluste, bedingt durch den Innenwiderstand, als auch die Masse bzw. das Volumen der Batterie in die Bewertung mit einfließen. Da die Masse bzw. das Volumen am Ende entscheidend die Anwendungsmöglichkeit einer Batterie bestimmt, ist dieses Bewertungskriterium sehr hilfreich, um unterschiedliche Designs und Materialkombinationen miteinander zu vergleichen, um so die optimale Batterie für einen bestimmten Anwendungsfall zu finden.

Die Energie- bzw. Leistungsdichte einer Batterie kann entweder gravimetrisch oder volumetrisch angegeben werden und berechnet sich aus der entnehmbaren Energie, der Masse bzw. dem Volumen und der Dauer des Entladevorgangs. Am Beispiel der gravimetrischen Energie- bzw. Leistungsdichte in Gleichung 2.6 und 2.7 ist ersichtlich, dass der Energieinhalt einer Batterie aus dem Integral der Entladekennlinie über der entnommenen Ladungsmenge bestimmt wird, was man sich grafisch als Fläche unter der Entladekennlinie vorstellen kann (siehe Abbildung 2.5).

$$W_{grav} = \frac{\text{Energie}}{m_{Batterie}} = \frac{\int U_{Entladung} dQ}{m_{Batterie}} = \frac{\int (U_{OCV} - \eta_{\text{Überspannung}}) dQ}{m_{Batterie}} \quad (2.6)$$

$$P_{grav} = \frac{\text{Energie}}{m_{Batterie} \cdot t_{Entladung}} = \frac{\int U_{Entladung} dQ}{m_{Batterie} \cdot t_{Entladung}} = \frac{\int (U_{OCV} - \eta_{\text{Überspannung}}) dQ}{m_{Batterie} \cdot t_{Entladung}} \quad (2.7)$$

W_{grav} : gravimetrische Energiedichte; P_{grav} : gravimetrische Leistungsdichte; $m_{Batterie}$: Batteriemasse; $t_{Entladung}$: Dauer des Entladevorgangs; Q : Ladungsmenge; $U_{Batterie}$: Batteriespannung; U_{OCV} : Leerlaufkennlinie; $\eta_{\text{Überspannung}}$: Überspannung

Da für unterschiedliche Stromstärken die Verluste in einer Batterie unterschiedlich stark ausfallen ändert sich (i) das Integral der Spannung über der Ladung und damit die entnehmbare Energie (siehe Fläche unter den Entladekennlinien in Abbildung 2.5) und (ii) die Dauer einer Entladung (siehe Abbildung 2.5 Zeitstrahl oben) abhängig vom Strom. D.h. für Entladungen mit unterschiedlich starken Strömen erhält man für jeden Entladestrom ein Wertepaar von Energie- und Leistungsdichte. Die Energie-/Leistungsdichte-Wertepaare unterschiedlicher Entladeströme werden klassisch in einem Ragone-Diagramm aufgetragen.

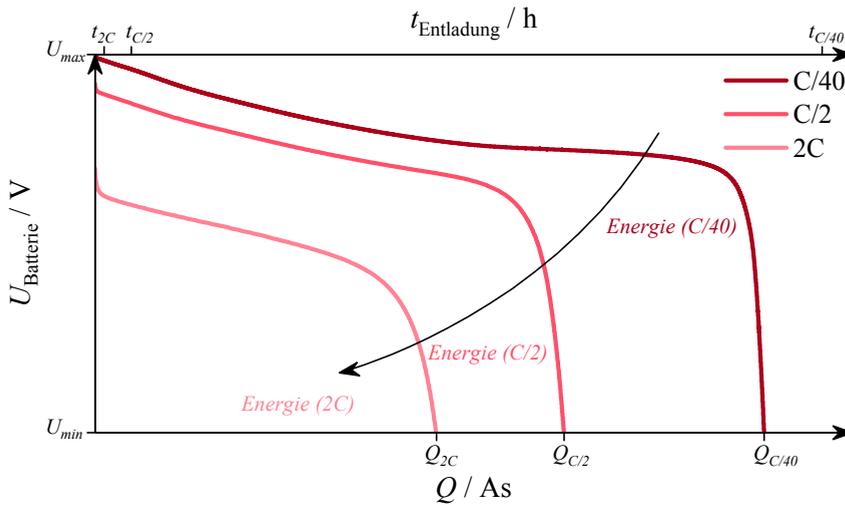


Abbildung 2.5: Entladekennlinien einer Batterie für drei unterschiedlich starke Ströme: $C/40$, $C/2$ und $2C$. Auf den x-Achsen sind (i) die Entladekapazitäten markiert (unten) und (ii) ein Zeitstrahl, der die unterschiedlichen Entladezeiten verdeutlichen soll (oben). Die Fläche unter den jeweiligen Kurven stellt die entnehmbare Energie bei der jeweiligen Stromstärke dar.

Ragone-Diagramm

Die Auftragung der Wertepaare Energie- über Leistungsdichte wurde 1968 von David Vincent Ragone eingeführt, um unterschiedliche Energiespeichertechnologien miteinander vergleichen zu können [Rag68] (wie z.B. in Abbildung 1.1). Dazu wird in einem logarithmischen Koordinatensystem die Energie- über der Leistungsdichte (oder umgekehrt) aufgetragen. Durch Division der Energie- durch die Leistungsdichte erhält man zusätzlich die Dauer einer vollständige Entladung eines Energiespeichers als diagonal verlaufende Isochrone (siehe Abbildung 2.6).

Die Daten, welche benötigt werden um solch einen Graphen zu erstellen, können relativ einfach aufgezeichnet werden. Man braucht lediglich die Masse bzw. das Volumen und die Entladekennlinien einer Batterie für unterschiedlich starke Ströme. Beide Größen können mit einfachen Mitteln gemessen werden und erfordern keine hochkomplexe Messtechnik. In Abbildung 2.6 sind beispielhaft die Energie-/Leistungsdichte-Werte einer kommerziellen Dünnschichtbatterie (vgl. Kapitel 3.2) in einem gravimetrischen Ragone-Diagramm aufgetragen, welche den klassischen Verlauf einer Batteriekennlinie in der Ragone-Auftragung repräsentiert.

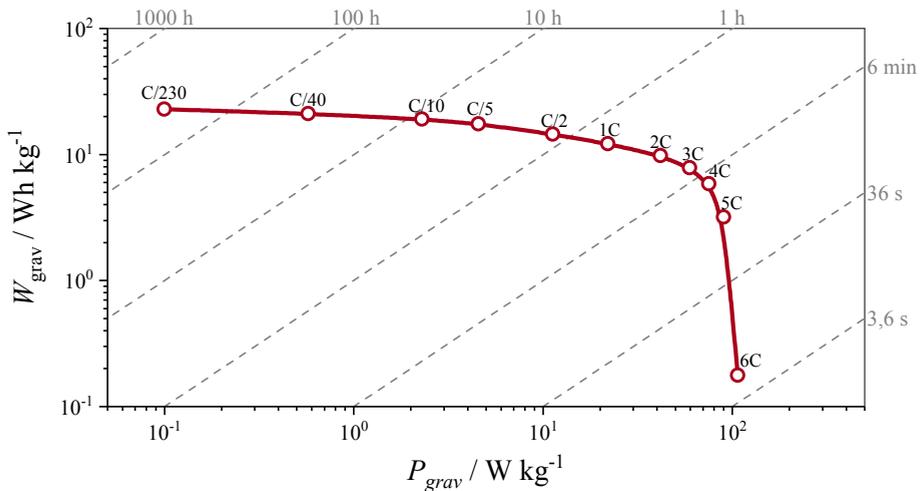


Abbildung 2.6: Gravimetrisches Ragone-Diagramm einer kommerziellen Li/LiPON/LiCoO₂ Dünnschichtbatterie (vgl. Kapitel 3.2). Die Punkte Markieren die Wertepaare von Energie- und Leistungsdichte, welche für Entladeströme mit: C/230, C/40, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 4C, 5C, 6C gemessen wurden. Die grau gestrichelten Linien stellen die Isochronen der Dauer einer Entladung dar.

2.2. Die Lithium-Ionen Festkörperbatterie

Festkörper- oder auch Feststoffbatterien (engl. all-solid-state batteries) bestehen ausschließlich aus Feststoffen - d.h. es werden keine flüssigen Komponenten im Zellaufbau verwendet. Das bedeutet: eine Festkörperbatterie wird im Unterschied zu einer Flüssigelektrolytbatterie mit einem Festelektrolyten und nicht mit einem Flüssigelektrolyten aufgebaut. Das grundlegende Funktionsprinzip einer Festkörperbatterie unterscheidet sich nicht von dem einer konventionellen Lithium-Ionen Batterie. D.h. es werden in einer Festkörperbatterie, genau wie in einer Flüssigelektrolytbatterie, Lithium-Ionen zwischen der Anode und der Kathode ausgetauscht und entsprechend eingelagert (siehe Funktionsprinzip Seite 7). Lediglich der Transport der Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode erfolgt in einem Festelektrolyten (siehe Kapitel 2.2.3). Dadurch ergeben sich einige wichtige Unterschiede im Verhalten von Flüssig- und Festkörperbatterien, welche im folgenden Abschnitt erläutert werden sollen.

2.2.1. Unterschiede Flüssig- und Festelektrolyt Lithium-Ionen Batterie

Der offensichtlichste Unterschied zwischen einem Fest- und einem Flüssigelektrolyt ist sein Aggregatzustand. Dieser scheinbar triviale Unterschied bestimmt jedoch das Batteriedesign

maßgeblich. So ist es durch die Verwendung eines Festelektrolyten beispielsweise möglich unterschiedliche Festelektrolytmaterialien in einer Batterie zu verwenden, was mit einem Flüssigelektrolyten nicht möglich ist, da sich diese vermischen würden. Es ist also durchaus denkbar, dass der Festelektrolyt in den Kompositelektroden und in der trennenden Separatorschicht nicht aus dem gleichen Material besteht [Kat18]. Dadurch können speziell für die Gegebenheiten in den Elektroden optimierte Festelektrolyte verwendet werden, welche die spezifischen Anforderungen hinsichtlich Stabilität, Leitfähigkeit und Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien erfüllen. Darüber hinaus ist es möglich bei der Verwendung von Festelektrolyten Zellen in einer Batterie in Serie zu verschalten, ohne dass die unterste und oberste Zelle im Zellstapel ionisch miteinander verbunden werden. Diese sogenannte bipolare Verschaltung von Festkörperzellen ermöglicht den Bau von Festkörperbatterien mit sehr hohen Spannungen [Shi18], was die volumetrische Effizienz gegenüber der klassischen Parallelverschaltung enorm steigert [Kat16], da man Volumen bei Gehäuse und Zellverbindern einsparen kann.

Neben den neuen Designmöglichkeiten, ist einer der Hauptvorteile einer Festkörperbatterie der Sicherheitsgewinn durch die Verwendung eines nicht brennbaren Festelektrolyten. Dadurch kann das Sicherheitslevel gegenüber einer klassischen Lithium-Ionen Batterie signifikant gesteigert werden [Ino17]. Dies ermöglicht (i) die Energiedichte von Lithium-Ionen Batterien weiter zu steigern ohne dabei die Batteriesicherheit zu verringern und (ii) das Volumen und die Masse an benötigten Sicherheitskomponenten deutlich zu reduzieren. D.h. der Festelektrolyt ermöglicht also sichere Batterien bei gleichzeitig hohen Energiedichten, was in konventionellen Batterien nur schwer miteinander vereinbar ist.

Ein entscheidender Unterschied zwischen konventionellen Batterien mit flüssigem Elektrolyt und Festkörperbatterien, ist das Verhalten unter Last. Verwendet man einen anorganischen Festelektrolyten in einer Batterie, so ist lediglich eine Ionen-Spezies – die Lithium-Ionen – in diesem Elektrolyten mobil. Bei flüssigen Elektrolyten, aber auch einigen Polymer-Festelektrolyten hingegen, sind sowohl Lithium-Ionen, als auch die Anionen des Leitsalzes mobil, weswegen man sie auch als binäre Elektrolyte bezeichnet. Dies hat zur Folge, dass sich im Flüssigelektrolyten unter Last ein Konzentrationsgradient ausbildet, welcher einen Diffusionsstrom zur Folge hat, der dem Gradienten entgegenwirkt. Da die Lithium-Ionen eine geringere Beweglichkeit aufweisen als die Anionen im Flüssigelektrolyten, kommt es zu einer Ladungstrennung der Anionen und Kationen, was ein elektrisches Feld zwischen beiden Spezies zur Folge hat, welches makroskopisch als Konzentrationsüberspannung gemessen werden kann [Sch17b]. Dieses Phänomen sorgt maßgeblich für die Leistungsbegrenzung in aktuellen Lithium-Ionen Flüssigelektrolytbatterien [Gal16]. Durch den Einsatz von anorganischen Festelektrolyten, welche ausschließlich Lithium-Ionen leitfähig sind, kann dieser Verlust vermieden werden. Vergleicht man zwei Zellen welche sich lediglich im verwendeten Elektrolyten unterscheiden (fest und flüssig), so sieht man deutlich, dass bei gleichem Aufbau und gleicher Mikrostruktur, die Festkörperzelle deutlich höhere Leistungen zur Verfügung stellt, da im Festelektrolyten unter Last kein Konzentrationsverlust auftritt [Kat16]. Da durch einen anorganischen Festelektrolyten keine Konzentrationsverluste – Lithium-Ionen Verarmung –

unter Last in den Kompositelektroden auftreten, können Feststoff-Kompositelektroden bei gleicher Leistungsfähigkeit deutlich dicker ausgeführt werden als ihr flüssiges Pendant. Dies sorgt dafür, dass pro Volumen Aktivmaterial weniger inaktive Komponenten, wie Separator und Stromableiter, benötigt werden, wodurch die Energiedichte gegenüber Flüssigelektrolytzellen gesteigert werden kann. Erste Tests mit Laborzellen zeigen, dass in einer anorganischen Festkörperbatterie Elektrodendicken von bis zu 600 μm umsetzbar sind [Kat18], was mit einem Flüssigelektrolyten absolut ausgeschlossen wäre².

Zusätzlich unterscheiden sich die Tieftemperatureigenschaften von Festkörperbatterien sehr stark von denen konventioneller Batterien. Es konnte gezeigt werden, dass bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die C-Ratenfähigkeit von Festkörperbatterien die der baugleichen Flüssigelektrolytbatterie deutlich übersteigt. D.h. die entnehmbare Kapazität von Festkörperzellen ist bei tiefen Temperaturen deutlich größer als die von Flüssigelektrolytzellen. Dies liegt darin begründet, dass der Flüssigelektrolyt bei sehr tiefen Temperaturen extrem zähflüssig wird (abhängig vom Lösungsmittel), was den Ionentransport im Flüssigelektrolyten und insbesondere die Desolvatisierung des Lithium-Ions an der Elektrodengrenzfläche extrem erschwert. Da die Lithium-Ionen in anorganischen Festelektrolyten nicht solvatisiert werden tritt dieser bei tiefen Temperaturen verstärkte Verlust in Festkörperzellen nicht auf [Kat16].

2.2.2. Aufbau einer Festkörperbatterie

Man kann bei den Festkörperbatterien grundsätzlich zwischen zwei Aufbauarten unterscheiden: (i) dem Aufbau mit Kompositelektroden (engl. bulk-type battery) und (ii) dem Dünnschichtaufbau (engl. thin-film battery) [Sak17].

Aufbau Festkörperbatterie mit Kompositelektroden Eine Festkörperbatterie mit Kompositelektroden besteht, analog zu konventionellen Flüssigelektrolytbatterien (vgl. Abbildung 2.2), aus einem dünnen Festelektrolytseparator, dicken Kompositelektroden und Stromableitern (siehe Abbildung 2.7a). Die Kompositelektroden bestehen aus Aktivmaterial, Festelektrolyt und Leitruf, damit sowohl Elektronen als auch Ionen möglichst ungehindert die räumlich verteilte Reaktionsfläche in den 3D Kompositelektroden erreichen können. Ein dünner Festelektrolytseparator trennt Anode und Kathode räumlich und sorgt dafür, dass die beiden Elektroden nicht intern kurzgeschlossen werden. Der Weg von Ionen und Elektronen während eines Entladevorgangs ist in Abbildung 2.7a mit Pfeilen gekennzeichnet und unterscheidet sich nicht von der prinzipiellen Funktionsweise einer konventionellen Lithium-Ionen Batterie, wie auf Seite 7 eingeführt. Die Gesamtdicke eines Zellstapels bewegt sich zwischen ca. hundert Mikrometern bis in den einstelligen Millimeterbereich [Kat18].

² Diese extrem hohen Elektrodendicken sind bei Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien unvorstellbar, da bedingt durch Eigenschaften des binären Flüssigelektrolyts (Elektrolytverarmung) bei Schichtdicken größer 100 μm die Leistungsfähigkeit von dicken Flüssigelektrolyt-getränkten Elektroden dramatisch einbricht [Zhe12].

Festkörperbatterien mit Kompositelektroden werden in der Regel mit Verfahren wie Siebdruck, Folienziehen oder Extrusion hergestellt [Sch18]. Das Design der Kompositelektroden orientiert sich an der Mikrostruktur klassischer Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterieelektroden [Kat16] [End11] bzw. dem Aufbau von Festoxidbrennstoffzellen-Elektroden [Joo11]. Durch die Kompositelektroden wird das Verhältnis von aktivem Energiespeichervolumen (d.h. Anoden- bzw. Kathodenaktivmaterial) zum Volumen nicht speichernder Komponenten (Festelektrolyt, Leitruß, Stromableiter) maximiert, was dazu führt, dass einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden, bezogen auf das Batterievolumen, deutlich mehr Energie entnommen werden kann als einer Dünnschichtbatterie.

Aufbau Dünnschichtbatterie Die Dünnschichtbatterie besteht, im Unterschied zum Aufbau mit Kompositelektroden, aus dichten, sehr dünnen Anoden- und Kathoden, welche ausschließlich aus Aktivmaterial bestehen, einem Festelektrolytseparator und Stromableitern (siehe Abbildung 2.7b). Die Schichten sind nur wenige Mikrometer dick (10^{-6} bis 10^{-5} μm), da sie mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt werden (Sputtern und Verdampfen). Diese Art von Festkörperbatterien existiert schon seit den 1990er Jahren und basiert fast ausschließlich auf dem, an den Oak Ridge Laboratorien entwickelten LiPON (engl. Abkürzung von „Lithium Phosphorus Oxynitride“ siehe Seite 24) Festelektrolyten [Bat95]. Durch den Schichtaufbau ist die Reaktionsgrenzfläche in diesem Aufbau lediglich zweidimensional verteilt und nicht dreidimensional wie in Festkörperbatterien mit Kompositelektroden (vgl. Abbildung 2.7a) oder in konventionellen Lithium-Ionen Batterien (siehe Abbildung 2.2).

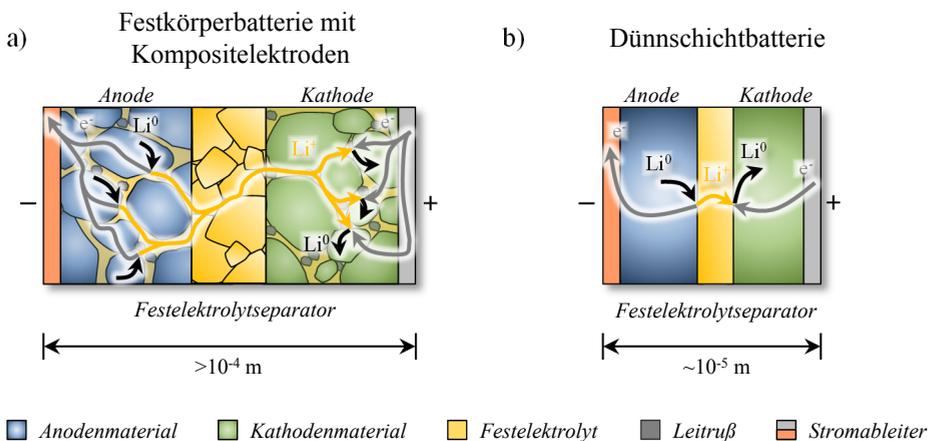


Abbildung 2.7: a) Schematische Zeichnung einer Lithium-Ionen Festkörperbatterie, aufgebaut aus (i) dicken Kompositelektroden bestehend aus Festelektrolyt, Aktivmaterial und Leitruß (ii) einem dünnen Festelektrolytseparator und (iii) Stromableitern. b) Schemazeichnung einer Dünnschichtbatterie bestehend aus (i) dünnen Elektroden bestehend aus dichtem Aktivmaterial, (ii) einem dünnen Festelektrolytseparator und (iii) Stromableitern. Die Pfeile repräsentieren den Weg der Lithium-Ionen (gelb), Elektronen (dunkelgrau) und Lithium im Aktivmaterial (schwarz) während eines Entladevorgangs.

Durch den planaren Schichtaufbau ist es nicht möglich durch eine Mikrostrukturanpassung die Reaktionsgrenzfläche und die Transportwege geometrisch zu optimieren, was dazu führt, dass Dünnschichtbatterien einen hohen Innenwiderstand und eine geringe Batteriekapazität besitzen. Daher werden sie fast ausschließlich in Elektronikanwendungen mit geringer Energie- und Leistungsanforderung direkt auf der Platine verbaut.

Elektrodenmaterialien Die Aktivmaterialien in den Elektroden von Festkörperbatterien unterscheiden sich nicht grundlegend von den Materialien, welche in Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyten eingesetzt werden (siehe Abbildung 2.3). Allerdings bietet der Aufbau mit einem Festelektrolyten die Möglichkeit weitere Elektrodenmaterialien zu verwenden, welche in konventionellen Lithium-Ionen Batterien nicht eingesetzt werden können wie z.B. metallisches Lithium, Schwefel [Hit18] oder Hochvolt-Kathodenmaterialien [Li15]. Aktuell werden Lithium-Ionen Festkörperbatterien (Details siehe Seite 25) meist mit dem Kathodenmaterial LiCoO_2 (Dünnschicht: [Lar16]; Kompositelektrode:[Kat16] [Kat18]) aber zunehmend auch mit $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (Kompositelektroden:[Koe17] [Nam18]) hergestellt. Anodenseitig wird $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Kompositelektroden:[Kat16]), Graphit (Kompositelektroden:[Kat18]) oder metallisches Lithium (Dünnschicht:[Lar16] [Dud17]) eingesetzt, wobei es sich fast ausschließlich um Zellen im Labormaßstab handelt.

2.2.3. Festelektrolyte

Durch den Festelektrolyt unterscheidet sich die Festkörperbatterie entscheidend von konventionellen Batterien mit flüssigem Elektrolyt, weswegen in diesem Kapitel der Festelektrolyt und seine Eigenschaften genauer erklärt werden sollen. Grundlegend können Festelektrolyte in organische und anorganische Feststoffe eingeteilt werden. Als Festelektrolyt bezeichnet man einen Feststoff in welchem sich mindestens eine Art von Ionen frei bewegen kann, d.h. der Feststoff besitzt eine Ionen-Leitfähigkeit. In den meisten anorganischen Festelektrolyten bewegen sich ausschließlich Lithium-Ionen weswegen sie im Englischen auch als „single ion conductor“ bezeichnet werden.³ Gleichzeitig muss der Festelektrolyt ein elektronischer Isolator sein, damit ausschließlich Ionen transportiert werden und der Festelektrolyt beim Einsatz in der Batterie die Zelle nicht kurzschließt [Wep78]. Neben diesen beiden grundlegenden Eigenschaften, welche ein Festelektrolyt erfüllen muss, sind für den Einsatz eines Festelektrolyten in einer leistungsstarken Batterie noch weitere Voraussetzungen zu erfüllen. Dazu gehört, dass der Festelektrolyt eine gewisse ionische Minimalleitfähigkeit aufweisen muss, damit die Verluste des Festelektrolyten nicht die Gesamtverluste der Batterie dominieren. Da die Leistungsfähigkeit konventioneller Lithium-Ionen Batterien durch den Einsatz von Festelektrolyten übertroffen werden soll, muss die ionische Leitfähigkeit von Festelektro-

³ Da organische Festelektrolyte ihre Ionenleitfähigkeit durch die Zugabe eines Leitsalzes erhalten, können sich in Polymeren sowohl Lithium-Ionen als auch die entsprechenden Anionen fortbewegen (siehe Seite 24).

lyten mindestens in der Größenordnung von flüssigen Elektrolyten liegen. Die Erforschung solcher hochleitfähiger Festelektrolyte stellte für lange Zeit die größte Herausforderung in der Entwicklung von konkurrenzfähigen Festkörperbatterien dar. Erst Anfang der 2010er Jahre gelang es hochleitfähige Festelektrolyte herzustellen, welche ionische Leitfähigkeiten von 10^{-2} Scm^{-1} bei Raumtemperatur besitzen und damit in die Größenordnung der Leitfähigkeit flüssiger Elektrolyte vorstießen (siehe Abbildung 2.8). Neben den Vertretern der Klasse der hochleitfähigen Festelektrolyte mit $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) Struktur gibt es nun auch einige Oxide mit Leitfähigkeiten bis zu 10^{-3} Scm^{-1} und Polymere mit Leitfähigkeiten größer 10^{-4} Scm^{-1} , welche einen sinnvollen Einsatz in Festkörperbatterien versprechen (vgl. Abbildung 2.8).

Zusätzlich zu einer Minimalleitfähigkeit von Festelektrolyten, ist die chemische, sowie mechanische Stabilität des Festelektrolyten essentiell für den Einsatz in konkurrenzfähigen Lithium-Ionen Festkörperbatterien. Zunächst hielt man die chemische Stabilität von Festelektrolyten für unproblematisch, da man annahm, dass ein Festelektrolyt eine deutlich höhere chemische Stabilität als ein Flüssigelektrolyt aufweisen sollte. Allerdings stellte sich heraus, dass nicht alle Festelektrolyte gegen Materialien wie metallisches Lithium oder Hochvoltkathodenmaterialien stabil sind [Zhu16] [Wen15] und entweder komplett zersetzt werden oder sich nachteilige Materialphasen zwischen Elektrode und Elektrolyt bilden, welche den Ionen-Fluss über die Elektrode/Festelektrolyt-Grenzfläche stark behindern [Tak18].

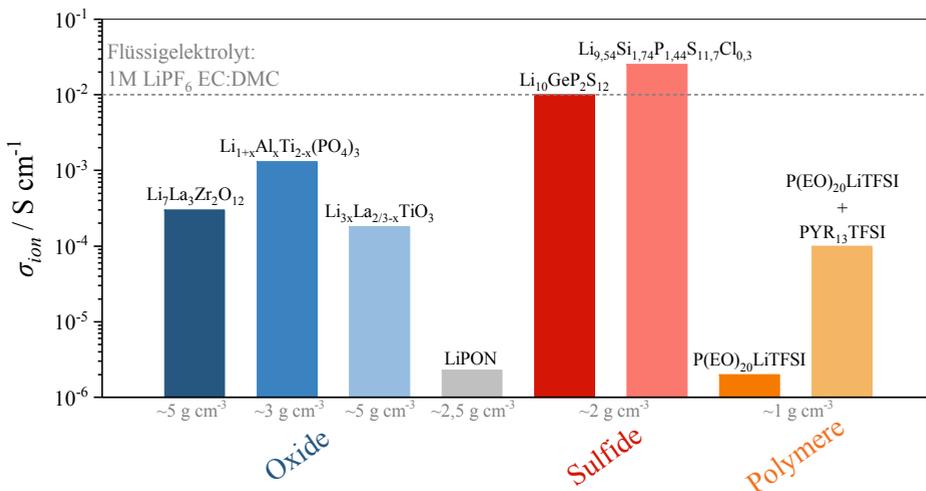


Abbildung 2.8: Ionische Gesamtleitfähigkeiten unterschiedlicher Festelektrolyte bei Raumtemperatur eingeteilt in Oxide (blau), Sulfide (rot), Polymere (orange) und LiPON (grau). Die Leitfähigkeitsdaten der Oxide stammen aus [Mur07] [Fu97] und [Bra17], die der Sulfide aus [Kam11] und [Kat16], die der Polymere aus [Shi03] und der LiPON-Wert aus [Yu97]. Die grau gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die ionische Leitfähigkeit eines Flüssigelektrolyten, welcher aus [Bac16] übernommen wurde. Unter den jeweiligen Säulen stehen die Dichten der Festelektrolytmaterialien, welche sich um bis zu Faktor fünf unterscheiden. Granate: $\sim 5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Ni12], NASICONs: $\sim 3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Dul13], Perowskite: $\sim 5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Bra17], LiPON: $\sim 2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Yu97], Sulfide: $\sim 2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Bus16], Polymere: $\sim 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Gra19].

Die Erforschung der chemischen und elektrochemischen Stabilität der Elektrolyt/Aktivmaterial Grenzfläche stellt aktuell eines der größten Forschungsfelder im Bereich der Lithium-Ionen Festkörperbatterie dar, da die Formierung von Grenzflächen und Interdiffusionsphasen an den Grenzflächen noch nicht hinreichend verstanden ist. Die mechanische Stabilität der Festelektrolyte spielt eine entscheidende Rolle im Einsatz in der Batterie, da im Betrieb große Volumenänderungen im Anoden- und Kathodenaktivmaterial auftreten [Koe18], welche vom Festelektrolyten aufgenommen werden müssen ohne dass er (i) bricht und (ii) die Kontaktfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenmaterial verloren geht. Sowohl die mechanische als auch die chemische Stabilität der Festelektrolyte muss also hinsichtlich der Verwendung in einer Festkörperbatterie optimiert bzw. verstanden werden, um geeignete Zellkonzepte entwickeln zu können, welche eine sichere und lange Lebensdauer versprechen.

Um eine konkurrenzfähige, kommerzielle Festkörperbatterie herstellen zu können, muss der Festelektrolyt auch unter wirtschaftlich tragbaren Bedingungen herstellbar sein, damit mit dieser Technologie ein Gewinn zu erwirtschaften ist. Das bedeutet für den Festelektrolyten, dass (i) die eingesetzten Rohmaterialien in ausreichenden Mengen und günstig verfügbar sein müssen und (ii) die Verarbeitbarkeit der Materialien möglichst unkompliziert sein sollte [Sch18].

Die vielversprechendsten Kandidaten, welche die Anforderung an einen Festelektrolyten für den Einsatz in zukünftigen Festkörperbatterien mit Kompositelektroden erfüllen könnten, lassen sich in Oxide, Sulfide und Polymere einteilen. Die Oxide zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität, die Sulfide durch eine hohe ionische Leitfähigkeit und die Polymere durch eine gute Prozessierbarkeit aus. Im Aufbau von kommerziellen Dünnschichtbatterien wird heutzutage ausschließlich ein LiPON (engl. Abkürzung von „Lithium Phosphorus Oxynitride“) Festelektrolyt verwendet, der zwar eine relativ geringe Lithium-Ionen Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 2.8), aber sehr gute Grenzflächeneigenschaften und eine gute Prozessierbarkeit besitzt.

Oxide

Oxidische Lithium-Ionen Leiter sind anorganische Festelektrolyte, welche sich bedingt durch ihre Struktur in Granate, Perowskite und NASICONs (engl. Abkürzung von „Na Super Ionic Conductor“) einteilen lassen. Diese Oxide werden meist als polykristalline Keramiken oder aber Glaskeramiken, bestehend aus kristallinen und amorphen Anteilen, hergestellt. Alle drei Elektrolytklassen haben gemein, dass sie bei relativ hohen Temperaturen gesintert werden müssen ($>1000\text{ °C}$), um einen dichten Festelektrolyten zu erhalten. Die Verfahren zur Herstellung oxidischer Festelektrolyte unterscheiden sich allerdings kaum von der Herstellung etablierter Oxid-Materialien wie Zirkonoxid, da die Verarbeitbarkeit von Oxiden in der Regel nicht unter Schutzgas oder Vakuum erfolgen muss, d.h. es kann klassische Keramik-Verfahrenstechnik in der Fertigung angewandt werden.

Granate Die Entwicklung des ersten hochleitfähigen Lithium-Ionen Leiters mit Granatstruktur wurde 2003 von der Gruppe um Prof. Werner Weppner publiziert [Tha03], die als Startpunkt für viele weitere Veröffentlichungen über diese Festelektrolytklasse gesehen werden kann [Ram17]. Granate besitzen eine Kristallstruktur welche auf der grundlegenden Struktur von Orthosilikaten beruht ($A_3B_2(SiO_4)_3$). Diese Struktur wurde weiterentwickelt zu der Granat-ähnlichen Struktur $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)[Mur07] mit dem Ziel die Lithium-Ionen Leitfähigkeit zu erhöhen und damit für den Einsatz in Festkörperbatterien interessant zu werden. LLZO kann in tetragonaler oder kubischer Form vorliegen, wobei die kubische ($4,67 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ [Mur07]) eine mehr als zwei Dekaden höhere Ionenleitfähigkeit aufweist als die tetragonale Form ($1,63 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ [Awa09]). Die hohe Leitfähigkeit von LLZO gepaart mit seiner chemischen Stabilität gegen metallisches Lithium [Mur07] sorgen dafür, dass diese Elektrolytklasse seit ihrer Entwicklung 2007 weltweit intensiv untersucht wird [Ram17]. Dadurch konnte (i) die Gesamtleitfähigkeit von LLZO Keramiken bis zu $1,3 \text{ mScm}^{-1}$ gesteigert werden [Agu17], (ii) Eigenschaften der Li-Metall/LLZO Grenzfläche optimiert [Tsa16] [Sha18] [Han16] [Wan17] [Wan18] werden und damit (iii) die Bildung von Lithium-Dendriten durch die LLZO-Keramik minimiert werden. Diese vorteilhaften Eigenschaften sorgen dafür, dass diese Elektrolytklasse, trotz ihrer relativ hohen Dichte von ca. 5 gcm^{-3} , ein vielversprechender Kandidat für zukünftige Festkörperbatterien ist.

Perowskite Perowskite besitzen eine klassische ABO_3 Struktur, wobei der wichtigste Vertreter dieser Kristallklasse im Kontext der Lithium-Ionen Festkörperbatterie das Lithium-Ionen-leitfähige $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO) darstellt. Dieser Lithium-Ionen Leiter basiert auf einem $LaTiO_3$ System, wobei die La^{3+} A-Plätze teilweise durch drei Li^+ besetzt werden, wodurch eine Lithium-Ionen Leitfähigkeit resultiert. Inaguma et al. konnten 1993 einen LLTO Festelektrolyten der Stöchiometrie $Li_{0,34}La_{0,51}TiO_{2,94}$ entwickeln, der eine ionische Leitfähigkeit von 10^{-3} Scm^{-1} besitzt [Ina93] und damit nur eine Dekade unter der Leitfähigkeit von flüssigen Elektrolyten liegt (vgl. Abbildung 2.8). Allerdings betrug die Gesamtleitfähigkeit der damals hergestellten Keramik lediglich $2 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, da die Korngrenzen in LLTO Keramiken sehr schlecht leitfähig sind. Die Korngrenz-Problematik konnte seither verbessert werden, sodass heute LLTO Keramiken mit Gesamtleitfähigkeiten von $1,84 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ kommerziell verfügbar sind [Bra17]. Bei Kontakt von LLTO mit metallischem Lithium, wird das Ti^{4+} Ion reduziert, was einen elektronischen Transport, bedingt durch den Valenzwechseln von Ti^{3+} auf Ti^{4+} , ermöglicht [Boh08]. Dies kann mit dem bloßen Auge identifiziert werden, da sich das Material durch die Reduktion der Titan-Ionen von weiß nach dunkelgrau verfärbt [Bir97]. Dadurch kann LLTO nicht mit metallischem Lithium in einer Festkörperbatterie verbaut werden.

NASICONs Die NASICON Kristallstruktur (engl. Abkürzung von „Na Super Ionic Conductor“) wurden 1968 erstmals von Hagman und Kierkegaard identifiziert [Hag68]. Es handelt sich dabei um eine Struktur der Form $NaA_2(PO_4)_3$ ($A=Ge, Ti$ oder Zr), welche als Natrium-Ionen Leiter entwickelt wurde [Goo76]. Ersetzt man das Natrium durch Lithium erhält man

einen Lithium-Ionen leitenden Festelektrolyten. Da die grundlegende Struktur auf der Entwicklung von Natrium-Ionen Leitern beruht, bezeichnet man auch heute noch Lithium-Ionen leitende Festelektrolyte, welche diese Struktur besitzen als NASICONs. Die wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) und $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Diese Elektrolyte werden meist als Glaskeramik hergestellt, da sie so eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen (LATP-Glaskeramik: $1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [Fu97]). Ähnlich wie bei den LLTO Perowskiten werden die LATP Festelektrolyte in Kontakt mit metallischem Lithium elektronisch leitfähig, weswegen der Einsatz von LATP in einer Festkörperbatterie ebenfalls nur ohne metallisches Lithium möglich ist.

Sulfide

Sulfidische Festelektrolyte zeichnen sich durch ihre extrem hohe ionische Leitfähigkeit aus, welche sogar die Leitfähigkeit einiger Flüssigelektrolyte übersteigt [Kat16] [Hay16] (vgl. Abbildung 2.8). Diese hochleitfähigen kristallinen bzw. glaskeramischen Festelektrolytmaterialien gehören der Klasse der Thio-LISICON (engl. Abkürzung von „Lithium Super Ionic Conductor“) und Argyrodit Materialien an, welche seit ca. zehn Jahren intensiv erforscht werden. Zu deren leitfähigsten Vertretern zählen die kristallinen Festelektrolyte $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ (Thio-LiSICON: $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ [Kat16]), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (Thio-LiSICON: $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ [Kam11]), die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (Thio-LiSICON: $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ [Sei14]) und $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (Argyrodit: $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [Nam18]).

Der große Nachteil dieser hochleitfähigen Thio-LISICONs ist ihre sehr hohe Reaktivität mit der Umgebungsluft unter Abgabe der toxischen Verbindung H_2S [Mur11]. Da diese hohe Reaktivität bereits bei der Herstellung Probleme bereitet wird intensiv an einer Stabilisierung der sulfidischen Festelektrolytmaterialien geforscht [Muy18]. Vielversprechende Kandidaten, welche eine hohe ionische Leitfähigkeit und eine verbesserte chemische Stabilität gegenüber Umgebungsluft besitzen, sind Materialien aus der Klasse der $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ Festelektrolyte [Hay16].

Sulfidische Festelektrolyte besitzen eine vorteilhafte Prozessierbarkeit, da sie bereits bei Raumtemperatur unter ausreichend mechanischem Druck (ca. 460 MPa) zu einer relativen Dichte von nahezu 100% verdichtet werden können [Sak13] und sehr gut elastisch verformbar sind, da sie ein geringes Elastizitätsmodul besitzen [Koe18]. Dies ermöglicht es durch einfaches Verpressen dichte Festelektrolytseparatoren und Kompositelektroden mit großflächigen Aktivmaterial/Festelektrolyt-Grenzflächen und minimaler Porosität herzustellen [Sak13].

Die sehr hohen ionischen Leitfähigkeiten der sulfidischen Festelektrolyte, gepaart mit den vorteilhaften mechanischen Eigenschaften und der relativ geringen Dichte der sulfidischen Festelektrolyte (ca. 2 gcm^{-3}) sorgen dafür, dass die bisher leistungsfähigsten Festkörperbatterien auf einem sulfidischen Festelektrolyten basieren [Ito14] [Kat16] [Kat18].

Polymere

Polymerbasierte Festelektrolyte sind im Gegensatz zu den Oxiden und Sulfiden organische Feststoffe. Man unterscheidet diese organischen Festelektrolyte in: Polyethylenoxide (PEO), Polycarbonate, Polysiloxane und plastische Kristalle. Im Kontext der Festkörperbatterie spielen die PEO Festelektrolyte eine herausragende Rolle, da sie eine hohe chemische Stabilität aufweisen [Arm83]. Polymerelektrolyte basieren auf einem Polymergrundgerüst und erhalten ihre Lithium-Ionen Leitfähigkeit durch die lösungsmittelfreie Zugabe eines Leitsalzes [Hal13][Yue16]. Dadurch können sich in einem Polymerelektrolyten sowohl Lithium-Ionen als auch die entsprechenden Anionen fortbewegen, was dazu führt, dass Polymere im Gegensatz zu den anorganischen Festelektrolyten eine Überführungszahl kleiner eins besitzen. Polymere sind in der Regel sehr flexibel und elastisch, was dafür sorgt, dass sie sich sehr gut prozessieren lassen. Bedingt durch die starke Haftwirkung der Polymeroberfläche, können sehr gut benetzte Grenzflächen zwischen Elektrodenmaterialien und den Polymerelektrolyten erzielt werden, was Grenzflächenverluste in einer Festkörperbatterie minimiert. Darüber hinaus sind Polymerelektrolyte nicht leicht entflammbar und ein fester Polymerelektrolyt kann auch im Schadensfall nicht auslaufen, was die Batteriesicherheit verbessert [Zha15]. Hinzu kommt, dass einige Polymerelektrolyte (z.B. PEO) stabil gegen metallisches Lithium sind [Arm83] und ein Lithium-Dendritenwachstum erfolgreich verhindern [Khu14].

Der große Nachteil der Polymerelektrolyte ist ihre geringe ionische Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur liegt die Ionenleitfähigkeit der Polymere lediglich zwischen 10^{-7} Scm^{-1} und 10^{-4} Scm^{-1} [Yue16]. Dies liegt daran, dass die Ionenleitfähigkeit in Polymerelektrolyten hauptsächlich durch die amorphen Phasen im Polymer bestimmt wird. Damit der Polymerelektrolyt einen hohen amorphen Anteil aufweist und die kristallinen Phasen gering sind, muss die Betriebstemperatur von Polymerelektrolyten zwischen $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$, d.h. oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , liegen. Aus diesem Grund ist der Einsatz dieser Festelektrolyte in einer Festkörperbatterie ohne entsprechendes Thermomanagement nicht möglich.

LiPON

Die glasartigen LiPON Dünnschicht-Festelektrolyte (engl. Abkürzung von „Lithium Phosphorus Oxynitride“) wurden in den 90er Jahren in den Oak Ridge Laboratorien entwickelt [Bat92]. LiPON wird in einem Sputterprozess⁴ aus einem Li_3PO_4 Target unter Stickstoffprozessgas hergestellt. Dabei entsteht, abhängig vom Prozessgasfluss und der Temperatur, ein amorpher Festelektrolyt [Lac18] mit der Stöchiometrie $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, welcher eine ionische Leitfähigkeit von bis zu $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ besitzt [Yu97]. Dadurch, dass der LiPON Festelektrolyt durch Sputtern hergestellt wird, ist es möglich dichte Festelektrolyte mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern herzustellen. Diese geringen Schichtdicken ermöglichen es Verluste,

⁴ „Sputtern“ bezeichnet einen Kathodenzerstäubungsprozess, bei dem Atome aus einem Festkörper (Target) durch den Beschuss mit Ionen herausgelöst werden, um sie dann auf einer zu beschichtenden Oberfläche abzuschneiden.

welche durch die schlechte Ionen-Leitfähigkeit von LiPON verursacht werden, geometrisch zu reduzieren.

LiPON Festelektrolyte weisen ein sehr großes Stabilitätsfenster von 0 V-5,5 V gegen Li^+/Li [Yu97] auf, was den Einsatz von metallischem Lithium [Bat00] und Hochvoltkathodenmaterialien [Li15] ermöglicht. Dadurch sind prinzipiell relativ hohe Energiedichten mit einem LiPON Festelektrolyten vorstellbar, allerdings lässt sich dies nicht realisieren, da die Flächenbelastung von Dünnschichtbatterien prozessbedingt nur sehr gering ist. Jedoch ermöglicht der Einsatz von LiPON die Lebensdauer einer Batterie auf über 10.000 Zyklen zu steigern [Li15], da LiPON bedingt durch seine enorme Stabilität kaum degradiert.

Dadurch, dass LiPON in einem sehr reproduzierbaren Sputterprozess hergestellt werden kann und sowohl gegen metallisches Lithium als auch viele Kathodenmaterialien stabil ist, wird der LiPON Festelektrolyt heute bereits kommerziell in Dünnschicht Festkörperbatterien verbaut (vgl. Kapitel 3.2). Da diese Batterien jedoch nur sehr geringe Flächenbelastungen und einen relativ hohen Innenwiderstand besitzen [Lar16], können sie lediglich in Elektronikanwendungen verbaut werden, die eine lange Lebensdauer bei geringem Kapazitätsverlust erfordern, aber keine hohe Leistung oder Batteriekapazität benötigen.

2.2.4. Stand der Technik

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 „Festelektrolyte“ erwähnt, werden Festkörperbatterien basierend auf Oxiden, Sulfiden und Polymeren bereits hergestellt und getestet. Aufgrund der verheißungsvollen Eigenschaften von Festkörperbatterien werden diese heute sowohl in Forschungseinrichtungen als auch in der Industrie intensiv erforscht. Dieses Kapitel soll einen Überblick bieten, welche Systeme heute untersucht werden und wie leistungstark diese Batterien bereits sind.

Oxide Da Festelektrolyte mit Granatstruktur einen Einsatz von metallischem Lithium zulassen und eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, sind die meisten oxidischen Festkörperbatterien heute mit Lithium Lanthan Zirkonat (LLZO) Festelektrolyten aufgebaut. Die enorme Stabilität des LLZO Festelektrolyten und die damit mögliche Steigerung der Batteriesicherheit stellen das größte Potential dieser Art von Festkörperbatterie dar. Allerdings, ist die Verarbeitung oxidischer Festelektrolyte mit einigen Herausforderungen verbunden (hohe Sintertemperaturen notwendig), weswegen heute fast ausschließlich Zellen im Labormaßstab mit LLZO Festelektrolyten hergestellt werden. Diese Laborzellen dienen dazu das prinzipielle Verhalten von LLZO-Festkörperbatterien zu erforschen, um zukünftig hochleistungsfähige Festkörperbatterien basierend auf LLZO Festelektrolyten herstellen zu können. Daher sind diese Zellen meist in einem relativ einfachen Schichtaufbau aufgebaut, wobei es zunehmend Ansätze zur Prozessierung von komplexen Kompositelektroden mit LLZO Festelektrolyten gibt. Die oxidischen Festkörperbatterien stehen durch die großen Herausforderungen

bei ihrer Verarbeitung noch am Anfang ihrer Entwicklung, sind aber langfristig gesehen verheißungsvolle Kandidaten für extrem sichere Festkörperbatterien.

Aus diesem Grund beschäftigt sich unter anderem auch der japanische Automobilhersteller Toyota seit ca. 2010 mit der Erforschung von LLZO Festelektrolyten [Oht11] [Oht16] und dem Bau und der Analyse von LLZO-Laborzellen [Oht12] [Oht13a]. Gleiches gilt für den japanischen Automobilzulieferer NGK Spark Plug, der sich seit 2009 mit der Entwicklung von oxidischen Festkörperbatterien, basierend auf einem LLZO Festelektrolyten [NGK18], auseinandersetzt und heute in der Lage ist Prototypzellen herzustellen. Dabei hat NGK einen Prozess entwickelt, der es ermöglicht den oxidischen Festelektrolyten ohne Sinterschritt zu verarbeiten, was (i) wirtschaftlicher ist und (ii) verhindert, dass die Elektrodenmaterialien im Sinterschritt zerstört werden.

Ein großes Forschungsfeld auf dem Gebiet der LLZO-basierten Festkörperbatterien ist die flächige Kontaktierung des Festelektrolyten mit metallischem Lithium und das Vermeiden der Lithium-Dendritenbildung durch den keramischen Festelektrolyten. Obwohl der LLZO Festelektrolyt stabil gegenüber Lithium ist, stellt die Prozessierung der Lithium/LLZO-Grenzfläche eine große Herausforderung dar, da Lithium sehr schlecht auf dem LLZO Elektrolyten haftet. Dadurch sind die Grenzflächenwiderstände zwischen Lithium und LLZO extrem hoch, was den sinnvollen Einsatz in einer konkurrenzfähigen Festkörperbatterie lange Zeit verhinderte. 2016 konnte durch Arbeiten von Tsai et al. [Tsa16] und Wachsman et al. [Han16] gezeigt werden, dass durch das Einbringen einer dünnen Schicht zwischen Lithium und Festelektrolyt der Grenzflächenwiderstand enorm reduziert wird, was (i) die Grenzflächenverluste reduziert und (ii) ein Dendritenwachstum durch den Elektrolyten erfolgreich verhindert. Die Untersuchung der Lithium/LLZO-Grenzfläche und das Lithium-Dendritenwachstum durch den Elektrolyten stellen bis heute einen großen Teil der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der LLZO-basierten Festkörperbatterien dar [Agu17] [Wan17] [Luo17] [Xu18] [Sha18] [Wan18]. Neben der Charakterisierung der Lithium/LLZO-Grenzfläche wird die Kompatibilität und Verfahrenstechnik zur Prozessierung der Kathode/Festelektrolyt-Grenzfläche intensiv untersucht, wobei hier die Herausforderung darin besteht, die beiden Materialien in Kontakt zu bringen, ohne dass sich die Materialien zersetzen, z.B. durch den thermischen Eintrag beim Sintern [Oht14] [vdB16] [Var18]. Um diese Problematik zu umgehen, gibt es den Ansatz LLZO in Kombination mit einer Schwefelkathode und einer ionischen Flüssigkeit in der Kompositkathode zu verwenden, was 2018 von der Gruppe um Herrn Wachsman erfolgreich publiziert wurde [Hit18]. Der Ansatz der Verwendung unterschiedlicher Elektrolyte auf Anoden und Kathodenseite wird auch mit konventionellen Kathodenmaterialien verfolgt, da das Versintern von Kathodenmaterial und LLZO extreme Herausforderungen mit sich bringt. Um dies zu umgehen wird der LLZO Elektrolyt lediglich als Schutzschicht hin zur Lithium-Anode verwendet und dann kathodenseitig z.B. eine Kompositkathode mit Aktivmaterial und einer ionischen Flüssigkeit [Sha18] oder einem organischen Elektrolyten aufgebaut [Yan17]. Beispiele für die Leistungsfähigkeit und den Aufbau aktueller Festkörperbatterien basierend auf LLZO sind in Tabelle 2.1 gegeben.

Sulfide Festkörperbatterien mit sulfidischem Festelektrolyt werden fast ausschließlich als Festkörperbatterie mit Kompositelektroden hergestellt, da die mechanischen Eigenschaften der Sulfide eine relativ einfache Herstellungen von Kompositelektroden ermöglichen. Dazu muss lediglich eine Pulvermischung aus Kathodenaktivmaterial, Festelektrolyt und Leitruß mechanisch verpresst werden [Zha17]. Da die Sulfide jedoch sehr reaktiv sind, können die Zellen nur unter Schutzgas aufgebaut werden bzw. müssen unter Schutzgas in einem gasdichten Zellgehäuse aufgebaut werden, damit sie anschließend in Umgebungsluft betrieben werden können. Weil die Herstellung relativ einfach und die ionische Leitfähigkeit der Sulfide extrem hoch ist, bieten sulfidische Festelektrolyte die Möglichkeit mittelfristig leistungsstarke Festkörperbatterien herzustellen.

Diese Technologie erlaubt kurz- bis mittelfristig den Bau eines technischen Batteriesystems, weswegen das Interesse der Industrie an sulfidischen Festkörperbatterien extrem hoch ist. So entwickeln z.B. Firmen wie Fuji Film, Samsung, Toyota⁵ [Sun17] und Solid Power (BMW) bereits sulfidische Prototypzellen und testen intensiv, ob sulfidische Festkörperbatterien zukünftig gewinnbringend hergestellt werden können. Samsung hat bereits 2014 eine 1 Ah Festkörperbatterie vorgestellt, welche nach 100 Zyklen noch 80 % Restkapazität besaß [Ito14]. Der Automobilhersteller Toyota nimmt eine Vorreiterrolle bei der Entwicklung von sulfidischen Festkörperbatterien ein und kündigt bereits an, Festkörperbatterien Anfang der 2020er Jahre in Pilotprojekten einsetzen zu wollen und möchte darüber hinaus bis 2030 in der Lage sein Festkörperbatterien im Massenmarkt einsetzen zu können [Toy18]. In Kooperation mit Prof. Ryoji Kanno (Tokyo Institute of Technology) stellte Toyota 2016 eine Hochleistungs-Festkörperbatterie vor, welche eindrucksvoll das Potential zukünftiger Festkörperbatterien und den Entwicklungsstand von Festkörperbatterien in den Laboratorien von Toyota demonstrierte [Kat16]. Diese extrem umfangreiche und detaillierte Veröffentlichung ermöglichte die Validierung des in dieser Arbeit aufgestellten Komposit-Festkörperbatteriemodells (siehe Kapitel 5.3). In der Veröffentlichung [Kat16] und der Folgenden [Kat18] wird sehr anschaulich und fundiert herausgearbeitet, wo die Vorteile einer Festkörperbatterie gegenüber einer konventionellen Batterie liegen.

Da die Sulfide relativ reaktiv sind und dadurch auch ein geringes elektrochemisches Stabilitätsfenster besitzen [Zhu16], wird aktuell intensiv an (i) der Stabilisierung der Elektrolyte geforscht [Muy18], (ii) an Beschichtungen für Elektrodenmaterialien, welche verhindern, dass der sulfidische Elektrolyt mit den Elektrodenmaterialien reagiert und (iii) am Einsatz unterschiedlicher Festelektrolyte auf Anoden- und Kathodenseite (Bilayer-Festelektrolyt). Die Übersicht in Tabelle 2.1 zeigt, dass die Kathodenmaterialien in sulfidischen Zellen immer eine Beschichtung (siehe Klammer hinter den Aktivmaterialien) benötigen und in der Regel nicht mit einer metallischen Lithium-Anode aufgebaut werden können, sondern mit Graphit oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Die sulfidischen Festkörperbatterien stellen zurzeit die langlebigsten Batterien dar und werden nur noch von der Lebensdauer von Dünnschichtbatterien übertroffen (vgl. Tabelle 2.1).

⁵ Japnische Firmen forcieren die Entwicklung von Festkörperbatterien durch den firmenübergreifenden Zusammenschluss LIBTEC.

Polymere Polymer-basierte Festelektrolytbatterien sind bereits heute kommerziell verfügbar und in Elektrofahrzeugen verbaut. Die einfache Verarbeitbarkeit und hohe Sicherheit von Polymerelektrolyten sorgen dafür, dass heute eine Vielzahl an Unternehmen an Polymer-basierten Festelektrolytbatterien forschen, entwickeln und auch bereits Exemplare produzieren. Dazu gehören unter anderem die französische Firma Bolloré, das amerikanische Startup Seeo (2015 von Bosch aufgekauft), die amerikanische Firma Ionic Materials und das chinesische Unternehmen Prologium. Bereits seit 2011 werden Lithium/PEO/LiFePO₄ Festkörperbatterien im BLUECAR Programm der französischen Bolloré Gruppe verbaut und ermöglichen eine elektrische Reichweite von bis zu 250 km, wobei die Batterie mit Hilfe eines Heizsystems auf ca. 60 °C bis 80 °C Betriebstemperatur gehalten werden muss [Sun17]. In Deutschland wurde 2010 mit einer Fahrt von München nach Berlin (605 km) das Potential einer Lithium-Metalloxid/Polymer/Graphit Festkörperbatterie demonstriert, welche, laut Hersteller, eine Energiedichte von 300 Whkg⁻¹ besitzen soll (KOLIBRI Batterie). Die herausragenden Sicherheitseigenschaften der Polymer-Festkörperbatterien werden auf den Internetseiten der Hersteller eindrücklich demonstriert (z.B. [Ion18][Pro18]).

Vergleicht man die wissenschaftlichen Veröffentlichungen bzgl. Polymer-Festkörperbatterien (siehe Tabelle 2.1) mit den von Herstellern angepriesenen Batterieeigenschaften von Polymer-Festkörperbatterien, so fällt auf, dass die Industrie deutlich optimistischer ist, dass die Polymerbatterie zukünftig die klassische Lithium-Ionen Batterie verdrängen kann.

Dünnschichtbatterie Dünnschichtbatterien sind heute kommerziell verfügbar und werden z.B. vom niederländischen Halbleiterhersteller ST Microelectronics und dem amerikanischen Unternehmen Cymbet hergestellt und vertrieben. Ihre extreme Langlebigkeit (siehe Tabelle 2.1) und die Möglichkeit der Miniaturisierung von Dünnschicht Festkörperbatterien ermöglicht den Einsatz in der Medizintechnik und Mikroelektronik. Dort werden sie „on chip“ z.B. auf RFID Chips⁶ und in „Energy Harvesting“⁷ Anwendungen eingesetzt. Dadurch, dass keine Kompositelektroden im Dünnschichtverfahren hergestellt werden können, ist die Flächenbelastung und damit die Batteriekapazität der Dünnschichtzellen stark limitiert. In der Regel bewegt sich die Kapazität der Dünnschichtbatterien lediglich im mAh-Bereich (vgl. kommerzielle 18650 Zellen⁸ mit flüssigem Elektrolyt haben ca. 3 Ah), was ausschließlich für Anwendungen mit sehr geringen Energie- und Leistungsanforderungen ausreicht. Nichtsdestotrotz gibt es ein Startup aus Michigan (Sakti3, 2015 von Dyson aufgekauft), welches öffentlichkeitswirksam die Vorteile von Dünnschichtbatterien anpreist und sich in der Lage sieht Dünnschichtbatterien für Hochenergie Anwendungen herzustellen, was aber hoch umstritten ist.

⁶ engl. Abkürzung für eine Technologie zum automatischen, berührungslosen Identifizieren: radio-frequency identification.

⁷ engl. Bezeichnung für die Gewinnung kleiner Energiemengen aus z.B. der Umgebungstemperatur, Vibrationen etc. für mobile Geräte mit geringer Leistung.

⁸ Eine 18650 Zelle ist eine zylindrische Batterie (auch Rundzelle genannt), welche die Abmaße 18 mm Durchmesser, 65 mm Höhe besitzt.

Tabelle 2.1: Übersicht moderner Festkörperbatterien eingeteilt gemäß des jeweils eingesetzten Festelektrolyts in Oxiden, Sulfiden, Polymeren und LiPON. Die Tabelle zeigt die verwendeten Elektroden- und Festelektrolytmaterialien, in Klammern die evtl. Beschichtung von Elektrodenmaterialien, die Betriebstemperatur der Zellen, die entnehmbare Kapazität der Zellen (spez. Kapazität, d.h. bezogen auf die Masse des Kathodenaktivmaterials) und die Zyklenanzahl, welche mit den Zellen erreicht werden konnte.

Anode	Festelektrolyt	Kathode	Temp.	Kapazität	Zyklusstabilität	Quelle
Li	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	LiFePO_4	RT ^[3]	140 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Luo17]
Li	$\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$	LiCoO_2	25 °C	130 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Oht12]
Oxide	$\text{Li}_7\text{La}_2,75\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_4$	RT ^[3]	103 mAhg^{-1}	50 Zyklen	[Han16]
(Al_2O_3)						
Li	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	LiFePO_4	RT ^[3]	160 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Yan17]
Li	$\text{Li}_{6,75}\text{La}_{2,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{12}$	Schwefel	RT ^[3]	1.244 mAhg^{-1}	8 Zyklen	[Hit18]
(Al_2O_3)						
Graphit	$80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$	NCA ^[1] (Li_2ZrO_3)	25 °C	120 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Ito14]
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	LiCoO_2 (LiNbO_3)	25 °C	127 mAhg^{-1}	1.000 Zyklen	[Kati6]
Graphit	$\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	LiCoO_2 (LiNbO_3)	25 °C	137 mAhg^{-1}	-	[Kati8]
Graphit	$75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$	LiCoO_2 (LiNbO_3)	60 °C	105 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Oht13b]
Graphit	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	NMC622 ^[2] (LiNbO_3)	25 °C	112 mAhg^{-1}	-	[Nam18]
In	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	LiCoO_2 ($\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$)	RT ^[3]	120 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Zha17]
Graphit	PEO-basiert	LiFePO_4	60 °C	128 mAhg^{-1}	80 Zyklen	[Kob08]
Li	Polysiloxan-basiert	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	-	130 mAhg^{-1}	> 40 Zyklen	[Oh03]
Li	Polysiloxan-basiert	LiFePO_4	25 °C	88 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Li14]
Li	Polysiloxan-basiert	LiFePO_4	100 °C	140 mAhg^{-1}	100 Zyklen	[Li14]
LiPON	LiPON	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	23 °C	122 mAhg^{-1}	10.000 Zyklen	[Li15]
Li	LiPON	LiCoO_2	-	0,7 mAh	4.000 Zyklen	[ST 14]

^[1] NCA: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$

^[2] NMC622: $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

^[3] RT: Raumtemperatur

2.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein etabliertes Verfahren zur Charakterisierung von Verlusten, die in verschiedensten elektrochemischen Systemen auftreten. Es handelt sich dabei um eine Kleinsignalmessmethode, welche das stationäre Verhalten eines elektrochemischen Systems, z.B. einer Batterie, mit Hilfe eines komplexen Widerstands – einer Impedanz – darstellen kann. Diese Charakterisierungsmethode bietet den Vorteil, dass Verluste mit unterschiedlichen Zeitkonstanten voneinander getrennt aufgelöst werden können, was mit einer klassischen Gleichstrommessung nicht möglich ist. Dadurch ermöglicht dieses Verfahren die gezielte Identifikation physikalischer Verluste und erlaubt damit limitierende Verlustprozesse zu identifizieren. Die Impedanzspektroskopie stellt also ein Verfahren dar, welches bei einer gezielten Optimierung elektrochemischer Systeme eingesetzt werden kann. Das Messprinzip, die Systemanforderungen und Auswerteverfahren sollen im Folgenden, basierend auf Arbeiten von J.R. Macdonald [Mac87] und M.E. Orazem [Ora08], eingeführt werden.

2.3.1. Messprinzip und Systemanforderungen

Bei der EIS handelt es sich um eine Kleinsignalmessmethode, wobei ein elektrochemisches System durch eine periodische Anregung leicht aus seinem stationären Arbeitspunkt ausgelenkt und die Systemantwort gemessen wird. Dies wird in der Regel mit einem sinusoiden Anregungssignal durchgeführt (siehe Abbildung 2.9a). Dabei kann grundlegend in eine potentiostatische und eine galvanostatische Anregung unterschieden werden (siehe Tabelle 2.2).

Um die Impedanz, wie in Tabelle 2.2 gezeigt, berechnen zu können, wird das Spannungssignal durch das Stromsignal dividiert und man erhält die Impedanz für die Frequenz ω . Ändert man nun die Frequenz des Anregungssignals systematisch, erhält man für jede Anregungsfrequenz eine Impedanz und man spricht von einem Impedanzspektrum. Diese frequenzabhängige Impedanz wird oft in der komplexen Ebene, dem sogenannten Nyquist-Diagramm, aufgetragen (siehe Abbildung 2.9b). Da elektrochemische Systeme meist kapazitiv sind (d.h. der Imaginärteil ist negativ), ist es in der Literatur verbreitet die imaginäre Achse im Nyquist-Diagramm an der realen Achse zu spiegeln. Im Nyquist Diagramm (siehe Abbildung 2.9) können dann Verlustprozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten in Form von überlappenden Halbkreisen – sogenannten Polarisationsprozessen – identifiziert werden.

Damit die Impedanzspektroskopie tatsächlich das stationäre Verhalten eines elektrochemischen Systems korrekt abbilden kann muss das System kausal, linear und zeitinvariant sein.

Die Kausalität des elektrochemischen Systems Batterie ist immer gegeben, da die Systemantwort einer Batterie ausschließlich von gegenwärtigen oder vergangenen Anregungssignalen abhängt jedoch nicht von zukünftigen.

Tabelle 2.2: Übersicht zu den sinusoiden Anregungssignalen und Systemantworten unterteilt in potentiostatische und galvanostatische Anregung, sowie die Berechnung der Impedanz aus den Strom/Spannungssignalen.

	potentiostatisch	galvanostatisch
Anregung:	$u(t) = \hat{U} \cdot \sin(\omega \cdot t)$	$i(t) = \hat{I} \cdot \sin(\omega \cdot t)$
Systemantwort:	$i(t) = \hat{I}(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi(\omega))$	$u(t) = \hat{U}(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi(\omega))$
Impedanz:	$Z(\omega) = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \cdot e^{j\varphi(\omega)} = Z(\omega) \cdot e^{j\varphi(\omega)} = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega)$	

\hat{U} : Spannungsamplitude; \hat{I} : Stromamplitude; ω : Kreisfrequenz ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$); t : Zeit;
 φ : Phasenverschiebung; Z : Impedanz; Z' : Realteil der Impedanz; Z'' : Imaginärteil der Impedanz;

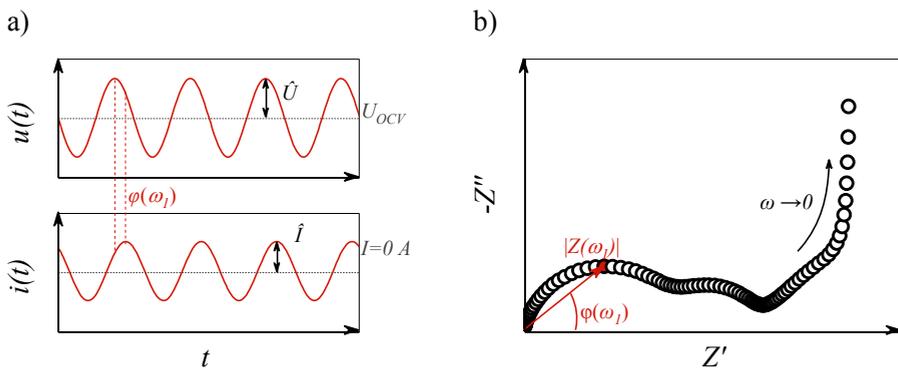


Abbildung 2.9: a) Schematische Darstellung eines potentiostatischen Anregungssignals (oben) und der Stromantwort (unten) mit den zugehörigen Strom-/Spannungsamplituden und der Phasenverschiebung beider Signale. b) Schematische Darstellung eines Batterie-Impedanzspektrums in Nyquist Auftragung, in welchem beispielhaft die Phasenverschiebung und der Betrag eines Impedanzpunktes hervorgehoben wird, um zu verdeutlichen, wie man von der sinusoiden Systemanregung und Systemantwort auf eine komplexe Impedanz kommt. Z' ist der Realteil und Z'' ist der Imaginärteil der komplexen Impedanz.

Die Linearität ist im Kontext der Batterie nicht per se gegeben, da, abhängig von der Anregungsamplitude, die Antwort des Systems Batterie hoch nichtlinear sein kann. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die Amplitude des Eingangssignals die Batterie so wenig wie

möglich aus dem stationären Arbeitspunkt auslenkt, damit die Antwort noch linear ist. Ob die Anregungsamplitude korrekt gewählt wurde, muss mit einer Variation der Anregungsamplitude überprüft werden. In der Regel werden Batterien so angeregt, dass der stationäre Arbeitspunkt lediglich um ± 10 mV verlassen wird.

Die Zeitinvarianz fordert, dass die Batterie sich zu Beginn einer Messung und am Ende einer Messung im identischen Arbeitspunkt befindet. Da Impedanzmessung bis hin zu kleinen Frequenzen mehrere Stunden dauern können, ist es extrem wichtig, dass selbst kleinste Arbeitspunktdrifts bereits vor Messbeginn abgeklungen sind. Dies ist nur dann der Fall, wenn Randbedingungen wie Temperatur und Ladezustand der Batterie vor der EIS Messung tatsächlich korrekt eingestellt wurden. D.h. es ist wichtig, dass sichergestellt ist, dass die Batterie ein thermisches und Ladezustands-Equilibrium erreicht hat. Durch Ausgleichsvorgänge in einer Batterie kann das Erreichen eines stationären Zustandes, abhängig von der Vorgeschichte und der beabsichtigten Messdauer (also Minimalfrequenz), mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Ob die Impedanzmessung tatsächlich an einem zeitinvarianten System durchgeführt wurde, kann nach der Messung mit Hilfe eines Kramers-Kronig Validitätstests überprüft werden.

2.3.2. Messdatenqualität: Linearer-Kramers-Kronig Test

Die Qualitätsüberprüfung der Impedanzmessdaten kann mittels eines sogenannten Kramers-Kronig Tests durchgeführt werden. Dieser Test verknüpft den Real- und Imaginärteil einer Messung über die Kramers-Kronig Transformation, welche auf dem Prinzip der Kausalität beruht. Dieser Test geht auf Arbeiten von H.A. Kramers und R.L. Kronig anfang des zwanzigsten Jahrhunderts [Kro26] [Kro28] zurück und wird nach Schönleber [Sch14] durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\Re\{Z(\omega)\} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \Im\{Z(\omega')\}}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.8)$$

$$\Im\{Z(\omega)\} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot \Re\{Z(\omega')\}}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.9)$$

ω : Kreisfrequenz; Z : Impedanz; π : Kreiszahl

Diese Gleichungen ermöglichen das Berechnen des Imaginärteils aus dem Realteil und umgekehrt. Aus dem Vergleich der berechneten Werte mit den gemessenen Werten kann dann das sogenannten Kramers-Kronig Residuum gebildet werden (siehe Abbildung A.1b). Ist der berechnete Wert nicht identisch mit dem gemessenen Wert, bzw. ist die Abweichung beider Werte sehr groß, sind die Messdaten nicht Kramers-Kronig transformierbar und damit zeitvariant oder nichtlinear [Bou95]. Da die Integration realer Messdaten in einem Frequenzbereich von 0 bis ∞ nicht möglich ist, wurde 1992 von Agarwal et al. [Aga92] eine Möglichkeit vorgestellt reale Messdaten mittels R||C-Gliedern auf Kramers-Kronig Transformierbarkeit zu

prüfen. Dies beruht auf der Annahme, dass ein $R||C$ -Glied Kramers-Kronig transformierbar ist und damit ein reales Impedanzspektrum, welches über eine Serienschaltung mehrerer $R||C$ -Glieder darstellbar ist, auch Kramers-Kronig konform sein muss. Das bedeutet, dass ein reales Impedanzspektrum mit einer diskreten Anzahl an $R||C$ -Gliedern angepasst wird und dann der Unterschied zwischen $R||C$ -Glieder Anpassung und Messdaten als Gütemaß für Kramers-Kronig Transformierbarkeit herangezogen wird. Die Anpassung (Fit) von $R||C$ -Gliedern an reale Messdaten und die Gültigkeit dies für sämtliche elektrochemischen Systeme tun zu dürfen war lange Zeit Gegenstand intensiver Forschung [Bou95] [Sch14] [Sch15a], welche in einem am IAM-WET entwickelten Softwaretool (LIN-KK⁹ [Sch15b]) zusammengefasst ist.

2.3.3. Datenanalyse: Verteilung der Relaxationszeiten

Die Methode der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT: engl. Abkürzung für „distribution of relaxation times“) dient der Entfaltung von überlappenden Polarisationsprozessen komplexer Impedanzspektren. Das Konzept der DRT wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts für Dielektrika und Kondensatoren durch Schweidler und Wagner vorgestellt [vS07] [Wag13], wobei diese Analysemethode zunächst wenig verbreitet war. Erst Anfang des 21. Jahrhunderts fand die Verteilung der Relaxationszeiten flächendeckenden Einzug in die Auswertung elektrochemischer Systeme [IT17], wie der Festoxidbrennstoffzelle [Sch02] [Bou17b] und der Lithium-Ionen Batterie [Sch13b] [III13].

Die Verteilung der Relaxationszeiten kann durch das Lösen folgender Gleichung berechnet werden:

$$Z(\omega) = R_0 + \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.10)$$

wobei gilt:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = R_{pol} \quad (2.11)$$

R_0 : Realteil für $f \rightarrow \infty$; R_{pol} : Polarisationswiderstand; τ : Relaxationszeit; $g(\tau)$: Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten; $Z(\omega)$: Impedanz; ω : Kreisfrequenz ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$)

Diese Gleichung beschreibt, dass ein Kramers-Kronig transformierbares Impedanzspektrum mit einer Serienschaltung von einem hochfrequenten ohmschen Widerstand und unendlich vielen $R||C$ -Gliedern dargestellt werden kann. Bildlich gesprochen beschreibt der erste Summand der Gleichung 2.10 (R_0) den Realachsendurchtritt des Impedanzspektrums für hohe Frequenzen und der zweite Summand (R_{pol}) den komplexen Polarisationswiderstand des Impedanzspektrums. Da Messdaten nie für unendlich viele Frequenzpunkte aufgezeichnet

⁹ Das Softwaretool kann unter <https://www.iam.kit.edu/wet/4740.php> frei heruntergeladen werden.

werden und Gleichung 2.10 numerisch gelöst wird, handelt es sich in Realität nicht um ein zu lösendes Integral sondern um eine Summe aus endlich vielen R||C-Gliedern, welche logarithmisch verteilte Zeitkonstanten besitzen.

Die Lösung dieser Gleichung stellt ein schlecht gestelltes inverses Problem dar, was bedeutet, dass es mehrere mögliche Lösungen für $g(\tau)$ gibt. Es gilt also, die einfachste optimale Lösung für die Verteilung der Relaxationszeiten zu finden, was heute entweder über eine Fourier-Transformation [Sch02] oder eine Tikonov-Regularisierung [Son08] realisiert wird. Die in dieser Arbeit verwendete Methode der DRT Berechnung basiert auf der Tikonov-Regularisierungsmethode (IAM-WET Software: „All-Fit“), welche einen Regularisierungsfaktor benötigt, der eine Glättung der errechneten Verteilungsfunktion $g(\tau)$ bewirkt und damit das Auftreten von Artefakten erfolgreich verhindert [Sch17b]. Dieser freie Parameter sollte in der Praxis so groß gewählt werden, dass Artefakte unterdrückt werden, jedoch so gering wie möglich um eine DRT zu erhalten, welche die Impedanzdaten korrekt nachbildet.

Die Verteilungsfunktion g wird üblicherweise nicht über der Relaxationszeit τ sondern über der Frequenz $f = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau}$ aufgetragen, wie in Abbildung 2.10 gezeigt. Die einzelnen Peaks in der DRT-Auftragung zeigen dabei die charakteristischen Frequenzen (bzw. Zeitkonstanten) der unterschiedlichen Polarisationsprozesse (P_1, P_2, P_3, P_4) in einem Impedanzspektrum an und die Fläche unter den Peaks entspricht dem Polarisationswiderstand der zugehörigen Prozesse. Da Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten in der DRT-Auftragung sehr gut voneinander getrennt werden können, ist diese Methode sehr gut geeignet die Anzahl an Polarisationsprozessen in einem zunächst unbekanntem elektrochemischen System zu identifizieren, was die Entwicklung einer geeigneten physikalisch motivierten Modellvorstellung des Systems ermöglicht.

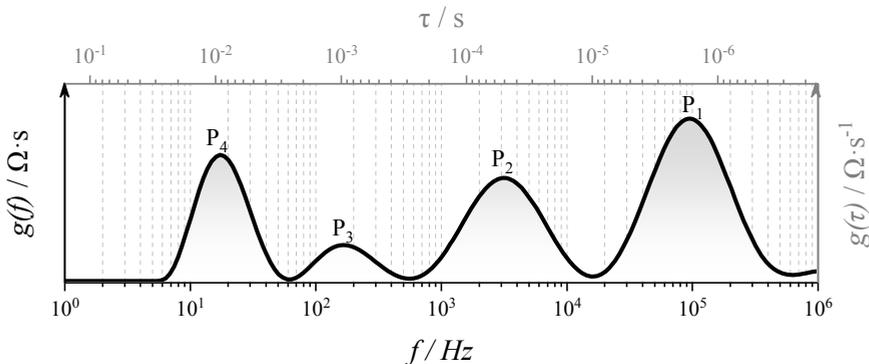


Abbildung 2.10: Verteilung der Relaxationszeiten des Impedanzspektrums aus Abbildung 2.9 b). In schwarz über der Frequenz f aufgetragen und in grau über der Relaxationszeit τ aufgetragen.

2.3.4. Datenanpassung: Complex Nonlinear Least Square Fit

Um die gemessenen Impedanzdaten schließlich quantitativ auswerten zu können, muss ein Modell an die Messdaten angepasst werden, welches in der Lage ist, die Messdaten korrekt zu beschreiben. Die Wahl des Modells ist dabei von grundlegender Bedeutung, damit letztendlich Rückschlüsse auf die physikalischen Verlustprozesse des untersuchten elektrochemischen Systems möglich sind. Um die Modellordnung möglichst gering zu halten und trotzdem physikalische Prozesse quantifizieren zu können, ist es wichtig die Modellordnung über Verfahren wie z.B. die DRT-Analyse zu identifizieren und deren physikalischen Ursprung anschließend über Parametervariationen zu validieren. Bei Batterien bietet es sich an, Parameter wie den Ladezustand und die Temperatur zu variieren, oder symmetrische Zellen bzw. Halbzellen aufzubauen, die eine klare Unterscheidung von Kathoden- und Anodenprozessen erlauben (siehe z.B. [III14]).

In der Regel werden Impedanzspektren über elektrische Ersatzschaltbildelemente nachgebildet, welche im Kapitel 2.3.5 „Ersatzschaltbildelemente“ vorgestellt werden.

Die Anpassung eines Modelles an die Messdaten wird in dieser Arbeit mittels der Methode der kleinsten Quadrate bzw. eines „Complex Nonlinear Least Square Fit“ (Abkürzung: CNLS) durchgeführt. Diese Methode basiert auf der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate S . Das Fehlerquadrat beschreibt hierbei die relative quadratische Abweichung¹⁰ von Modellwert und Messwert im entsprechenden Frequenzpunkt für den Real- und Imaginärteil der Impedanz, wie in Gleichung 2.12 gezeigt [Mac77] [Bou04].

$$S = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{Z'_{Modell}(\omega_i) - Z'_{Messung}(\omega_i)}{|Z'_{Messung}(\omega_i)|} \right)^2 + \left(\frac{Z''_{Modell}(\omega_i) - Z''_{Messung}(\omega_i)}{|Z''_{Messung}(\omega_i)|} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

S : Summe der Fehlerquadrate; $Z''(\omega)$: Imaginärteil der Impedanz; $Z'(\omega)$: Realteil der Impedanz; ω : Kreisfrequenz

Nachdem das Impedanzmodell mit Startwerten vorparametriert ist, beginnt ein Algorithmus die Modellparameter sukzessive zu ändern, wobei nach einem Minimum von S gesucht wird. Die initiale Parametrierung des Modells erfolgt mit Hilfe der Impedanzdaten in Nyquist-Auftragung (ermöglicht ein einfaches Ablesen der Widerstände) und der DRT (ermöglicht ein einfaches Ablesen der charakteristischen Frequenzen). Hierbei ist wichtig zu betonen, dass eine hinreichend genaue Vorparametrierung und das Festsetzen von Parametergrenzen

¹⁰ Neben der relativen Abweichung von Modell und Messung, gibt es auch Impedanzspektren bei welchen es vorteilhaft ist, die absolute Abweichung von Modell und Messung als Gütemaß zu verwenden, falls z.B. die Impedanz für sehr hohe Frequenzen gegen Null geht.

entscheidend ist, damit die Modellanpassung auch physikalisch interpretierbar ist und nicht nur das Impedanzverhalten nachstellt.

2.3.5. Ersatzschaltbildelemente

Wie auf Seite 35 „Datenanpassung“ eingeführt, benötigt man für die Quantifizierung von Impedanzdaten ein Modell, welches das Impedanzverhalten physikalisch motiviert nachstellen kann. Ersatzschaltbildmodelle bieten dabei eine elegante Möglichkeit Impedanzspektren relativ einfach mit einer seriellen bzw. parallelen Verschaltung unterschiedlicher Ersatzschaltbildelemente darzustellen. Die Basiselemente, auf welchen die Ersatzschaltbildmodelle dieser Arbeit beruhen, sollen in diesem Kapitel eingeführt werden.

Die Grundlage fast aller Ersatzschaltbilder in der Elektrochemie basieren auf dem ohmschen Widerstand R , der Induktivität L , der Kapazität C und dem Konstantphasenelement Q_{CPE} (engl. Abkürzung CPE). Deren Impedanzausdruck kann wie folgt beschrieben werden:

$$Z_R(\omega) = R \quad (2.13)$$

$$Z_L(\omega) = j \cdot \omega \cdot L \quad (2.14)$$

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (2.15)$$

$$Z_{Q_{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q_{CPE} \cdot (j \cdot \omega)^n} \text{ bzw. } \frac{1}{(j \cdot \omega \cdot Q_{CPE})^n} \quad (2.16)$$

Z : Impedanz; ω : Kreisfrequenz; R : ohmscher Widerstand; L : Induktivität; C : Kapazität; Q_{CPE} : Konstantphasen-Pseudokapazität; n : Konstantphasen-Exponent

Die Elemente R , L und C sind klassische elektrotechnische Ersatzschaltbildelemente, welche das Impedanzverhalten eines ohmschen Widerstands, einer Spule bzw. eines Kondensators beschreiben. Der ohmsche Widerstand ist dabei ein frequenzunabhängiger realer Wert. Kapazitäten bzw. Induktivitäten sind hingegen rein imaginär und frequenzabhängig, wobei Strom und Spannung um 90° Phasenverschoben sind. Das Impedanzverhalten dieser Elemente beschreibt Verluste wie z.B. Leitungswiderstände (R), Doppelschichtkapazitäten (C) oder Kabelinduktivitäten (L).

Das Konstantphasenelement ist kein klassisches elektrotechnisches Ersatzschaltbildelement, sondern ein empirisches Element, welches bereits 1941 [Col41] verwendet wurde, um das Impedanzverhalten von realen Proben nachzubilden. Da Q_{CPE} keine physikalische Bedeutung

hat, gibt es verschiedene Schreibweisen für den Impedanzausdruck dieses Elements (siehe Gleichung 2.16). Das Konstantphasenelement wird entweder in Kombination mit einem parallel geschalteten Widerstand verwendet um Grenzflächenprozesse darstellen zu können (siehe nächster Abschnitt) oder einzeln, um das reale Verhalten einer blockierenden Elektrode zu beschreiben. Der Exponent n kann dabei von 0 bis 1 variiert werden, wobei der Impedanzausdruck für $n = 1$ dem eines Kondensators gleicht. Über den exakten physikalischen Ursprung dieses Impedanzverhaltens herrscht kein Konsens [Sho09]. Der Exponent n wird in Zusammenhang mit der Oberflächenrauheit [De 65], fraktalen Oberflächen [Nyi85] oder anormaler Diffusion [Rez16] diskutiert.

$R||C$ und $R||Q_{CPE}$ Element

Neben den „einfachen“ Ersatzschaltbildelementen gibt es simple Parallelschaltungen dieser Elemente, welche z.B. im Falle einer $R||C$ Verschaltung (siehe Gleichung 2.17) das physikalische Verhalten eines Grenzflächenprozesses beschreiben (Falls der Zufluss der Spezies zur Grenzfläche vernachlässigbar ist [Sch17a]).

$$Z_{RC}(\omega) = Z_R||Z_C = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot R \cdot C)} = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)} \quad (2.17)$$

$$Z_{RQ_{CPE}}(\omega) = Z_R||Z_{Q_{CPE}} = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot R \cdot Q_{CPE})^n} = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^n} \quad (2.18)$$

Z: Impedanz; ω : Kreisfrequenz; R : ohmscher Widerstand; C : Kapazität; Q_{CPE} : Konstantphasen-Pseudokapazität; n : Konstantphasen-Exponent; τ : Relaxationszeit¹¹

Da in der Regel die Impedanz realer Grenzflächenprozesse nicht mit einem idealen $R||C$ -Glieder beschrieben werden kann, wird auch hier ein Konstantphasenelement anstatt einer Kapazität eingesetzt, um dem realen Grenzflächenverhalten Rechnung zu tragen [Ill14] (siehe Gleichung 2.18). Der Unterschied zwischen einem idealen $R||C$ -Glieder und der Impedanz, welche mit einem $R||Q_{CPE}$ -Glieder beschrieben werden kann ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Man sieht deutlich, dass, je kleiner der Exponent n gewählt wird, desto mehr wird der ideale $R||C$ -Halbkreis im Nyquist-Diagramm abgeflacht. Die Anwendung von $R||Q_{CPE}$ -Gliedern in der Praxis zeigt, dass der Exponent n in einer realen Anwendung Werte von 0,7 nicht unterschreiten sollte, falls der damit beschriebene Prozess physikalisch interpretiert werden soll. In der DRT-Auftragung ist zu sehen, dass, je kleiner der Exponent n gewählt wird, der Peak in der DRT umso mehr verbreitert wird. Die Peakverbreiterung des $R||C$ -Glieders in Abbildung 2.11 ist alleine durch die numerische DRT Berechnung bedingt, obwohl ein ideales $R||C$ -Glieder nur exakt eine Relaxationszeitkonstante besitzt und damit idealerweise als Dirac-Funktion in der DRT Auftragung beschrieben werden sollte [IT17]. $R||C$ -Glieder

¹¹ Nach einer Zeit $t = \tau$ ist die Spannung über einem $R||C$ -Glieder zu 63% aufgeklungen.

bzw. $R||Q_{CPE}$ -Glieder werden im Kontext der Batterie für die modellhafte Beschreibung von Grenzflächenvorgängen, wie z.B. der Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrodenaktivmaterial eingesetzt [Sch17a].

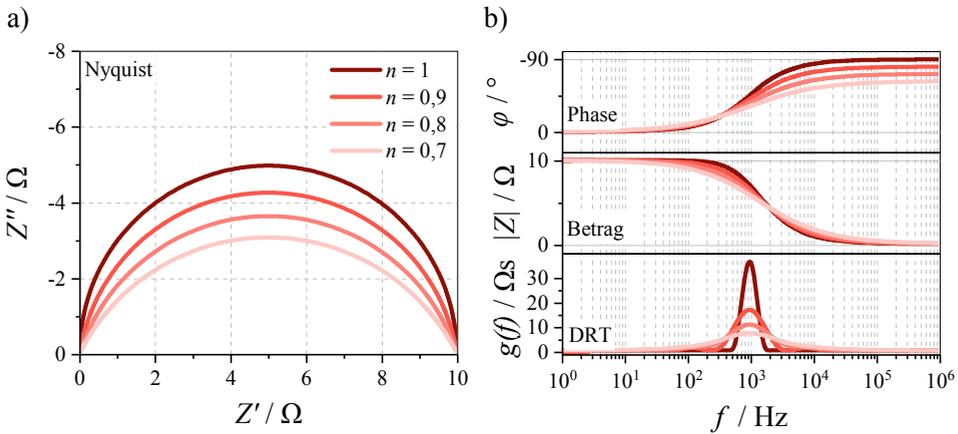


Abbildung 2.11: a) Nyquist-Diagramm von einem $R||C$ -Glied ($n = 1$) und drei verschiedenen $R||Q_{CPE}$ -Gliedern mit den Exponenten $n = 0,9; 0,8; 0,7$. b) Phase, Betrag und DRT der $R||Q_{CPE}$ bzw. $R||C$ -Glieder aus a). Die Impedanzen der $R||C$ bzw. $R||Q_{CPE}$ Elemente wurde für $R = 10 \Omega$ und $\tau = 1,59 \cdot 10^{-4} s$ berechnet.

Warburg Element

Zusätzlich zu diesen relativ einfachen Verschaltungen gibt es komplexere Verkettungen von Ersatzschaltbildelementen, welche z.B. die komplexe Impedanz eines Fickschen Diffusionsprozesses beschreiben – die sogenannte Warburg-Impedanz. Dieser Impedanzausdruck wird aus den beiden Fickschen Diffusionsgesetzen hergeleitet [Sch17a], wobei man zwischen einer (i) blockierenden und einer (ii) nicht-blockierenden Randbedingung unterscheidet. Das bedeutet bildlich erklärt, dass die Spezies entweder (i) in eine Senke diffundieren und sich dort anreichern oder (ii) durch ein Medium hindurchdiffundieren kann. Mathematisch erklärt, gilt für einen eindimensionalen Diffusionsprozess von $x = 0$ bis $x = L_{Diff}$ unter Randbedingung (i): Der Diffusionsstrom an der Stelle $x = L_{Diff}$ kommt zum Erliegen ($I_{x=L_{Diff}} = 0$) und unter Randbedingung (ii): Der Diffusionsstrom an der Stelle x kommt nicht zum Erliegen ($I_{x=L_{Diff}} = I_{Diff}$ für $I_{Diff} > 0$) und die Konzentration ändert sich nicht mit der Zeit ($\frac{dc}{dt} = 0$). Anhand einer Batterie erklärt heißt das also: der Diffusionsvorgang von Lithium im Aktivmaterial der Batterieelektroden wird durch den Fall (i) beschrieben und die Diffusion eines Lithium-Ions in einem Flüssigelektrolyten wird mit Fall (ii) beschrieben (siehe [Sch17a]). Zur Unterscheidung beider Diffusionsimpedanzen wird die Impedanz für Randbedingung (i) als „Finite Space Warburg Impedanz“ (FSW) und die Diffusionsimpedanz für Randbedingung (ii) als „Finite Length Warburg Impedanz“ (FLW) beschrieben. Wie der Name sagt, spielt also

bei der FSW-Impedanz das Diffusionsvolumen (wie viele Spezies bekomme ich in die Senke?) und bei der FLW-Impedanz die Diffusionslänge (wie lang ist der Diffusionsweg?) die entscheidende Rolle bei der Beschreibung dieser Diffusionsprozesse. Die Impedanzausdrücke dieser Diffusionsprozesse für eine 1D-Diffusionsgeometrie können nach [Mac87] mit Gleichung 2.19 und 2.20 beschrieben werden. Für eine exakte Herleitung der Diffusionsimpedanzen sei auf die gemeinsame Veröffentlichung mit Schönleber et al. [Sch17a] verwiesen.

$$Z_{FSW}(\omega) = \frac{R_g \cdot T \cdot L_{Diff}}{(z \cdot F)^2 \cdot c_0 \cdot D} \cdot \frac{\coth\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot L_{Diff}\right)}{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot L_{Diff}\right)} \quad (2.19)$$

$$Z_{FLW}(\omega) = \frac{R_g \cdot T \cdot L_{Diff}}{(z \cdot F)^2 \cdot c_0 \cdot D} \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot \frac{L_{Diff}}{2}\right)}{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot L_{Diff}\right)} \quad (2.20)$$

Z: Impedanz; ω : Kreisfrequenz; R_g : ideale Gaskonstante; T : Temperatur; L_{Diff} : Diffusionslänge; z : Anzahl ausgetauschter Ladungsträger; F : Faradaykonstante; c_0 : Konzentration; D : Diffusionskonstante

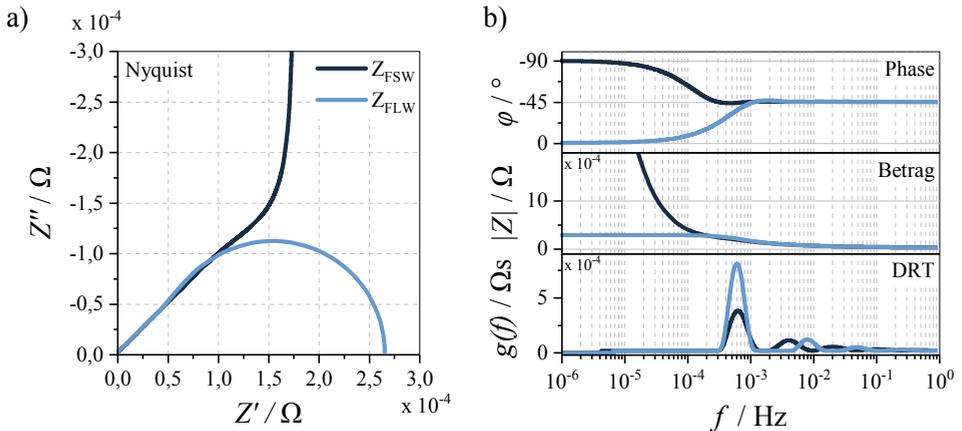


Abbildung 2.12: a) Nyquist-Diagramm von einem Finite Space Warburg Element (FSW) und einem Finite Length Warburg Element. b) Phase, Betrag und DRT von Z_{FSW} und Z_{FLW} aus a). Die Impedanzen von Z_{FSW} und Z_{FLW} wurden für $T = 298 \text{ K}$; $L_{Diff} = 50 \mu\text{m}$; $c_0 = 25000 \text{ mol m}^{-3}$; $D = 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet.

Zwei beispielhafte Diffusionsimpedanzen (Z_{FSW} und Z_{FLW}) sind in Abbildung 2.12a in der komplexen Ebene gezeigt und die korrespondierenden Werte für Phase, Betrag und DRT in Abbildung 2.12b. Man erkennt deutlich, dass beide Impedanzen für hohe Frequenzen einen

Phasenwinkel von -45° aufweisen, sich jedoch für tiefe Frequenzen unterscheiden. Die FSW Impedanz wird rein kapazitiv, wohingegen die FLW Impedanz für tiefe Frequenzen ohmsch wird. In der DRT Auftragung ist zu erkennen, dass diese Diffusionsimpedanzen nicht nur einen charakteristischen Peak in der Verteilung der Relaxationszeiten besitzen, sondern neben dem hohen Hauptpeak weitere kleinere Peaks hin zu höheren Frequenzen aufweisen. Um die DRT eines Systems, welches einen diffusiven Verlustprozess besitzt korrekt interpretieren zu können ist es wichtig zu wissen, dass eine Diffusionsimpedanz in der DRT Auftragung mit mehreren abnehmenden Peaks beschrieben wird. Für die ausführliche Diskussion der DRT einer Warburg Impedanz sei auf eine Veröffentlichung von Bernard Boukamp verwiesen [Bou17a].

Kettenleitermodell

Ein Kettenleitermodell (engl. „transmission line model“, abgekürzt TLM) ermöglicht die physikalische Beschreibung zweier paralleler Strompfade, welche über eine komplexe Impedanz miteinander gekoppelt sind (siehe Abbildung 2.13). Diese Art von Impedanz wurde bereits 1960 von Euler und Nonnenmacher vorgestellt, um die Stromverteilung in porösen Elektroden zu berechnen [Eul60]. Dabei beschreibt der obere Pfad χ_2 den Weg der Elektronen vom Stromableiter in die Tiefe der Elektrode und der untere Pfad χ_1 den Weg der Ionen vom Elektrolytvolumen hin zur Reaktionszone an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrodenmaterial. Beide Pfade werden über die komplette Elektrodendicke $l_{Elektrode}$ über die Grenzflächenimpedanz ζ miteinander verbunden, welche die Reaktion an der Elektrolyt/Elektroden-Grenzfläche beschreibt. Insbesondere dicke Kompositelektroden erfordern eine Beschreibung mit Hilfe dieser Art Ersatzschaltbildmodell, da die elektrochemischen Prozesse in einer Kompositelektrode eine zeitliche Verteilung aufweisen [Ogi15], abhängig davon wie schnell Ionen und Elektronen zur Reaktionszone transportiert werden können. Dadurch ist es nicht möglich die Grenzflächenreaktion komplexer Kompositelektroden nur mit einem einfachen $R||C$ oder $R||Q_{CPE}$ Glied zu modellieren, da diese Elemente lediglich eine Zeitkonstante bzw. eine symmetrische Verteilung um eine Zeitkonstante besitzen. Ein Kettenleitermodell ermöglicht also die homogenisierte 1D längenabhängige Beschreibung der Impedanz einer Kompositelektrode.

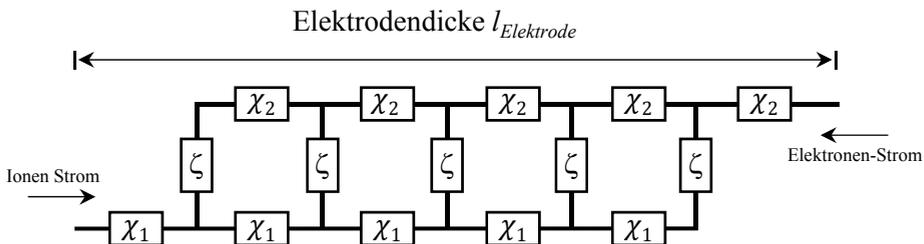


Abbildung 2.13: Ersatzschaltbild eines Kettenleitermodells für Kompositelektroden mit einem ionisch leitenden Pfad χ_1 , einem elektronisch leitenden Pfad χ_2 und der Elektrochemie (Grenzflächenreaktion) ζ .

Solch ein Ersatzschaltbild kann nach Bisquert et al. [Bis99] mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$Z_{TLM}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(l_{\text{Elektrode}} + \frac{2 \cdot \kappa}{\sinh\left(\frac{l_{\text{Elektrode}}}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{l_{\text{Elektrode}}}{\kappa}\right) \quad (2.21)$$

$$\kappa = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

χ_1 : ionischer Widerstand pro Längeneinheit; χ_2 : elektronischer Widerstand pro Längeneinheit; Z : Impedanz; $l_{\text{Elektrode}}$: Elektrodendicke; κ : Eindringtiefe; ζ : Grenzflächenimpedanz

Dabei sind χ_1 und χ_2 Impedanzen pro Längeneinheit homogenisiert über die gesamte Elektrodenfläche. Ihre Abhängigkeit von der Frequenz ω wird dabei durch die Transporteigenschaften der beiden Phasen bestimmt. In aller Regel weist die elektronisch leitfähige Phase ein rein ohmsches Verhalten auf, wobei die ionische leitende Phase abhängig von den Materialeigenschaften auch mit Hilfe einer komplexen Impedanz beschrieben wird. ζ beschreibt die Impedanz der dreidimensional verteilten Grenzflächen im Komposit, abhängig von der aktiven Oberfläche pro infinitesimales Längenstück der Elektrode. Diese Grenzflächenimpedanz kann, abhängig von den Eigenschaften der verwendeten Materialien, beliebig komplex gestaltet sein. Im einfachsten Fall kann die Grenzflächenimpedanz z.B. mit einem $R||C$ Glied beschrieben werden. κ beschreibt die Eindringtiefe in die Elektrode, welche durch die Impedanz der Grenzfläche und den beiden Pfaden in die Tiefe der Elektrode bestimmt wird. Ist die Eindringtiefe geringer als die tatsächliche Elektrodendicke, gibt es elektrochemisch inaktive Bereiche in der Elektrode. Die Anwendung eines Kettenleitermodells zur Beschreibung von Festkörper-Kompositelektroden wird in Kapitel 5.3 beschrieben.

2.4. Modellierung von Batterien

Die Modellierung von Batterien spielt heute eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung und Regelung von kommerziellen Batterien, da die Rechenleistung heutiger Computer eine schnelle Berechnung unterschiedlichster Batterieeigenschaften erlaubt [Sch13a]. So müssen heute z.B. nicht erst zig unterschiedliche Zellen aufgebaut werden, um die optimale Zelle für eine bestimmte Anwendung zu entwickeln, sondern ein Modell prädiziert schnell und kostengünstig ein optimales Zelldesign, welches dann gebaut werden kann. Oder aber man beschreibt mit einem Modell das Verhalten einer kommerziellen Zelle und kann dann mit Hilfe des Modells gezielt Betriebsbedingungen vorhersagen unter welchen eine Zelle optimal arbeiten kann bzw. die geringste Alterung aufweist. Neben einer beschleunigten Entwicklung von Batterien und deren Betriebsstrategie werden heute echtzeitfähige Batteriemodelle einge-

setzt, um Batteriesysteme zu steuern und zu regeln, was z.B. eine Reichweitenschätzung im Elektromobil oder eine Vorhersage der Akkulaufzeit im Smartphone ermöglicht.

Diese und weitere Anwendungen benötigen ein Batteriemodell, welches in der Lage sein muss abhängig von der Anwendung unterschiedlichste Batteriegrößen modellieren zu können. Da nie alle Kenngrößen einer Batterie in einem Modell abgebildet werden können, ohne dass Parametrierungs- und Rechenaufwand exorbitant groß werden, haben Modelle immer bestimmte Randbedingungen und Geltungsbereiche. Bei der Wahl der Randbedingungen ist entscheidend welche Aussagekraft das Modell am Ende haben muss und welche Parameter für die spezifische Fragestellung vernachlässigt werden dürfen. Dabei ist wichtig zu beachten, dass nicht zwangsläufig das detailreichste und komplexeste Modell die beste Lösung für das gestellte Modellierungsproblem darstellt, sondern dass es wichtig ist das optimale Modell für eine Anwendung zu finden. Dazu muss man sich bewusst machen, welche Parameter bzw. welches Verhalten das Modell abbilden können muss, um in der entsprechenden Anwendung eingesetzt werden zu können. Es stellt sich also auf der einen Seite die Frage: Welche Batterieparameter bzw. -eigenschaften sollen berechnet werden – elektrische, mechanische, thermische etc. und: Wie detailreich müssen diese Eigenschaften abgebildet werden können? Reicht es das Verhalten zu modellieren oder muss die zugrundeliegende Physik korrekt abgebildet werden? Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass der Modellansatz mit vertretbarem Aufwand parametrisiert und validiert werden kann. Hat man diese Fragen geklärt kann mit der Modellentwicklung begonnen werden.

In dieser Arbeit soll das elektrochemische Verhalten einer Festkörperbatterie modelliert werden, welches mit unterschiedlich komplexen Modellansätzen erfolgen kann, die im Folgenden vorgestellt werden sollen.

2.4.1. Verhaltensmodelle

Möchte man beispielsweise die entnehmbare Kapazität, die Überspannung, die Lebensdauer oder den Ladezustand einer Batterie möglichst einfach beschreiben können, bedient man sich eines Verhaltensmodells. Diese Art von Modell bildet das Verhalten einer Batterie für eine begrenzte Anzahl an Betriebsbedingungen korrekt ab, basiert jedoch nicht auf physikalischen Gleichungen. Solche Modelle sind in der Regel relativ einfach aufgebaut und benötigen eine sehr geringe Anzahl an Parametern zur Berechnung der Ausgangsgrößen. Die Modellparametrierung erfolgt empirisch aus der Beobachtung des zu modellierenden Batterieverhaltens unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Da die Modellparameter nicht physikalisch interpretierbar sind, braucht man für diese Art von Modellen kein Wissen über die elektrochemischen Vorgänge in einer Batterie und kann somit die Modellparametrierung vollautomatisiert durchführen. Zu diesen Modellierungsansätzen zählt man neuronale Netze, Fuzzy-Logik, Kalman-Filter und einfache Ersatzschaltbildmodelle [Zha11]. Bedingt durch die geringe Komplexität und der damit verbundenen schnellen Rechenzeit dieser Art von

Modellen, werden sie in Echtzeitanwendungen, wie z.B. in der Regelung und Steuerung von Batteriemodulen in Elektrofahrzeugen eingesetzt.

2.4.2. Physikalische Modelle

Physikalische Modelle unterscheiden sich diametral von Verhaltensmodellen, da sie nicht nur das makroskopische Verhalten einer Batterie darstellen, sondern versuchen sämtliche physikalischen Prozesse, welche zu einem bestimmten makroskopischen Verhalten führen, korrekt abzubilden. Dies erfordert (i) eine hohe Rechenzeit und (ii) einen enormen Parametrierungsaufwand. Da einige Modellparameter nicht aus einfachen Messungen extrahiert werden können, ist man bei der Parametrierung dieser Modelle in der Regel auf Literaturwerte angewiesen oder muss die Parameter über eine Modellanpassung an Messdaten rechnerisch bestimmen, was bei mehreren unbekanntem Modellparametern zu Uneindeutigkeiten führt. Diese Modelle beruhen auf der Lösung physikalischer und elektrochemischer Differentialgleichungen, welche mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM)¹² gelöst werden. Sie erstrecken sich von homogenisierten 1D [Doy93] [End15] und 2D Modellen [Kim09] bis zu komplexen dreidimensionalen Modellen [Les12] [Gol12] [Zad12], wobei der Rechenaufwand mit steigender geometrischer Komplexität sehr hoch wird. Die Validierung dieser Modelle stellt sich als schwierig dar, da diese Modelle unter anderem Größen simulieren, welche nicht makroskopisch an einer Zelle gemessen werden können. Eine verlässliche Parametrierung ist also entscheidend für ihre Aussagekraft und die größte Herausforderung beim Einsatz solcher Modelle. Mit physikalischen Modellen versucht man gezielt ein Verständnis für limitierende Prozesse in einer Batterie zu identifizieren und Wege aufzuzeigen, wie diese Limitierungen behoben werden können.

2.4.3. Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle

Die Modellierung mittels physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen bildet einen Kompromiss aus der Modellierung des Batterieverhaltens und den physikalischen Ursachen, welche für dieses Verhalten verantwortlich sind. Dadurch kann die Modellrechenzeit enorm reduziert werden, ohne die physikalische Interpretierbarkeit zu verlieren. Dies erfolgt z.B. durch den Einsatz von Warburgimpedanzen für die Beschreibung der Physik einer Fickschen Diffusion [Jac95], der Modellierung von Grenzflächenreaktionen mittels eines $R||C$ Gliedes [Sch17a] oder der Beschreibung von Verlusten in einer porösen Elektrode mit Hilfe eines Kettenleiters [Eul60] [Bis99]. Der Einsatz solcher Modelle ermöglicht die exakte Quantifizierung physikalischer Verlustprozesse aus Impedanzspekren unter Berücksichtigung der

¹² Die Finite-Elemente-Methode ist ein numerisches Verfahren zur Lösung eines Systems aus Differentialgleichungen, wobei die zu berechnende Geometrie in endlich viele Teilgebiete aufgeteilt wird.

Elektrodenmikrostruktur und den auftretenden elektrochemischen Verlusten [III15]. Da Ersatzschaltbildelemente in der Regel jedoch nicht eindeutig interpretierbar sind, muss bei der Entwicklung solcher Modelle die Validität des Ersatzschaltbilds sehr genau hinterfragt und überprüft werden. Die größte Herausforderung beim Einsatz von Ersatzschaltbildmodellen (beschreibt „nur“ das stationäre Verhalten einer Batterie) stellt die Entwicklung einfacher Zusammenhänge zwischen Impedanz und Überspannung dar, um auch das nichtlineare transiente Verhalten einer Batterie mit dieser Art von Modell darstellen zu können.

Genau diese Modellerweiterung von stationär zu transient ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in Kapitel 5.2 eingeführt und diskutiert. Die physikalisch motivierten Modellansätze sind sehr nützlich um (i) geometrieunabhängige Batterieparameter aus Impedanzdaten zu extrahieren und (ii) ein unkompliziertes Entwicklungstool für die modellgestützte Entwicklung von Batterien zu etablieren. Insbesondere Anwendung (ii) macht diese Art Modellansatz interessant für die Modellierung von Festkörperbatterien, da der Einsatz eines Festelektrolyten völlig neue Batteriedesigns ermöglicht, welche noch nicht entwickelt sind.

2.4.4. Stand der Technik: Modellierung von Festkörperbatterien

Im Bereich der Festkörperbatterien gibt es heute noch wenige Modellierungsarbeiten, da sich Festkörperbatterien noch in einem sehr frühen Stadium der Entwicklung befinden und dadurch noch relativ wenige Zellen verfügbar sind, welche eine Parametrierung und Validierung von Modellen ermöglichen. Neben elektrochemischen Modellen gibt es einige Arbeiten zur elektrochemisch-mechanischen Modellierung von Festkörperbatterien, um abschätzen zu können, ob die Ausdehnung von Elektrodenmaterialien die Leistungsfähigkeit von starren Festkörperbatterieelektroden einschränken kann [Tia17] [Buc17]. Die meisten aktuellen elektrochemischen Ansätze basieren auf physikalischen Modellen, welche das transiente Verhalten von Festkörperbatterien, mit dem Ziel ein tieferes Verständnis für die Funktion der Batterien zu erhalten, simulieren können. Dadurch sollen limitierende Verluste identifiziert und Wege aufgezeigt werden, wie das Design einer optimalen Festkörperbatterie aussehen sollte, die mit konventionellen Batterien konkurrieren kann. Solche physikalischen Modelle existieren sowohl für Dünnschicht- [Dan11] [Bat15] [Tia17] als auch für Festkörperbatterien mit Kompositelektrode [Tia17] [Fin18]. Zusätzlich zu den physikalischen Modellen, welche im Wesentlichen Entladekurven und Lithium-Ionen Konzentrationsverläufe berechnen können, existieren physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle, welche dazu dienen die quantitativen Verlustbeiträge unterschiedlicher physikalischer Prozesse aus Impedanzspektren zu bestimmen. Dazu werden Festkörperbatterien mit Kompositelektroden mit Hilfe von Kettenleiteransätzen modelliert [Kat18] [Kai18] [Bra18] und Dünnschichtbatterien mit einer Serienschaltung von $R||Q_{CPE}$ Elementen und einer Warburg Impedanz dargestellt [Lar16]. Verhaltensmodelle für Festkörperbatterien sind sehr rar, da noch eine zu geringe Anzahl an kommerziellen Festkörperbatterien verfügbar ist, die eine empirische Parametrierung von Ver-

haltensmodellen ermöglichen würde. Eines der wenigen veröffentlichten Verhaltensmodelle wurde 2018 von Toyota vorgestellt, welches eine Abschätzung der entnehmbaren Kapazität abhängig von Elektrodendicke und Stromstärke ermöglicht [Kat18].

3. Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Proben und Messgeräte vorgestellt, welche benötigt werden, um ein grundsätzliches Verständnis für das Verhalten von Festkörperbatterien und im Speziellen dem Festelektrolyten aufzubauen. Dazu werden zum einen keramische Festelektrolytpellets und zum anderen kommerzielle Dünnschichtbatterien mit unterschiedlichen Impedanzmessbrücken charakterisiert. Im Folgenden werden die untersuchten Proben und die eingesetzte Messtechnik eingeführt und deren Funktionsweise erklärt.

3.1. Festelektrolyte

Zunächst werden die untersuchten Festelektrolytproben vorgestellt, welche charakterisiert werden um (i) die Festelektrolyte hinsichtlich ihrer Ionenleitfähigkeit bewerten zu können und (ii) die ermittelten Leitfähigkeitswerte für die Modellparametrierung in Kapitel 5 zu verwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wird dazu beispielhaft die Charakterisierung oxidischer Festelektrolyttabletten vorgestellt. Da die ionische Leitfähigkeit von Festelektrolytkeramik sowohl von Korn- als auch Korngrenzverlusten dominiert wird, wird in dieser Arbeit, mit Hilfe eines $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ -Festelektrolyten, eine Methodik entwickelt diese beiden Leitfähigkeits-limitierenden Verlustmechanismen voneinander zu trennen. Da Feststoff-Lithium-Ionen-Leiter an Umgebungsluft zur Deckschichtbildung bzw. Zersetzung neigen, werden die in dieser Arbeit untersuchten Festelektrolyttabletten, in einer Argon Glovebox mit O_2 und H_2O Konzentrationen kleiner 0,1 ppm (engl. Abkürzung „parts per million“) gelagert.

3.1.1. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Bei den in dieser Arbeit charakterisierten $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) Proben handelt es sich um kommerzielle Festelektrolyttabletten, welche von der japanischen Firma *Toho Titanium Co. Ltd.* bezogen wurden. Die Tabletten besitzen einen Durchmesser von 20 mm und sind 0,5 mm dick. Zwei unterschiedliche Arten von Tabletten wurden geordert, welche sich in ihrer Herstellung unterscheiden. Ein Teil der Pellet-Proben wurde bei 1400 °C und ein Teil bei 1450 °C gesintert. Die geometrisch bestimmten Dichten der beiden unterschiedlichen Proben sind $\rho_m \text{LLTO},1400\text{C} = 4,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $\rho_m \text{LLTO},1450\text{C} = 4,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sowohl die

bei 1400 °C gesinterten Proben als auch die bei 1450 °C gesinterten Proben besitzen die Stöchiometrie: $\text{Li}_{0,29}\text{La}_{0,57}\text{Ti}_2\text{O}_3$. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometer bestätigen, dass die unterschiedlich hergestellten Pellets identische Kristallstrukturen aufweisen und die gleichen Röntgenreflexe wie das zur Herstellung verwendete Ausgangspulver zeigen (siehe Abbildung 3.1). Der Vergleich mit Literaturdaten [Rui98] zeigt, dass es sich bei den untersuchten Proben um einen tetragonalen Perowskiten handelt (vgl. XRD-Muster in schwarz mit den XRD-Messdaten an den Pelletproben in Abbildung 3.1). Die XRD Charakterisierung zeigt also, dass die unterschiedlich hergestellten Pelletproben im Rahmen der Genauigkeit von XRD Messungen kristallographisch und damit auch chemisch identisch sind.

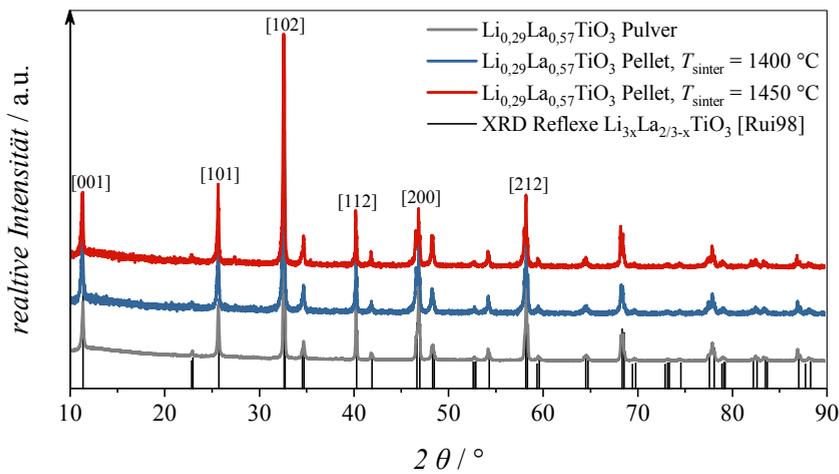


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramm der kommerziellen $\text{Li}_{0,29}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ Keramik, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden (blau: 1400 °C, rot: 1450 °C) und dem dazugehörigen Ausgangspulver (grau). Für den Abgleich der XRD (engl. Abkürzung für „x-ray diffraction“) Ergebnisse mit den kommerziellen Proben ist das XRD-Muster aus Rui et al. [Rui98] einer tetragonalen LLTO-Probe eingezeichnet (schwarz). Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem *Siemens D8-ADVANCE A25* Spektrometer (*Bruker-AXS*, Karlsruhe, Deutschland), $\text{CuK}\alpha$ Strahlung, in einem 2θ -Bereich von 10° bis 90°, einem Strom von 40 mA, einer Spannung von 40 kV und einer Schrittweite von 0,01° in der Bragg-Brentano Konfiguration aufgezeichnet. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

Die Mikrostruktur der beiden Festelektrolytpellets unterscheidet sich jedoch, im Gegensatz zu den Röntgenreflexen, eklatant. In Abbildung 3.2 sind zwei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM-Aufnahmen) von polierten LLTO Pellets gezeigt. Die Pellets wurden dazu wasserfrei mit einer ölbasierten Diamantschleifpaste poliert (DP-Suspension A, 3 μm und 1 μm Körnung, *Struers GmbH*, Stuttgart) und anschließend mit 2-Propanol gereinigt. In a) ist das Gefüge der bei 1400 °C gesinterten Probe und in b) das Gefüge der bei 1450 °C gesinterten Probe zu sehen. Es ist klar zu erkennen, dass die Körner der Probe in b) ($T_{\text{sinter}} = 1450$ °C) deutlich größer sind als die Körner in Probe a) ($T_{\text{sinter}} = 1400$ °C). Die händische Auszählung

von 600 Körnern je Probe ergab die unter den entsprechenden REM-Aufnahmen dargestellten Korngrößenverteilungen, welche die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Gefügeunterschiede unterstreicht. Beide Proben weisen eine inhomogene Korngrößenverteilung auf, wobei dieses Phänomen bei der 1450 °C gesinterten Probe noch deutlicher ausgeprägter vorliegt. Bei dieser Probe ($T_{\text{sinter}} = 1450 \text{ °C}$) ist deutlich zu erkennen, dass es Bereiche sehr großer Körner und Bereiche mit vielen kleinen Körnern gibt. Zwischen den Körnern der unterschiedlichen Proben sind schwarze Stellen auf den REM-Aufnahmen zu erkennen. Hierbei handelt es sich je nach Stelle entweder um eine Pore oder eine Zweitphase. Im Inset in Abbildung 3.2a ist der Anteil Zweitphasen grün kenntlich gemacht. Die Zweitphasen bilden sich an den Zwickeln zwischen den Körnern und besitzen eine eckige Form, die Poren hingegen sind rund. Insbesondere in Bereichen von „kleinen“ Körnern ist ein vermehrtes Auftreten von Zweitphasenzwickeln zu sehen. In Summe ist deren Anteil jedoch so gering, dass er

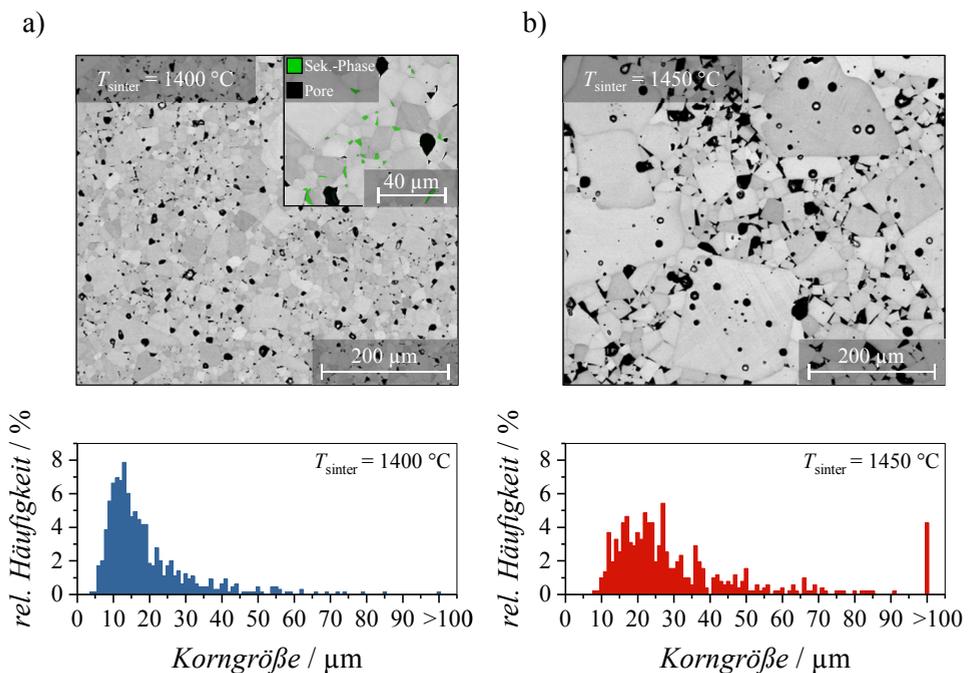


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM-Aufnahmen) der polierten Oberflächen beider untersuchten LLTO Keramik: a) Gefüge der LLTO Keramik, die bei 1400 °C gesintert wurde (oben) mit einem Inset, das die Verteilung von Zweitphasen (grün eingefärbt) und Poren (schwarz) verdeutlichen soll und b) das Gefüge der LLTO Keramik, die bei 1450 °C gesintert wurde (oben). Unter den jeweiligen REM-Aufnahmen ist die Korngrößenverteilung der entsprechenden Proben gezeigt, welche durch händisches Auszählen von 600 Körnern je Keramik an sechs unterschiedlichen Positionen ermittelt wurde, um eine repräsentative Datenqualität zu gewährleisten. Die REM Aufnahmen wurden am *Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM, KIT)* an einem *FEI Quanta 650 FEG ESEM* Mikroskop mit einem BSED (engl. Abkürzung für „backscattered-electron-detector“), bei einer Arbeitsspannung von 15 kV in einem Arbeitsabstand von 10 mm durchgeführt. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

in den XRD Messungen nicht detektierbar ist. TEM Untersuchungen am *Laboratorium für Elektronenmikroskopie (KIT)* zeigen, dass es sich bei der Zweitphase um eine Titan-reiche bzw. Lanthan-arme Phase handelt.

Für die impedanzspektroskopische Charakterisierung der LLTO Tabletten, wurden diese nach dem oben beschriebenen Polierschritt in einem *Von Ardenne CS730S* Sputtersystem beidseitig mit Nickel bzw. Gold beschichtet (Prozessparameter: $5 \cdot 10^{-3}$ mBar Prozessdruck, 80 sccm Argonfluss pro Minute, 50 W DC-Sputterleistung).

3.1.2. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Die in dieser Arbeit untersuchten $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Proben wurden von der japanischen Firma *Toshima Manufacturing Co., Ltd.* bezogen. Die kommerziellen Tabletten besitzen einen Durchmesser von 16 mm, eine Dicke von 0,5 mm und eine geometrisch bestimmte Dichte von $\rho_{m\text{ LLZO}} = 5,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Bei den bestellten Tabletten handelt es sich um Tantal dotiertes LLZO der Stöchiometrie: $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ (siehe Abbildung 3.3b). Das relativ komplexe Röntgendiffraktogramm der LLZO Tabletten ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Reflexen eines kubischen LLZO Granats, welche aus [Bus12] übernommen

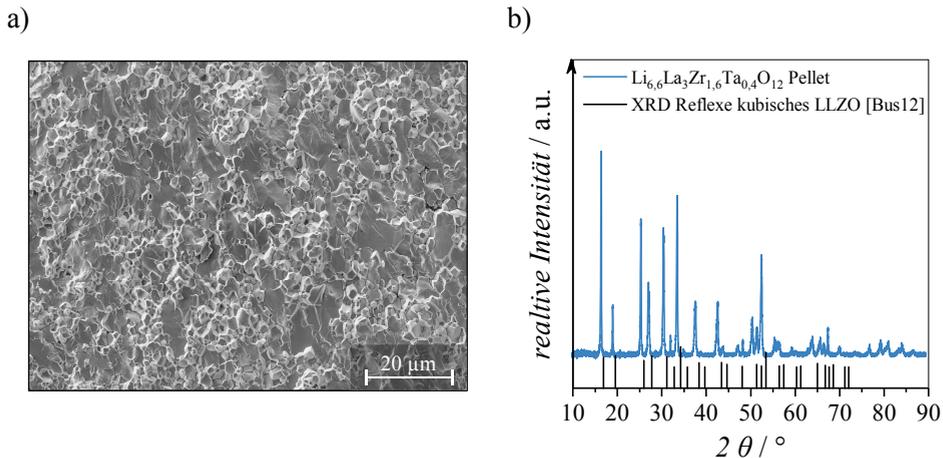


Abbildung 3.3: a) REM-Aufnahme eines Bruchs einer kommerziellen LLZO Keramik. Die REM-Aufnahme wurde mit einem *Zeiss 1540XB* Mikroskop (*Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany*), mit einem Everhart-Thornley und einem In-Lense Detektor (Detektorsignale gemischt für eine optimale Bildqualität) aufgenommen, bei einer Arbeitsspannung von 5 kV in einem Arbeitsabstand von 3,8 mm. b) Das Röntgendiffraktogramm einer kommerziellen $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ Keramik (schwarz) und zum Vergleich das berechnete XRD-Muster eines kubischen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Granats, extrahiert aus [Bus12]. Das Röntgendiffraktogramm wurde mit einem *Siemens D8-ADVANCE A25* Spektrometer (*Bruker-AXS, Karlsruhe, Deutschland*), $\text{CuK}\alpha$ Strahlung, in einem 2θ -Bereich von 10° bis 90° , einem Strom von 40 mA, einer Spannung von 40 kV und einer Schrittweite von $0,01^\circ$ in der Bragg-Brentano Konfiguration aufgezeichnet.

wurden (vgl. Abbildung 3.3b). Abbildung 3.3a zeigt den Bruch einer LLZO Tablette, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop. Die Bruchfläche zeigt deutlich, dass der Granat sehr dicht versintert ist und, ähnlich wie bei den LLTO Proben (siehe Kapitel 3.1.1) Bereiche großer und kleiner Körner vorhanden sind.

Für die impedanzspektroskopische Charakterisierung der LLZO Tabletten, wurden diese nach dem oben beschriebenen Polierschritt (siehe Kapitel 3.1.1) in einem *Von Ardenne CS730S* Sputtersystem beidseitig mit Nickel bzw. Gold beschichtet (Prozessparameter: $5 \cdot 10^{-3}$ mBar Prozessdruck, 80 sccm Argonfluss pro Minute, 50 W DC-Sputterleistung).

3.2. Dünnschichtbatterie

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtbatterien handelt es sich um kommerzielle Dünnschicht-Festkörperbatterien des Halbleiterherstellers *STMicroelectronics N.V., Niederlande* (siehe Abbildung 3.4a). Die Zellen bestehen aus einem Lithium-Ionen leitenden LiPON Festelektrolyten, einer metallischen Lithium-Anode und einer LiCoO_2 -Kathode. Die komplette Zelle mit Gehäuse besitzt eine Kantenlänge von 25,7 mm, ist 0,22 mm dick und wiegt inklusive Gehäuse 0,198 g. Die Nennkapazität der Zelle beträgt 0,7 mAh, die Nominalspannung beträgt 3,9 V, die untere Abbruchspannung wird mit 3,0 V und die obere Abbruchspannung wird vom Hersteller mit 4,2 V angegeben. Die Zelle kann zwischen -20°C und 60°C betrieben werden, maximale Pulsströme von 10 mA sind möglich und die

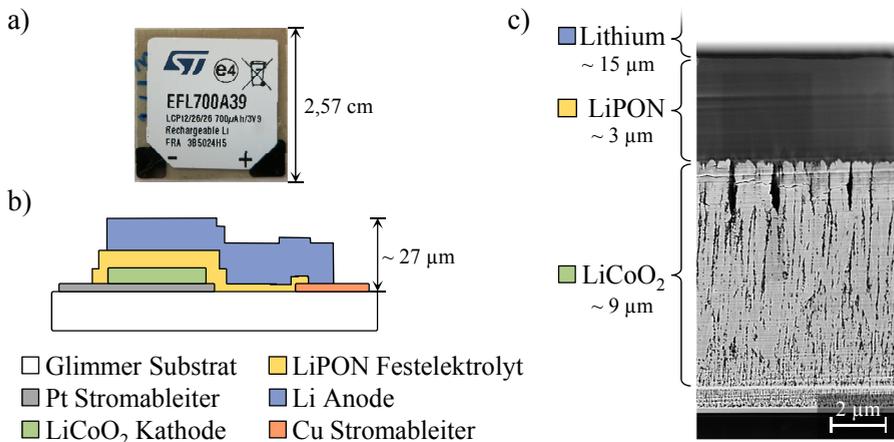


Abbildung 3.4: a) Fotografie einer kommerziellen Li|LiPON|LiCoO₂ Batterie, EFL700A39 von *STMicroelectronics N.V., Niederlande* mit einer Nennkapazität von 0,7 mAh. b) Schemazeichnung einer Dünnschichtbatterie adaptiert übernommen aus [Dud17]. c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Ga-Ionenstrahl geätzten Schnitts durch die in a) gezeigte kommerzielle Dünnschichtbatterie.

Lebensdauer wird vom Hersteller mit 4000 Zyklen beziffert [ST 14]. Die Zelle besitzt einen Aufbau wie er schematisch in Abbildung 3.4b gezeigt ist, wobei die Dicke der tatsächlich aktiven Zelle lediglich ca. 27 μm beträgt (vgl. Separatordicke kommerzielle Lithium-Ionen Batterie mit fl. Elektrolyt: 20 μm). Betrachtet man die Zelle mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Glimmergehäuse ist lichtdurchlässig), so kann man die aktive Zellfläche (Elektrodenfläche) auf 3 cm^2 bestimmen. Abbildung 3.4c zeigt den Ionen-geätzten Querschnitt einer solchen kommerziellen Dünnschichtbatterie. Hierzu wurde die Dünnschichtbatterie in Epoxidharz eingebettet, mechanisch angeschliffen, dann mit Hilfe eines fokussierten Ga-Ionenstrahls (FIB: engl. Abkürzung für „focused ion beam“) aufpoliert und anschließend eine REM-Aufnahme aufgezeichnet. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem *Zeiss 1540XB* Mikroskop (*Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany*), mit einem Everhart-Thornley und In-Lense Detektor (Detektorsignale gemischt für eine optimale Bildqualität), bei einer Arbeitsspannung von 3 kV in einem Arbeitsabstand von 5 mm aufgenommen. Man erkennt in dieser REM-Aufnahme (Abbildung 3.4c), den planaren Schichtaufbau der kommerziellen Dünnschichtbatterie, welche von unten nach oben aufgebaut wird. Dazu wird zunächst eine dünne Pt-Schicht (siehe REM-Aufnahme: weiße Linie unterhalb der LiCoO_2 -Schicht, ~ 100 nm) auf ein Trägersubstrat (siehe REM-Aufnahme: unterste poröse Schicht) aufgesputtert. Darauf wird eine LiCoO_2 -Schicht aufgebracht, dann die LiPON-Schicht, schließlich die Lithium-Schicht aufgedampft und am Ende mit einem Glimmer-Gehäuse gekapselt.

Die definierte Entladung unterschiedlicher kommerzieller Zellen mit einem C/40 Entladestrom ($I_{C/40} = 17,5 \mu\text{A}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) zeigt deutlich, dass die nominell identischen Dünnschichtzellen sich in ihrer entnehmbaren Kapazität untereinander unterscheiden (siehe Abbildung 3.5). Alle Zellen weisen eine höhere Kapazität, als die vom Hersteller angegebenen 0,7 mAh auf und unterscheiden sich untereinander um bis zu 45%, bezogen auf die Nennkapazität. Diese deutlichen Unterschiede sprechen für einen sehr schwer zu kontrollierenden Fertigungsprozess.

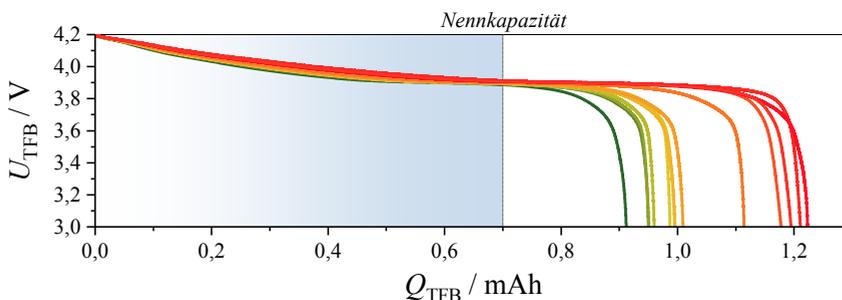


Abbildung 3.5: Entladekurven von 13 kommerziellen Dünnschichtbatterien aufgenommen mit einem $I_{C/40} = 17,5 \mu\text{A}$ Strom bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Potentiostat der Firma *Solartron Analytical 1470E/1455 CellTest System, AMETEK, Inc.* (TFB: engl. Abkürzung für „thin film battery“). Alle Zellen wurden im Neu-Zustand entladen, nachdem alle Zellen mit einem identischen Ladeverfahren geladen wurden.

3.3. Messequipment

Die Bewertung der untersuchten Batterien und Festelektrolyte erfolgt in dieser Arbeit über (i) Entladekennlinien und (ii) Impedanzdaten. Um diese Kenngrößen einer Batterie aufzeichnen zu können, benötigt man einen Potentiostat/Galvanostat bzw. eine Impedanzmessbrücke. Da die Impedanzen von Batterien und Festelektrolyten ein integraler Bestandteil dieser Arbeit sind, wird im Folgenden die verwendete Impedanzmesstechnik detailliert beschrieben.

3.3.1. Impedanzmessgeräte

Die Messung der Impedanz eines Systems kann mit unterschiedlichen Techniken erfolgen, wie z.B.: mit Hilfe einer Wechselspannungs-Brücke, mittels eines „Lock-In Verstärkers“, eines „Frequency Response Analyzers“, einer „Auto Balancing Bridge“ oder mittels „Fast Fourier Transformation“. All diese Messmethoden haben unterschiedliche Vor- und Nachteile bzgl. des Impedanz- bzw. Frequenz-Messbereichs, der Genauigkeit und der Messdauer [Bar05] [Las14]. Der „Frequency Response Analyzer“ (FRA) stellt die heute am häufigsten eingesetzte Messtechnik zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen dar. Messgeräte wie z.B. das *Solartron 1470E/1455* oder *Solartron 1260A* sind daher beliebte Impedanzmessbrücken in Forschungseinrichtungen weltweit, da diese Messmethode eine komfortable Automatisierung der Messung ermöglicht und über einen weiten Frequenzbereich hoch präzise Messungen zulässt. Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau eines FRAs und den Signalfluss zwischen den einzelnen Komponenten. Der FRA beruht auf dem Prinzip der Korrelation von Referenzsignalen mit dem Signal der Probenantwort und der anschließenden Integration der korrelierten Signale.

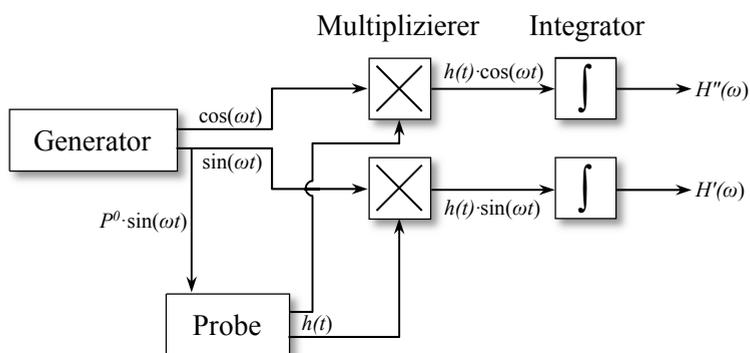


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer „Frequency Response Analyzer“ (FRA) Impedanzmessbrücke bestehend aus einem Signalgenerator, Multiplizierern, Integratoren und der zu vermessenden Probe. Die Zeichnung wurde adaptiert übernommen aus [Bar05].

Der frequenzabhängige Real- (H') und Imaginärteil (H'') der Signalantwort der Probe kann nach Barsoukov und Macdonald [Bar05] wie folgt berechnet werden:

$$H'(\omega) = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T h(t) \cdot \sin(\omega t) dt \quad (3.1)$$

$$H''(\omega) = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T h(t) \cdot \cos(\omega t) dt \quad (3.2)$$

$H(\omega)$: frequenzabhängiges Signal; $h(t)$: zeitabhängiges Signal; T : Periodendauer; t : Zeit; ω : Kreisfrequenz

Es handelt sich hierbei also um die Fouriertransformation des Signals $h(t)$. Führt man diese Operation sowohl für den Strom, welcher durch die Probe fließt, als auch für die Spannung, die über der Probe abfällt durch, kann der Real- und Imaginärteil der Probenimpedanz berechnet werden:

$$Z'(\omega) = \frac{U'(\omega)}{I'(\omega)} = \frac{\frac{1}{nT} \cdot \int_0^{nT} u(t) \cdot \sin(\omega t) dt}{\frac{1}{nT} \cdot \int_0^{nT} i(t) \cdot \sin(\omega t) dt} \quad (3.3)$$

$$Z''(\omega) = \frac{U''(\omega)}{I''(\omega)} = \frac{\frac{1}{nT} \cdot \int_0^{nT} u(t) \cdot \cos(\omega t) dt}{\frac{1}{nT} \cdot \int_0^{nT} i(t) \cdot \cos(\omega t) dt} \quad (3.4)$$

$Z'(\omega), Z''(\omega)$: frequenzabhängiger Real- bzw. Imaginärteil der Impedanz; $U'(\omega), U''(\omega)$: frequenzabhängiger Real- bzw. Imaginärteil der Spannung; $I'(\omega), I''(\omega)$: frequenzabhängiger Real- bzw. Imaginärteil des Stroms; T : Periodendauer; n : Anzahl der Perioden; t : Zeit; ω : Kreisfrequenz

Durch die Integration der Signale über mehrere Perioden (nT) können zufällige Fehler durch Mittelung minimiert werden. Dadurch besitzt diese Messmethode den Vorteil, dass störende Rauschsignalanteile effektiv unterdrückt werden können. Allerdings können FRAs lediglich bis zu Frequenzen von ca. 1 MHz eingesetzt werden. Die impedanzspektroskopische Charakterisierung von Festelektrolyten erfordert jedoch eine Messtechnik, welche eine hochgenaue Charakterisierung bis hin zu sehr hohen Frequenzen, d.h. >1 MHz, erlaubt. Dazu verwendet man Messgeräte, welche auf dem Prinzip der „Auto Balancing Bridge“ (z.B. *Keysight Technologies E4990A-120*) oder der HF-Strom/Spannungsmessung (z.B. *Keysight Technologies E4991A*) (ehemals *Agilent Technologies*) beruhen [Key16]. Diese Messverfahren erlauben Messungen bis hin zu 10^2 MHz bzw. 10^0 GHz. Allerdings kann man mit diesen Hochfrequenzmessbrücken ausschließlich passive Bauteile wie z.B. Festelektrolyte charakterisieren. Eine Impedanzmessung an aktiven Bauelementen, wie z.B. Batterien ist mit diesen Messgeräten nicht möglich, da der Eingang dieser Geräte niederohmig ist und ein Gleichstromfluss das Gerät zerstören würde [Key16].

Im Folgenden werden nun die unterschiedlichen Impedanzmessbrücken, welche in dieser Arbeit verwendet werden vorgestellt, ihre Vor- und Nachteile erläutert und letztlich ein Vergleich der unterschiedlichen Messbrücken durchgeführt.

Solartron 1470E/1455 Das *Solartron CellTest® System* ist eine Kombination aus einem 1470E Mehrkanalpotentiostaten und einem 1455 Mehrkanal FRA. Dieses System erlaubt das parallele Vermessen von bis zu acht unterschiedlichen Zellen. Die Kombination aus Potentiostat und Impedanzmessbrücke erlaubt das automatisierte Durchführen von Zyklialen auch Impedanzexperimenten. Dies ist essentiell für die Charakterisierung von Batterien, da durch diese Kombination Impedanzmessungen an ausgesuchten Arbeitspunkten möglich sind. Die Ausgangsspannung des Potentiostaten kann zwischen -3 V und +10 V eingestellt und ein Strom zwischen ± 4 A gestellt werden. Der 1455 FRA erlaubt Impedanzmessungen von 10 μ Hz bis 1 MHz in einem Impedanzbereich von ca. 10 m Ω bis 100 k Ω (siehe Abbildung 3.7a). Es handelt sich also hierbei um eine Standardlösung zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung von Lithium-Ionen Batterien im Labormaßstab. Da diese Messbrücke vollautomatisiert mit Hilfe der vom Hersteller mitgelieferten Software *Multistat®* über eine Ethernetschnittstelle gesteuert werden kann, ist es möglich den Ladezustand, die Temperatur, die Belastung etc. komfortabel zu variieren und mit Hilfe einer Skriptsteuerung komplexe Experimente vollautomatisiert durchzuführen [SA17b]. Der Nachteil dieser Impedanzmessbrücke ist ihr großer Messfehler bei Frequenzen größer 100 kHz. Dies liegt daran, dass der Probenstrom in dieser Messbrücke mit Hilfe eines Shunts¹ aufgezeichnet wird, der kein ideal ohmsches Verhalten besitzt. Das sorgt dafür, dass für hohe Frequenzen der Spannungsabfall über dem Shunt nichtlinear ist, wodurch die Stromstärke nicht korrekt rückgerechnet werden kann [Keh17]². In dieser Arbeit wird das *Solartron CellTest® System* zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung von Dünnschicht-Festkörperbatterien eingesetzt. Die exakten Messparameter für ein optimales Impedanzspektrum einer Dünnschichtbatterie von f_{max} = 1 MHz bis f_{min} = 1 mHz mit einer potentiostatischen Anregung von $\hat{U} = 10$ mV bei einer festen DC-Spannung von x V vs. Referenz (x zwischen 3,0 V und 4,2 V) werden erzielt, wenn man die Parametrierung der Impedanzexperimente in der *Multistat®* Software für drei Frequenzbereiche unterschiedlich wählt:

Frequenzbereich I: f_{max} = 1 MHz, f_{min} = 10 Hz, 16 Frequenzpunkte pro Dekade logarithmisch verteilt, Einschwingzeit von 1 s, Integrationszeit von 3 s, Strommessbereich 5 mA.

Frequenzbereich II: f_{max} = 10 Hz, f_{min} = 0,1 Hz, 12 Frequenzpunkte pro Dekade logarithmisch verteilt, 5 Einschwingzyklen, 40 Integrationszyklen, Strommessbereich „auto“.

Frequenzbereich III: f_{max} = 0,1 Hz, f_{min} = 1 mHz, 9 Frequenzpunkte pro Dekade logarithmisch verteilt, 2 Einschwingzyklen, 7 Integrationszyklen, Strommessbereich „auto“.

¹ Ein Shunt ist ein niederohmiger Strommesswiderstand, der einen Spannungsabfall proportional zum fließenden Strom erzeugt, welcher gemessen wird, um auf die Stromstärke rückschließen zu können.

² In der Masterarbeit Kehrer konnte ein Algorithmus entwickelt werden, welcher die nachträgliche Fehlerkorrektur der Impedanzdaten ermöglicht.

Solartron 1260A Das *Solartron 1260A* ist ein FRA, welcher sehr exakte Impedanzmessungen von 10 μHz bis 32 MHz in einem Impedanzbereich zwischen 0,1 Ω und 10 M Ω erlaubt (siehe Abbildung 3.7b). Der breite Impedanzbereich und die hohe Genauigkeit sorgen dafür, dass diese Impedanzmessbrücke weltweit in Forschungseinrichtungen verwendet wird, um z.B. Brennstoffzellen, Keramik und Solarzellen zu charakterisieren. Diese Messbrücke bietet die Möglichkeit Leerlauf- und Kurzschlussmessungen zu hinterlegen, was eine effektive Kompensation der parasitären Impedanzbeiträge, bedingt durch Messleitungen und Zellgehäuse, ermöglicht. Erst dadurch können verlässliche Messungen für Frequenzen größer 1 MHz durchgeführt werden. Allerdings lässt diese Messbrücke nur Eingangsspannungen bis maximal 3 V zu [SA17a]. Da Lithium-Ionen Batterien in der Regel Nennspannungen um die 3,9 V besitzen, können diese nicht mit dieser Messbrücke charakterisiert werden. Diese Messbrücke kann also „nur“ zur Charakterisierung von elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, welche eine Spannung kleiner 3 V besitzen. Daher wird die *Solartron 1260A* Messbrücke in dieser Arbeit ausschließlich zur Charakterisierung von Festelektrolyttabletten eingesetzt, insbesondere bei der Verwendung der „Interface Zelle“ (siehe Kapitel 3.3.2). Die optimalen Messergebnisse bei der Charakterisierung mittels der „Interface Zelle“ wurden mit der Software *ZPlot*® mit folgenden Einstellungen erzielt:

Frequenzbereich: $f_{\max} = 5$ MHz, $f_{\min} = 1$ Hz, $\hat{U} = 10$ mV, 0 V DC-Spannung: 0 vs. „Previous“, 30 Frequenzpunkte pro Dekade logarithmisch verteilt, 5 Einschwingzyklen, 40 Integrationszyklen, Strommessbereich „auto“.

Keysight E4990A-120 Der *Keysight Technologies E4990A-120 Impedance Analyzer* ist eine Impedanzmessbrücke, welche den Frequenzbereich zwischen klassischem FRA und Hochfrequenzmessbrücken abdeckt (vgl. Abbildung 3.7b,c,d). Die Messbrücke basiert auf dem Messprinzip der „Auto Balancing Bridge“, welche in der, in dieser Arbeit verwendeten Konfiguration, Impedanzmessungen zwischen 20 Hz und 120 MHz in einem Impedanzbereich von 25 m Ω bis 40 M Ω ermöglicht [KT16]. Eine „Auto Balancing Bridge“ besitzt den Vorteil, dass die Strommessung sehr genau und schnell über einen Strom-Spannungs-Wandler (invertierender Verstärker) erfolgt, was dafür sorgt, dass die Messung des Probenstroms die Impedanzmessung nicht beeinflusst [Key16]. Die *Keysight Technologies E4990-120* Messbrücke verfügt darüber hinaus über die Möglichkeit, dass das Messgerät durch den Anwender auf jeden individuellen Messaufbau kalibriert werden kann. Dazu wird zunächst das Messgerät auf die verwendete Messleitung kalibriert und dann durch eine Leerlauf-, Kurzschluss- und Lastmessung die störenden Impedanzanteile des Messaufbaus (z.B. Zellgehäuse und Kontaktierung) kompensiert (beschrieben in [KT15][Keh17]). Die Kalibrierung der Messleitungen erfolgt lediglich bei Raumtemperatur, die Kompensation der messaufbaubedingten parasitären Impedanzen erfolgt für jede Temperatur und jeden Messaufbau für den letztendlich auch eine Messung an der zu untersuchenden Probe stattfinden soll. Diese Prozedur, vor der eigentlichen Messung der Probe, ist zwar relativ aufwendig, ermöglicht aber erst das exakte Aufzeichnen von Impedanzen in einem Frequenzbereich >1 MHz. Um automatisiert Temperaturvariationen an Festelektrolytproben durchführen zu können wurde in dieser Arbeit ein

MathWorks® MATLAB-Programm geschrieben, das die *Keysight Technologies E4990A-120* Impedanzmessbrücke über eine Ethernetschnittstelle anspricht, automatisch bereits hinterlegte Kalibrierungs-Dateien aufruft, die Temperatur der Klimakammer steuert und die gewonnenen Messdaten in einem gebräuchlichen Datenformat abspeichert. Dadurch ist es möglich nach einer sehr zeitintensiven Kalibrierung des Messgeräts, Impedanzmessdaten unterschiedlicher Proben komfortabel und schnell aufzuzeichnen. Ein Nachteil dieser Messbrücke ist, dass keine gleichspannungsbehafteten Proben damit charakterisiert werden können, da der Eingang des Messgeräts niederohmig ist und ein in das Messgerät fließender DC-Strom das Messgerät zerstören würde. Um diese Problematik zu umgehen, wurde in dieser Arbeit eine Kondensatorschaltung entworfen (Hochpass), welche die Gleichspannungsanteile einer Batterie blockieren, jedoch den Wechselstrom einer Impedanzmessung zulässt [Keh17]. Diese Messbrücke wird in dieser Arbeit auf Grund ihrer exzellenten Hochfrequenzeigenschaften im Wesentlichen für die detaillierte Untersuchung von Festelektrolytproben verwendet. Die optimalen Messergebnisse an Festelektrolyttabletten in einem *EL-CELL*®*ECC-Ref* Gehäuse wurden mit den korrekten Kalibrierungsdateien unter folgenden Einstellungen erzielt:

Frequenzbereich: f_{max} = 120 MHz, f_{min} = 20 Hz, \hat{U} = 20 mV, „Averaging“ +5, 401 Messpunkte logarithmisch verteilt, Kompensationsdatei für jede Temperatur in einer .sta Datei hinterlegt.

Keysight E4991A Der *Keysight Technologies E4991A RF Impedance/Material Analyzer* ist eine Hochfrequenzimpedanzmessbrücke, welche Impedanzen von 130 mΩ bis 20 kΩ in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 3 GHz aufzeichnen kann (siehe Abbildung 3.7d) [AT11]. Diese Messbrücke basiert auf dem Prinzip der „Radio Frequency I-V Measurement Method“ (auf Deutsch: Hochfrequenz (HF) Strom-Spannungs Messmethode) [Key16], welche nicht, wie Netzwerkanalysatoren, die Impedanz mit Hilfe von Reflexionskoeffizienten berechnet, sondern mit Hilfe spezieller Hochfrequenzschaltungen Strom und Spannung aufzeichnet und damit die Probenimpedanz bestimmt. Die exakte Erklärung des Prinzips ist in „Impedance Measurement Handbook“ von *Keysight Technologies* [Key16] gezeigt. Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber Netzwerkanalysatoren ist, dass die *Keysight Technologies E4991A* Messbrücke einen deutlich breiteren Impedanz- und Frequenzbereich vermessen kann als ein Netzwerkanalysator, was für die Charakterisierung unbekannter Materialien, wie z.B. neue Festelektrolytmaterialien, entscheidend ist. Ähnlich wie die *Keysight Technologies E4990A-120* Messbrücke muss auch die *Keysight Technologies E4991A* Messbrücke vor dem Vermessen der Probe zunächst kalibriert, bzw. der Messaufbau kompensiert werden (siehe [AT12]). Auch für diese Messbrücke wurde in dieser Arbeit, ähnlich wie bereits in „Keysight E4990A-120“ erläutert, eine Software für die vollautomatische Steuerung des Messgeräts entworfen. Der Aufwand für die Kalibrierung ist bei dieser Messbrücke noch einmal deutlich höher als für die *E4990A-120* Messbrücke. Da Messdaten bis 3 GHz keinen entscheidenden Informationsgewinn über die Festelektrolyteigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Proben bringt, wird diese Messbrücke ausschließlich zur HF-Validierung der Messergebnisse anderer Impedanzmessbrücken herangezogen. Bedingt durch die HF-Anforderungen, kann diese Messbrücke lediglich Festelektrolytproben an Umgebungsluft vermessen, was bedeutet,

dass ausschließlich luftstabile Festelektrolyte mit dieser Messbrücke charakterisiert werden können. Die Messergebnisse mit dieser Messbrücke wurden mit folgenden Einstellungen erzielt:

Frequenzbereich: $f_{max} = 3 \text{ GHz}$, $f_{min} = 1 \text{ MHz}$, $\hat{U} = 20 \text{ mV}$, 1005 Messpunkte logarithmisch verteilt, Kompensationsdatei für jede Temperatur in einer .sta Datei hinterlegt.

Vergleich der Impedanzmessgeräte

Der Einsatz der vier unterschiedlichen Impedanzmessbrücken liegt darin begründet, dass jede dieser Messbrücken Eigenschaften besitzt, welche für die Charakterisierung der Festelektrolytproben und Dünnschichtbatterien benötigt werden. Insbesondere die HF-Charakterisierung von Festelektrolyttabletten erforderte eine detaillierte Untersuchung mittels unterschiedlicher Impedanzmessbrücken. Abbildung 3.7 veranschaulicht die Messbereiche und die Messgenauigkeit der unterschiedlichen Impedanzmessbrücken, welche eingesetzt werden. Es wird deutlich, dass durch den kombinierten Einsatz dieser unterschiedlichen Impedanzmessbrücken ein extrem großer Impedanz- und Frequenzbereich charakterisiert werden kann. Dadurch können die Eigenschaften von Festelektrolyten und Festkörperbatterien sehr detailliert untersucht werden, was mit dem Einsatz von lediglich einer Impedanzmessbrücke nicht möglich wäre.

Um die Auswirkung der unterschiedlichen Messbereiche und Genauigkeiten der verschiedenen Impedanzmessbrücken auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben zu sehen, ist in Abbildung 3.8 ein Vergleich der unterschiedlichen Impedanzmessbrücken zu sehen. In a) sind die Impedanzdaten einer LLTO Keramik aufgenommen bei $T = 25 \text{ °C}$, einer Anregung von $\hat{U} = 20 \text{ mV}$ mit der *Keysight E4991A* (rot), der *Keysight E4990A-120* (blau) und der *Solartron 1260A* (orange) Messbrücke zu sehen. Die beiden *Keysight* Messbrücken zeigen identische Impedanzdaten, die *Solartron* Messbrücke zeigt für sehr hohe Frequenzen eine induktive Abweichung, verglichen mit den *Keysight* Messgeräten. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die *Keysight* Messgeräte speziell für Hochfrequenz-Anwendungen entworfen wurden und daher den Bereich $>1 \text{ MHz}$ deutlich exakter aufzeichnen können als die *Solartron* Messbrücke. Da die *Keysight E4990A-120* Messbrücke das Impedanzverhalten der LLTO Keramik über den gesamten „interessanten“ Frequenzbereich (d.h. dort wo die Polarisationen des Festelektrolyten auftreten) sehr gut vermessen kann, wurde diese Messbrücke gewählt, um die Charakterisierung von Festelektrolytproben in dieser Arbeit durchzuführen. In Abbildung 3.8b sind Impedanzdaten eines $R||C$ -Gliedes ($100 \text{ } \Omega || 10 \text{ nF}$) aufgezeichnet bei $T = 25 \text{ °C}$, einer Anregung von $\hat{U} = 10 \text{ mV}$ mit der *Keysight E4990A-120* (blau), der *Solartron 1470E/1455* Messbrücke (grün) und simuliert für ideale Bauteile (schwarze Linie). Ein Vergleich der simulierten schwarzen Linie des idealen $R||C$ -Gliedes mit den Messpunkten der *Keysight E4990A-120* Messbrücke zeigt, dass das *Keysight* Messgerät diese Impedanz perfekt messen kann. Da es sich bei den verwendeten Bauteilen um sehr hochwertige HF-Bauteile handelt, kann also gezeigt werden, dass (i) die Bauteile im vermessenen Frequenzbereich ideales Verhalten aufweisen und (ii) die *Keysight* Messbrücke in der Lage ist diese Impedanz per-

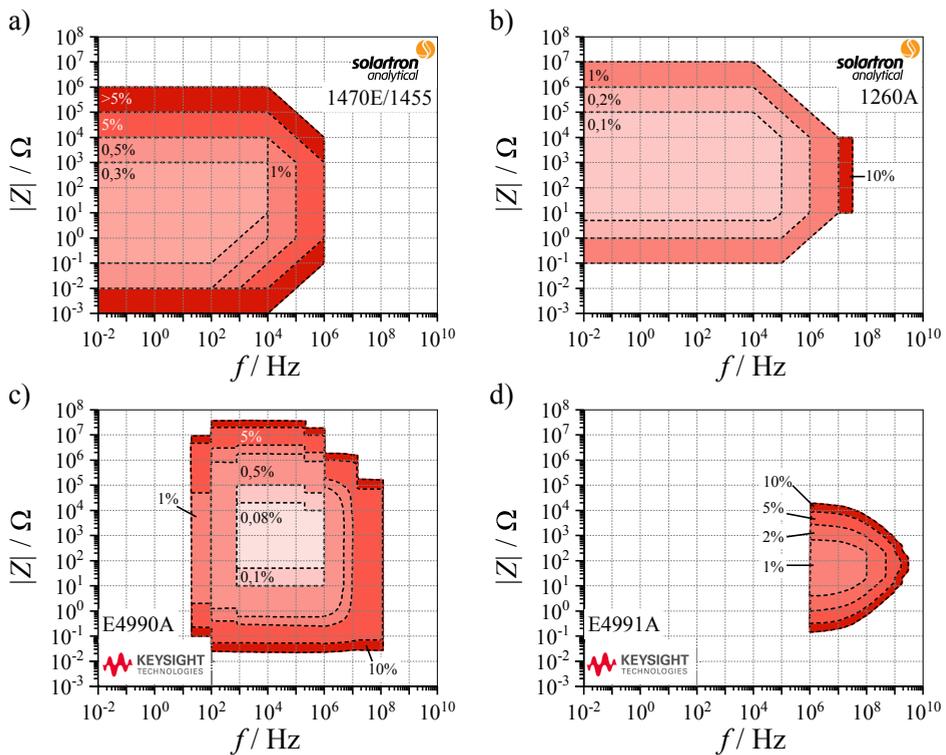


Abbildung 3.7: Darstellung des relativen Messfehlers in Farbfeldern abhängig von Frequenz und Impedanz. Relativer Fehler a) der Solartron 1470E/1455 Potentiostat/Impedanzmessbrücke entnommen aus dem Datenblatt [SA17b], b) der Solartron 1260A Messbrücke entnommen aus dem Datenblatt [SA17a], c) der Keysight Technologies E4990A Impedance Analyzer Messbrücke entnommen aus dem Datenblatt [KT16] und d) der Keysight Technologies E4991A RF Impedance/Material Analyzer (ehemals Agilent Technologies) Messbrücke entnommen aus dem Datenblatt [AT11].

fekt aufzuzeichnen. Vergleicht man nun die Impedanzdaten aufgenommen mit der Solartron 1470E/1455 Messbrücke mit den simulierten Werten bzw. den Werten der Keysight Messbrücke, so fällt auf, dass dieses Messgerät nicht in der Lage ist die Impedanz des $R||C$ -Gliedes korrekt aufzuzeichnen, da der Fehler für Frequenzen größer 100 kHz überwiegt. Im Rahmen einer Masterarbeit [Keh17] wurde die Fehlerursache detailliert untersucht, um sicherzustellen, dass die Impedanzdaten, welche mit der Solartron 1470E/1455 Messbrücke aufgezeichnet werden verlässlich interpretiert werden können. Diese Untersuchungen ermöglichten die Fehlerursache zu identifizieren, Handlungsanweisungen für ideales Messen aufzustellen und einen Algorithmus zu entwickeln, der in der Lage ist den HF-Messfehler der Solartron 1470E/1455 Messbrücke nachträglich zu kompensieren (siehe [Keh17]). Dies ist sehr wichtig, da die Solartron 1470E/1455 Messbrücke gebraucht wird, um Dünnschichtbatterien zu vermessen, welche, auf Grund der Gleichspannung der Batterie von ca. 3,9 V, mit den anderen vorgestellten Messbrücken nicht (bzw. nicht vollständig) charakterisiert werden können. Abbildung 3.8c zeigt

schließlich den Vergleich der Impedanzdaten einer Dünnschichtbatterie aufgezeichnet mit der *Keysight E4990A-120* Messbrücke (blau) und dem *Solartron 1470E/1455* Messgerät (grün). Die *Keysight* Impedanzdaten wurden mit Hilfe der bereits erläuterte Hochpasssschaltung aufgezeichnet und die *Solartron* Daten wurden unter Berücksichtigung der idealen Aufzeichnung von Impedanzen (beschrieben in [Keh17]) aufgenommen ($T = 25\text{ °C}$, $\hat{U} = 10\text{ mV}$). Es ist zu erkennen, dass, bedingt durch die Hochpasssschaltung, die Messdaten, aufgenommen mit dem *Keysight* Messgerät, bis lediglich 400 Hz aufgezeichnet werden können und die Messdaten für Frequenzen $>10\text{ MHz}$ rauschen. Vergleicht man die Messdaten des *Solartron* Messgeräts mit den Daten des *Keysight* Messgeräts, ist wie in Abbildung 3.8b zu erkennen, dass die *Solartron* Daten einen induktiven Fehler für hohe Frequenzen aufweisen (unter der Annahme die *Keysight* Messbrücke misst ideal, vgl. Simulation und *Keysight*-Messdatend in Abbildung 3.8b). Wie man Abbildung 3.8 entnehmen kann, ist das Vermessen der untersuchten Proben mit unterschiedlichen Messbrücken ein wichtiger Teil dieser Arbeit, da nur so sichergestellt ist, dass die Impedanzdaten verlässlich sind und man bei der späteren Analyse der Daten auf eine abgesicherte Datengrundlage zurückgreifen kann, was (i) eine Fehlinterpretation verhindert und (ii) vermittelt, welche Frequenzbereiche sich für eine quantitative Auswertung eignen.

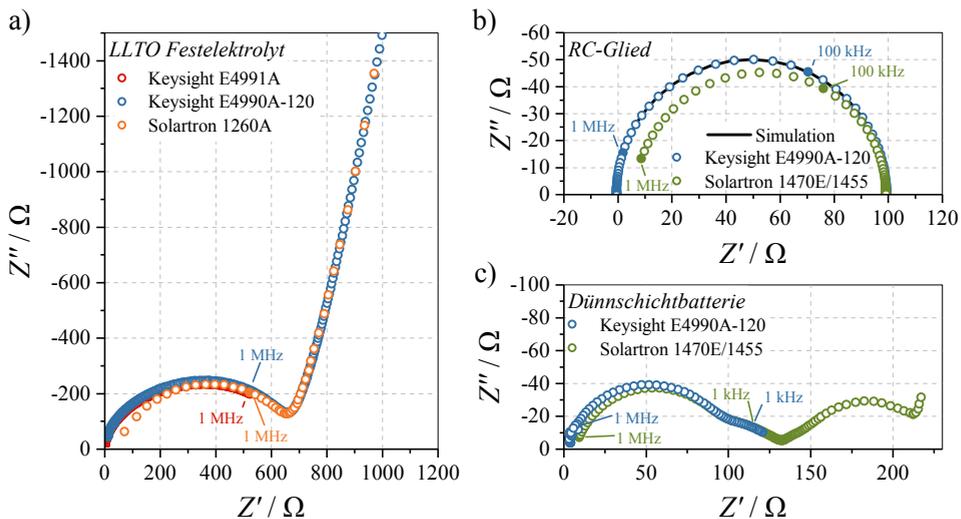


Abbildung 3.8: Impedanzmessungen unterschiedlicher Proben mit unterschiedlichen Impedanzmessbrücken. a) Impedanzdaten einer LLTO Festelektrolytkeramik. Gezeigt ist: rot: *Keysight E4991A*, 3 GHz bis 1 MHz; blau: *Keysight E4990A-120*, 120 MHz bis 3,7 kHz; orange: *Solartron 1260A*, 10 MHz bis 4,1 kHz b) Impedanzdaten einer R||C-Schaltung aus SMD Bauteilen auf einer Leiterplatte. Gezeigt ist: schwarz: Simulation der Impedanzdaten eines idealen R||C-Gliedes mit 100 Ω und 10 nF ; blau: *Keysight E4990A-120*, 120 MHz bis 20 Hz; grün: *Solartron 1470E/1455*, 1 MHz bis 10 Hz c) Impedanzdaten einer Dünnschichtfestkörperbatterie. Gezeigt ist: blau: *Keysight E4990A-120*, 120 MHz bis 420 Hz; grün: *Solartron 1470E/1455*, 1 MHz bis 1 mHz. Alle Messungen wurden bei $T = 25\text{ °C}$ durchgeführt.

3.3.2. Experimentalzellgehäuse

Für die impedanzspektroskopische Charakterisierung der Festelektrolyttabletten werden diese in einem Experimentalzellgehäuse verbaut um (i) gewährleisten zu können, dass die Messung unter Schutzgas stattfindet, bzw. (ii) dass die Probe mit einem flüssigen Elektrolyten kontaktiert werden kann. Ersteres (realisiert mit einem *EL-CELL*® Gehäuse) wird benötigt, um zu gewährleisten, dass sich die Festelektrolytpellets nicht an Umgebungsluft zersetzen und zweitens (realisiert mit einer *Interface Zelle*), um mit Hilfe ein Flüssigelektrolytkontaktierung eine niederohmige nicht-blockierende Kontaktierung des Festelektrolyten zu ermöglichen.

EL-CELL® ECC-Ref *EL-CELL*® ist eine Firma, welche Experimentalzellgehäuse für unterschiedliche elektrochemische Zellen und Analysearten kommerziell entwickelt und vertreibt. Die ECC-Ref Zelle ist eine Experimentalzelle, welche zum Zweck der elektrochemischen Charakterisierung von flüssigelektrolytbasierten Lithium-Ionen Zellen entwickelt wurde [EC17]. In dieser Arbeit wird diese Experimentalzelle genutzt, um bei der impedanzspektroskopischen Charakterisierung von Festelektrolyten zu gewährleisten, dass die Festelektrolyttabletten über die gesamte Messdauer ausschließlich Argon Schutzgas ausgesetzt sind. Dies soll eine etwaige Veränderung des Festelektrolyten, verursacht durch Umgebungsluft, verhindern. Darüber hinaus wurden sämtliche Verkabelungen und Messgeräte dahingehen optimiert, dass alle elektrochemischen Messungen an Festelektrolyten und Festkörperbatterien mit dieser Art Gehäuse durchgeführt werden können, was gewährleistet, dass auch ein Einsatz von metallischen Lithium möglich ist. Damit das ECC-Ref Zellgehäuse verwendet werden kann muss sichergestellt sein, dass die zu vermessende Probe einen Durchmesser von maximal 18 mm besitzt und eine Dicke von 1 mm nicht überschreitet. Erfüllt der Festelektrolyt diese Anforderungen, wird er (mit entsprechender Elektrode) in einer Argon gefüllten Glovebox in das Zellgehäuse eingesetzt und dieses dann mit Hilfe einer Schneiddichtung gasdicht verschlossen. Die gasdichte Zelle kann dann an Umgebungsluft in eine Klimakammer eingebracht werden, ohne dass der untersuchte Elektrolyt der Umgebungsluft ausgesetzt ist.

Interface Zelle Die *Interface Zelle* ist eine IAM-WET hausinterne Entwicklung einer vier Elektroden Zelle, welche die Charakterisierung von Festelektrolyten und deren Verhalten in Kontakt mit flüssigen Elektrolyten erlaubt [Bra14] [Uhl16] [Uhl17]. Ziel dieser Eigenentwicklung war es, ein Zellgehäuse zu entwerfen, welches reproduzierbare Grenzflächencharakterisierungen mittels Impedanzspektroskopie in einem symmetrischen Zellaufbau ermöglicht. Dies ist realisiert mit zwei zylindrischen Gefäßen, welche über eine runde Öffnung miteinander verbunden sind. Zwischen diesen beiden Gefäßen wird an der Stelle der Öffnung ein Festelektrolyt eingespannt und die beiden Gefäße können mit einem flüssigen Elektrolyten befüllt werden, der dann die Festelektrolyttabelle auf einer definierten Fläche benetzt. In den beiden Gefäßen sind jeweils zwei Elektroden eingebracht (eine Arbeitselektrode und eine Referenzelektrode), was eine Vierpunktmessung der flüssig/fest-Grenzfläche und des Elektrolyten ermöglicht. Dieser Aufbau ermöglicht (i) die präzise Untersuchung

der flüssig/fest-Grenzflächenimpedanz und (ii) die Charakterisierung von Festelektrolyten ohne störende Elektrodenartefakte (nicht-blockierende Kontaktierung des Festelektrolyten). Der exakte Aufbau und die verwendeten Materialien können in [Uhl16] nachgeschlagen werden. Dieses Zellgehäuse wurde in dieser Arbeit dazu verwendet, um die unterschiedlichen Verlustbeiträge (Korn und Korngrenze) in einer LLTO Keramik detailliert voneinander zu trennen.

3.3.3. Klimakammer

Alle Messungen in dieser Arbeit werden unter definierten Temperaturen durchgeführt. Dazu kommt eine *Vötsch VT4002* Klimakammer zum Einsatz, welche einen Temperaturbereich von -40 °C bis $+130\text{ °C}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{ K}$ und einer Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min bzw. $3,5\text{ K/min}$ anfahren kann. Die Klimakammer wird automatisiert über eine Ethernetschnittstelle direkt von der eingesetzten Messsoftware angesprochen, wodurch vollautomatisierte Temperaturvariationen möglich sind.

4. Grenzflächen- und Transportparameter

In diesem Kapitel werden Grenzflächen- und Transportparameter bestimmt, welche im Kapitel 5 benötigt werden, um das Festkörper-Batteriemodell korrekt parametrieren zu können. Dazu werden Methoden zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} , des spezifischen Ladungstransferwiderstands ρ_{CT} und des Lithium-Ionen Festkörperdiffusionskoeffizienten D_{Diff} vorgestellt, welche auf der Quantifizierung von Impedanzdaten beruhen. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungsmethodik werden um Werte aus der Literatur erweitert, um eine breite Übersicht dieser Parameter für unterschiedliche Materialsysteme zu erhalten und die selbst gemessenen Werte einordnen zu können.

4.1. Prozessidentifikation

Die Bestimmung der in Kapitel 5 benötigten Parameter erfolgt über die quantitative Auswertung von Impedanzdaten, welche mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt werden. Um aus den Polarisationsprozessen physikalische Größen wie Leitfähigkeit, spezifischer Ladungstransferwiderstand oder Diffusionskoeffizienten berechnen zu können, müssen diese Prozesse zunächst im komplexen Impedanzspektrum identifiziert werden. Die Identifikation des physikalischen Ursprungs erfordert (i) eine eindeutige Separierung der Polarisationsprozesse und (ii) geeignete Parametervariationen, welche Rückschlüsse auf die physikalische Ursache der Polarisationsprozesse liefern. Dieses Vorgehen wird im Folgenden am Beispiel von Festelektrolyttabletten und Dünnschichtbatterien erklärt.

4.1.1. Festelektrolyte

Das Ziel der impedanzspektroskopischen Charakterisierung eines Festelektrolyten, ist in der Regel, die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten und die Identifikation des leitfähigkeitsdominierenden Verlustprozesses, was mit einer Gleichstrommessung nicht möglich ist. Da Festelektrolyte in technischen Anwendungen meist in polykristalliner Form vorliegen (siehe Abbildung 4.1a), z.B. versintert oder verpresst, ist die ionische Leitfähigkeit der meisten technischen Festelektrolyte durch (i) Kornverluste (engl. bulk) und (ii) Korngrenz-

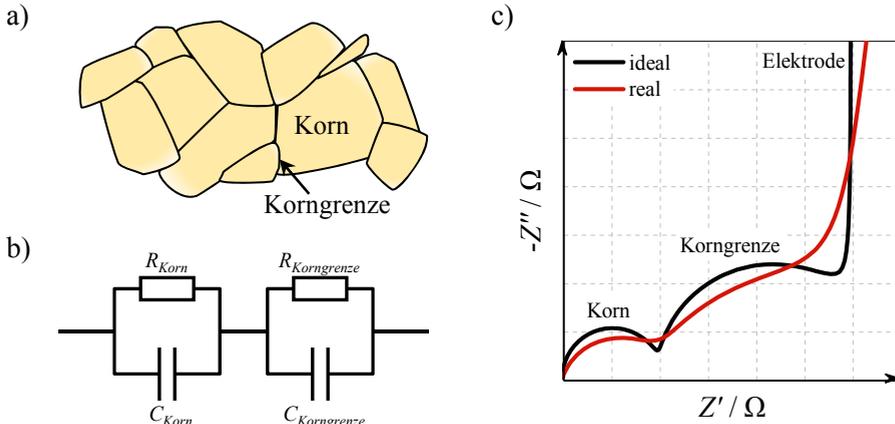


Abbildung 4.1: a) Schemazeichnung einer polykristallinen Festelektrolytkeramik bestehend aus Korngrenze und Korn. b) Ersatzschaltbild, welches das elektrische Verhalten einer Festelektrolytkeramik idealisiert darstellt. c) Schematisches Impedanzspektrum einer Festelektrolytkeramik (simuliert), welche mit Lithium-Ionen blockierenden Elektroden kontaktiert ist. Schwarz ist die idealisierte Vorstellung einer aus Korn und Korngrenzen bestehenden Keramik gezeigt und rot ist das reale Verhalten einer blockierend kontaktierten Festelektrolytkeramik gezeigt. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

verluste (engl. grain boundary) bestimmt. Für die Bestimmung und Trennung dieser beiden Anteile sind zunächst einige theoretischen Überlegungen notwendig.

Theorie Eine polykristalline Ionen-leitende Keramik kann man sich elektrisch wie die serielle Verschaltung von zwei $R||C$ -Gliedern vorstellen. Eines der $R||C$ -Glieder beschreibt das Verhalten im Korn und das andere das Verhalten an der Korngrenze, wie in Abbildung 4.1 b) gezeigt. Dabei beschreibt der Widerstand R_{Korn} die Leitfähigkeitseigenschaften im Korn, C_{Korn} die dielektrischen Eigenschaften im Korn, hervorgerufen durch Leerstellen und besetzte Lithium-Plätze im Kristallgitter, welche eine Art Dipol bilden [Abe82]. $R_{Korngrenze}$ beschreibt die Leitfähigkeitseigenschaften zwischen zwei Körnern und $C_{Korngrenzen}$ das dielektrische Verhalten an der Korngrenze, hervorgerufen durch verunreinigungsbedingte, blockierende Bereiche an den Korngrenzen [Bau69]. Besitzen die zwei $R||C$ -Glieder unterschiedliche Relaxationszeitkonstanten, so kann man die Anteile der Kornpolarisation und der Korngrenzpolarisation mit Hilfe der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie exakt voneinander trennen. Man erhält also bei der impedanzspektroskopischen Charakterisierung einer ideal blockierend kontaktierten Festelektrolytkeramik ein Impedanzspektrum wie in Abbildung 4.1c (schwarz) gezeigt. Die blockierende Elektrode, z.B. eine aufgesputterte Nickelelektrode, wirkt wie ein idealer Kondensator in Reihe zu dem Ersatzschaltbild der Keramik. In Realität wird das Impedanzverhalten der Korn- und Korngrenzpolarisation im Nyquist Diagramm keinen idealen Halbkreisen entsprechen, wie durch ein $R||C$ -Glied hervorgerufen, sondern abgeflachten Halbkreisen, welche im Ersatzschaltbild mit einem $R||C_{CPE}$ -Element

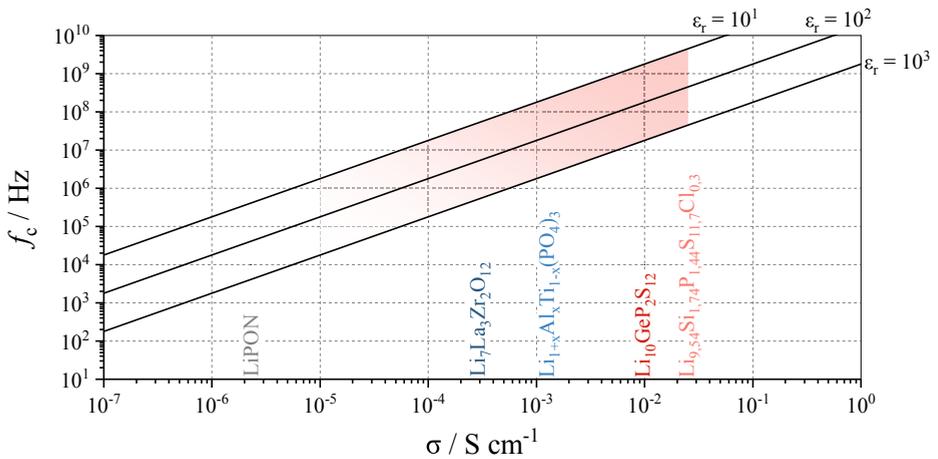


Abbildung 4.2: Darstellung der charakteristischen Frequenz eines Polarisationsprozesses über der Leitfähigkeit abhängig von der Dielektrizitätszahl (berechnet nach Gleichung 4.1). Der rot schraffierte Bereich kennzeichnet den Frequenzbereich der impedanzspektroskopisch charakterisiert werden muss für technisch relevante Festelektrolyte, welche normalerweise Dielektrizitätszahlen zwischen $\epsilon_r=10^1$ und $\epsilon_r=10^3$ besitzen. Auf der x-Achse sind verschiedene Festelektrolyte bei ihrer entsprechenden ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eingetragen. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

beschrieben werden können (siehe Abbildung 4.1c rote Kurve). Ähnlich verhält es sich für die blockierende Elektrode, welche in Realität nicht mit einem idealen Kondensator, sondern einem Konstantphasenelement beschrieben werden muss. Der Unterschied zwischen idealer Vorstellung des elektrischen Verhaltens einer Festelektrolytkeramik und der Realität wird in der Literatur der Oberflächenrauheit [De 65] bzw. fraktalen Geometrien zugeordnet [Nyi85]. Möchte man nun die Korn- und Korngrenzpolarisationsanteile einer realen Festelektrolytkeramik impedanzspektroskopisch identifizieren, so muss gewährleistet sein, dass die verwendete Impedanzmessbrücke den Frequenz- und Impedanzbereich abdeckt in dem die Korn- und Korngrenzpolarisierungen des Festelektrolyts erwartet werden. Dabei spielt insbesondere die Abschätzung des Frequenzbereichs eine wichtige Rolle, da die benötigte Maximalfrequenz möglicherweise sehr hoch ausfallen kann. Über die R||C-Modellvorstellung der Keramik kann die erwartete Frequenz der Korn- bzw. Korngrenzpolarisierung über folgende Gleichung abgeschätzt werden:

$$f_c = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C} = \frac{\sigma}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (4.1)$$

f_c : charakteristische Frequenz eines Polarisationsprozesses; τ : Relaxationszeit eines Polarisationsprozesses; R : Widerstand; C : Kapazität; σ : Leitfähigkeit; ϵ_0 : elektrische Feldkonstante; ϵ_r : relative Permittivität

Berechnet man die charakteristische Frequenz für technisch relevante Festelektrolytsysteme wie in Abbildung 4.2 gezeigt, so fällt auf, dass die impedanzspektroskopische Charakterisierung dieser Elektrolyte eine Messbrücke mit sehr hoher Maximalfrequenz benötigt. Man erkennt deutlich, dass für die Charakterisierung der meisten Festelektrolyte unter der Annahme realistischer dielektrischer Eigenschaften von ϵ_r zwischen 10^1 und 10^3 eine Impedanzmessbrücke benötigt wird, welche Impedanzmessungen bis deutlich über 10^6 Hz zulässt (siehe rot schraffierter Bereich Abbildung 4.2). Dies bedeutet, dass klassische Impedanzmessbrücken (z.B. *Solartron 1470E/1455*) für die Charakterisierung dieser Festelektrolyte nicht ausreichen, falls die Korn- und Korngrenzverluste in den Festelektrolytproben präzise getrennt werden sollen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die *Keysight E4990A-120* Hochfrequenzmessbrücke für die Charakterisierung der Festelektrolyttabellen eingesetzt.

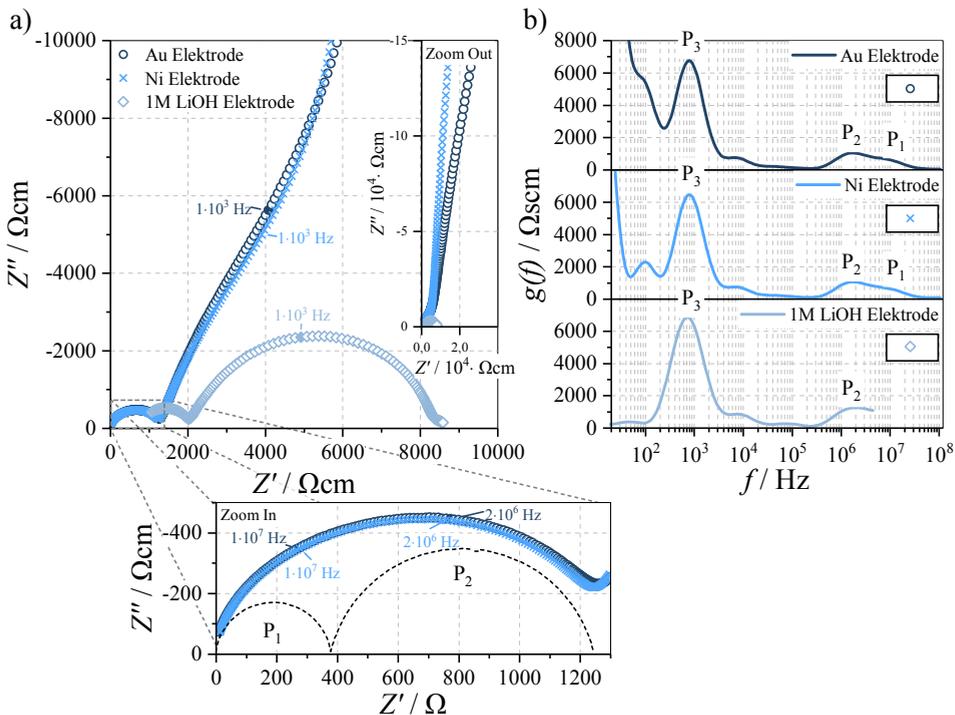


Abbildung 4.3: a) Impedanzdaten im Nyquist-Diagramm von LLTO-Pellets gesintert bei $T_{sinter} = 1400$ °C, mit Au (Kreis) und Ni (Kreuz) Metallelektroden für hochfrequente Impedanzspektroskopiemessungen und eine mit 1 M LiOH-Lösung kontaktierte Probe gemessen im „Interface Zellaufbau“ (Raute). „Zoom Out“ zeigt den kompletten Frequenzbereich von 120 MHz bis 20 Hz für die metallkontaktierten Proben und 5 MHz bis 1 Hz für die 1 M LiOH-kontaktierte Probe. „Zoom In“ hebt das Hochfrequenzverhalten des LLTO-Festelektrolyten mit beiden Polarisationsmechanismen P_1 und P_2 hervor. Die Unterschiede im Realteil der Impedanz zwischen den metallkontaktierten Proben und der mit 1 M LiOH-Lösung in Kontakt gebrachten Probe sind das Ergebnis des Interface-Zellaufbaus [Uhl16]. b) Auf der rechten Seite sind die entsprechenden DRT-transformierten Impedanzdaten gezeigt. Alle Messungen wurden bei 25 ° C durchgeführt. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

Impedanzanalyse Mit Hilfe der Hochfrequenzmessbrücke werden nun beispielhaft LLTO Bulkproben impedanzspektroskopisch charakterisiert, mit dem Ziel die Anzahl der auftretenden Polarisationsprozesse, deren charakteristische Frequenz und den physikalische Ursprung dieser Polarisationsbeiträge zu bestimmen (wie in [Bra17] veröffentlicht). Dazu werden Gold besputterte, Nickel besputterte und mit wässriger 1M LiOH Lösung kontaktierte Tabletten („Interface Zellaufbau“ [Uhl16]) impedanzspektroskopisch charakterisiert und analysiert.

Um zunächst den Einfluss der beiden Arten von Metallkontakten zu untersuchen, wird das Impedanzverhalten des bei $T_{sinter} = 1400$ °C gesinterten LLTO-Festelektrolyten analysiert (dargestellt in Abbildung 4.3a). Die mit Au (Kreis) bzw. Ni (Kreuz) besputterten Elektrolyte zeigen bei hohen Frequenzen das gleiche Verhalten, bei niedrigen Frequenzen jedoch ein leicht unterschiedliches Elektrodenverhalten (siehe Abbildung 4.3a „Zoom Out“). Bei der Charakterisierung der Leitfähigkeitsmechanismen in einem Festelektrolyten ist es jedoch interessanter, den hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums zu untersuchen, da die intra- und inter-Korn Leitfähigkeitsbeiträge in diesem Teil des Impedanzspektrums erscheinen sollten (vgl. Abbildung 4.2). Sowohl die Au als auch die Ni besputterte Probe zeigen zwei Polarisationsbeiträge im hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums. Diese Polarisationsbeiträge sind in Abbildung 4.3, „Zoom In“, zu sehen, wobei die gestrichelten schwarzen Linien hier die beiden Beiträge visualisieren sollen. Beide Prozesse, P_1 ($1 \cdot 10^7$ Hz) und P_2 ($2 \cdot 10^6$ Hz), sind im Frequenzbereich stark überlappend, können aber durch Transformation der Impedanzdaten mit Hilfe des DRT-Verfahrens klar getrennt werden (siehe Abbildung 4.3b). Da Messleitungen und Zellgehäuse durch die Impedanzmessbrücke kompensiert werden, können sowohl P_1 als auch P_2 dem Festelektrolyten eindeutig zugeordnet werden. Neben diesen beiden hochfrequenten Polarisationsbeiträgen existiert ein weiterer Polarisationsbeitrag P_3 ($1 \cdot 10^3$ Hz), der durch das kapazitive Verhalten der blockierenden Metallelektroden überlagert wird. Die DRT-Analyse ermöglicht jedoch eine genaue Bestimmung dieses Prozesses P_3 , auch wenn eine exakte Trennung im Impedanzraum kaum möglich ist (vgl. Abbildung 4.3a und b). Der Frequenzbereich kleiner 300 Hz ist in der DRT-Auftragung sehr stark ansteigend und wird dem Verhalten der Metallelektroden zugeordnet. Die „Schulter“ bei ca. 10^4 Hz stellt keinen eigenständigen Prozess dar, sondern ist ein Artefakt der numerischen DRT Berechnung (siehe dazu z.B. Abbildung 2.11 oder [Bra17] [IT17]). Betrachtet man nun die DRT-Analyse der LLTO Keramik, welche mit einer 1M LiOH Lösung kontaktiert wurde, erkennt man, dass auch dort der Polarisationsbeitrag P_3 sehr deutlich auftritt (siehe Raute in Abbildung 4.3). Darüber hinaus ist der Polarisationsbeitrag P_3 auch im Nyquist-Diagramm sehr gut sichtbar, da er nicht von kapazitiven Elektrodenprozessen überlagert wird. In einer Veröffentlichung gemeinsam mit C. Uhlmann konnte gezeigt werden, dass der Prozess P_3 ($1 \cdot 10^3$ Hz) unabhängig vom verwendeten flüssigen Elektrolyten im „Interface Zellaufbau“ auftritt, was dazu führt, dass auch der Polarisationsbeitrag P_3 dem Festelektrolyten zugeschrieben werden kann [Uhl16]. Die Realteilverschiebung im Nyquist-Diagramm zwischen den metallkontaktierten Proben und der flüssigelektrolytkontaktierten Probe ist das Ergebnis eines zusätzlichen Flüssig-Elektrolyt-Beitrags im Interface-Zellenaufbau, was bereits von Uhlmann et al. nachgewiesen wurde [Uhl16]. Vergleicht man nun die drei DRT-Diagramme in Abbildung 4.3b, so fällt auf, dass alle drei Polarisationsbeiträge bei den exakt identischen Frequenzen auftreten,

was die hohe Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit (i) der Festelektrolyte und (ii) der Messtechnik unterstreicht. Ein Vergleich der Impedanzspektren der metallbesputterten Proben zeigt, dass beide Metallelektroden die gemessenen Eigenschaften des Festelektrolyten nicht beeinflussen: Die hochfrequenten Prozesse P_1 , P_2 und P_3 sind für beide Proben identisch. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der detaillierten Impedanzcharakterisierung drei Festelektrolyt-Polarisationsbeiträge identifiziert werden konnten, welche zur ionischen Gesamtleitfähigkeit beitragen.

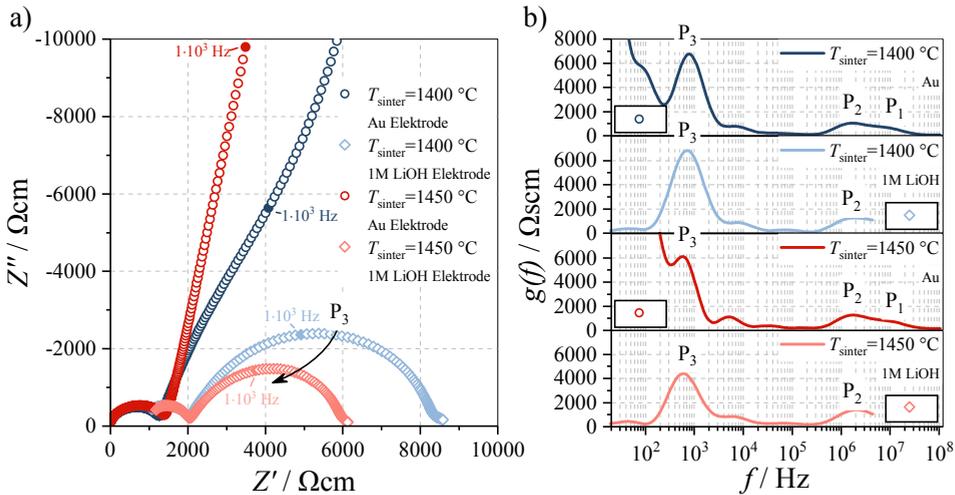


Abbildung 4.4: a) Impedanzdaten im Nyquist-Diagramm von LLTO-Pellets gesintert bei $T_{\text{sinter}} = 1400 \text{ °C}$ (blau) und bei $T_{\text{sinter}} = 1450 \text{ °C}$ (rot). Die Impedanzdaten mit Kreisen stammen von Au-besputterten Proben, und die Impedanzdaten mit Rauten stammen von Proben, welche im Interface-Zellaufbau mit 1M LiOH-Lösung gemessen wurden. b) DRT-Analyse der in a) gezeigten Impedanzdaten für die vier unterschiedlichen Proben. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

Als nächstes sollen zwei unterschiedlich verarbeitete Proben verglichen werden, um den Einfluss des Festelektrolytgefüges auf das Impedanzverhalten zu untersuchen und dadurch Rückschlüsse auf den Ursprung der Polarisationsprozesse zu erhalten. Da die chemische Zusammensetzung der Pellets, welche bei $T_{\text{sinter}} = 1400 \text{ °C}$ und $T_{\text{sinter}} = 1450 \text{ °C}$ verarbeitet wurden, laut Hersteller identisch ist und das Röntgendiffraktogramm beider Pellets identische Reflexe zeigt (siehe Abbildung 3.1), wird erwartet, dass sich die beiden Festelektrolyte lediglich im Korngrenzverhalten unterscheiden. Diese These lässt sich damit erklären, dass sich das Mikrostrukturgefüge (Korngröße) der beiden unterschiedlich prozessierten Pellets deutlich voneinander unterscheidet (siehe Abbildung 3.2). Daher werden Impedanzmessungen an LLTO-Pellets, gesintert bei 1400 °C (siehe Abbildung 4.4 blau) und 1450 °C (siehe Abbildung 4.4 rot), durchgeführt. Das Nyquist-Diagramm und die DRT-Analyse in den Abbildungen 4.4 zeigen deutlich, dass die Prozesse P_1 und P_2 für die bei 1400 °C und 1450 °C gesinterten Elektrolyte, unabhängig von der Sintertemperatur, identisch auftreten. Prozess P_3 hingegen

wird bei der 1450 °C gesinterten, Gold kontaktierten Probe stark vom kapazitiven Verhalten der Goldelektrode überlagert, da der Polarisationsbeitrag P_3 hier deutlich kleiner ausfällt als bei der 1400 °C gesinterten Probe. Selbst die DRT-Analyse ermöglicht keine eindeutige Trennung von P_3 vom gesamten Spektrum der Gold kontaktierten Probe, welche bei 1450 °C gesintert wurde (siehe roter Kreis in Abbildung 4.4b). Daher ist es unerlässlich, dass bei der 1450 °C gesinterten LLTO-Probe der Prozess P_3 im Interface-Zellenaufbau nachgewiesen wird, wie in Abbildung 4.4 (Raute) gezeigt. Zusammenfassend zeigt der Vergleich, von bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Pellets, dass sich die unterschiedlich prozessierten Proben nur in der Größe des P_3 -Polarisationsbeitrags unterscheiden.

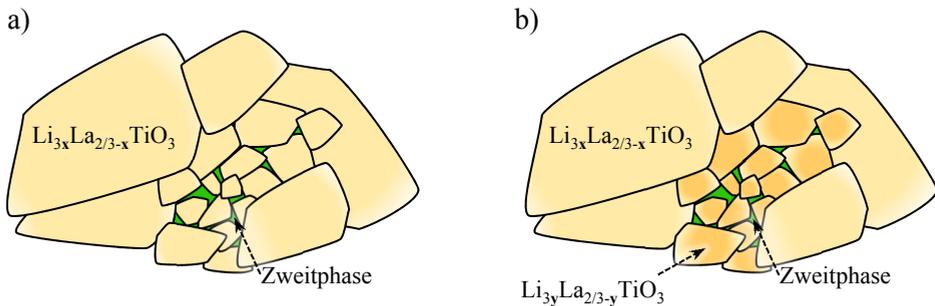


Abbildung 4.5: Schemazeichnungen des Gefüges der charakterisierten LLTO-Festelektrolytproben (vgl. mit Abbildung 3.2). Die beiden hochfrequenten Polarisationsbeiträge P_1 und P_2 lassen sich erklären durch a) einen LLTO- und einen sekundären Phasenbeitrag oder b) einen Korn-Beitrag (P_1) mit der Stöchiometrie $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (große Körner) und einen Korn-Beitrag (P_2) mit einer anderen Stöchiometrie $\text{Li}_{3y}\text{La}_{2/3-y}\text{TiO}_3$, verursacht durch die Zweitphasenbildung, die sich hauptsächlich bei den kleinen LLTO-Körnern befindet. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

Prozesszuordnung Da unterschiedliche Sintertemperaturen zu unterschiedlichen Korngrößen führen (vgl. Abbildung 3.2), was bedeutet, dass sich die Anzahl an Korngrenzen im Volumen der beiden Proben unterscheidet, kann aus den gezeigten Impedanzmessungen Prozess P_3 eindeutig als Korngrenzpolarisationsprozess identifiziert werden. Dadurch, dass die Polarisationsbeiträge P_1 und P_2 keine signifikante Abhängigkeit von der Mikrostruktur der unterschiedlich gesinterten Elektrolyte aufweisen, können sie auf Polarisationsbeiträge innerhalb des Kornes (bulk) zurückgeführt werden. Die Existenz von zwei Kornprozessen steht jedoch im Widerspruch zu den theoretischen Erwartungen an die Polarisationsmechanismen in einem Festelektrolyten, welche zu Beginn des Kapitels eingeführt wurden (eine Kornpolarisation und eine Korngrenzpolarisation). Daher wird nun erläutert, wie zwei intra-Korn Beiträge in einer LLTO-Keramik auftreten können. Betrachtet man die REM-Aufnahmen der beiden unterschiedlich prozessierten Pellets in Abbildung 3.2, so kann festgestellt werden, dass, neben sehr großen Körnern, Bereiche mit kleinen Körnern und Zweitphasen vorhanden sind (grün eingefärbt in Abbildung 3.2a). Eine schematische Zeichnung dieser REM-Aufnahmen ist in Abbildung 4.5 vereinfacht dargestellt.

Betrachtet man diese Schemazeichnung sollten generell zwei Möglichkeiten zur Beschreibung des hochfrequenten Polarisationsverhaltens der LLTO Pellets in Betracht gezogen werden: (i) LLTO und die Sekundärphase besitzen eine ähnliche Lithium-Ionen-Leitfähigkeit (siehe Abbildung 4.5a). (ii) Die Bildung der Sekundärphase an den kleinen LLTO-Körnern führt dazu, dass die großen LLTO-Körner und die kleinen LLTO-Körner leicht unterschiedliche Stöchiometrien und damit eine geringfügig unterschiedliche Lithium-Ionen-Leitfähigkeit aufweisen (siehe Abbildung 4.5b). Dies führt zum Auftreten von zwei Inter-Korn-Polarisationsbeiträgen, solange die Ionenleitfähigkeit der Sekundärphase vernachlässigbar ist. Da der Sekundärphasenanteil des bei 1450 °C gesinterten Pellets viel höher ist, als des bei 1400 °C gesinterten, und sich von diesem Unterschied keine erhebliche Abhängigkeit von P_1 und P_2 ableiten lässt, kann man davon ausgehen, dass (ii) Stöchiometrieunterschiede der LLTO Körner der Grund für das Auftreten der beiden Korn-Leitfähigkeitsbeiträge sein müssen. EDX/TEM-Analysen¹ am *Laboratorium für Elektronenmikroskopie (KIT)* haben gezeigt, dass die Zweitphase Titanhaltig und Lanthan-arm ist, was dafür spricht, dass die kleinen LLTO Körner eine leicht andere Stöchiometrie und damit eine andere Ionenleitfähigkeit als die großen Körner besitzen, weswegen hochfrequent zwei Polarisationsmechanismen auftreten.

Ersatzschaltbildmodellierung Durch die Identifikation von drei Festelektrolytprozessen, kann nun ein einfaches Ersatzschaltbild entworfen werden, welches das Impedanzverhalten der LLTO Festelektrolytkeramik widerspiegelt und somit eine Quantifizierung der Verlustmechanismen und der gesamten Ionenleitfähigkeit ermöglicht. Abbildung 4.6 zeigt die Impedanzspektren (a) und die DRT-Analysen (c, unten) eines bei 1400 °C gesinterten LLTO-Pellets, welches mit Ni-Elektroden kontaktiert ist, und die Anpassung des in Abbildung 4.6d dargestellten Ersatzschaltbildes an die Messdaten (schwarz gestrichelte Linien). Die drei Elektrolytpolarisationsbeiträge $P_{Korn I}$, $P_{Korn II}$ und $P_{Korngrenze}$ werden mit $R||Q_{CPE}$ -Gliedern und die blockierende Metallelektrode mit einem Konstantphasenelement modelliert. Der geringe Unterschied zwischen Modellanpassung und Messdaten sowohl im Nyquist-Diagramm als auch in der DRT-Auftragung zeigt, dass die Modellvorstellung eines Festelektrolyten mit blockierenden Elektroden (siehe Abbildung 4.6d) das reale Impedanzverhalten sehr gut wiedergibt. Das Ersatzschaltbildmodell ist jedoch nicht identisch mit den in [Boh03] und [Šal11] vorgeschlagenen Ersatzschaltbildern, da es, wie bereits diskutiert, notwendig ist, drei $R||Q_{CPE}$ -Glieder zu verwenden, um das gemessene Elektrolytpolarisationsverhalten korrekt zu beschreiben. Die Impedanz und DRT der mit 1M LiOH kontaktierten LLTO Probe, dargestellt in den Abbildungen 4.6b und c, wurden mit dem in Abbildung 4.6e vorgestellten Ersatzschaltbild angepasst. Da im „Interface Zellaufbau“ maximal bis 5 MHz sinnvoll gemessen werden kann und da die Kabelinduktivitäten nicht kompensiert werden wie im Hochfrequenz-

¹ EDX: engl. Abkürzung für Energiedispersive Röntgenspektroskopie; TEM: engl. Abkürzung für Transmissions-Elektronenmikroskopie

messaufbau, ist es notwendig, diese hochfrequenten Beiträge mit einem ohmschen Widerstand R_0 und einer Kabelinduktivität L_{Kabel} zu modellieren. Der Widerstand R_0 beinhaltet den Festelektrolytbeitrag $P_{Korn I}$ sowie einen Beitrag der flüssigen 1M LiOH-Lösung [Uhl16]. Die Polarisationsbeiträge $P_{Korn II}$ und $P_{Korngrenze}$ werden mit dem Interface-Zellenaufbau präzise erfasst und mit zwei $R||Q$ -Gliedern modelliert. Mit Hilfe der Anpassung der Ersatzschaltbildmodelle an die Messdaten können nun die einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge quantifiziert werden, was eine umfassende Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens des Festelektrolyten ermöglicht.

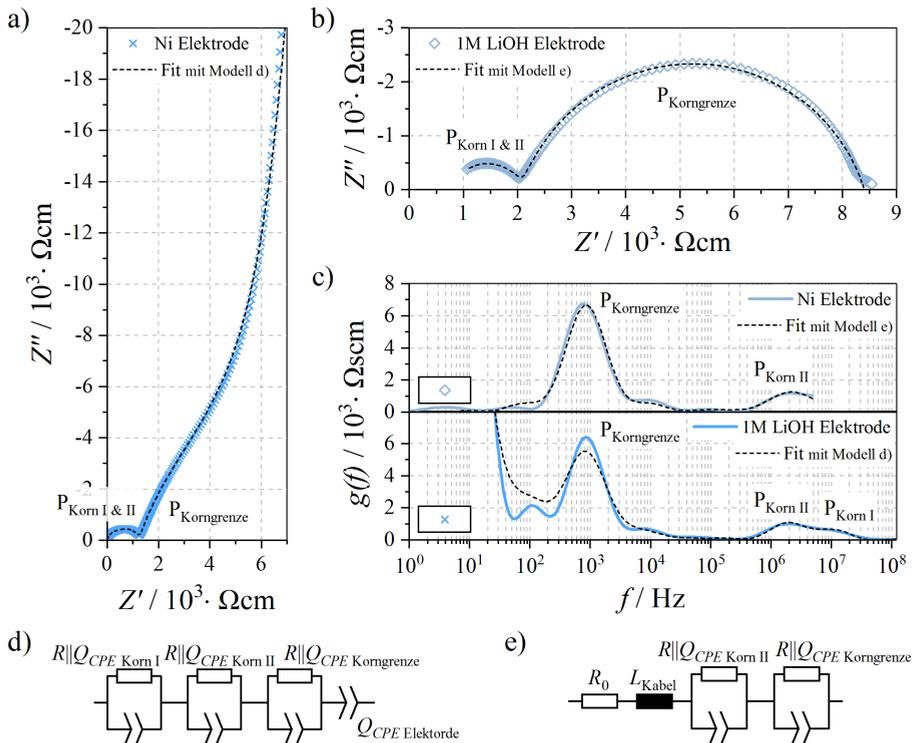


Abbildung 4.6: a) zeigt das Nyquist-Diagramm und c) (unten) die entsprechende DRT-Analyse der mit blockierenden Ni-Elektroden kontaktierten LLTO Probe (blaues Kreuz) und die Anpassung des in d) dargestellten Ersatzschaltbildmodells an die Messdaten (gestrichelte schwarze Linie). b) zeigt das Nyquist-Diagramm und c) (oben) die DRT-Analyse der mit einer 1M LiOH-Lösung (hellblaue Raute) kontaktierten LLTO Probe und die Anpassung des in e) dargestellten Ersatzschaltbildmodells an die Messdaten (gestrichelte schwarze Linie) an. Alle Messungen wurden bei 25°C an einer bei $T_{sinter} = 1400^\circ\text{C}$ gesinterten Probe durchgeführt. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

Zusammenfassung Die am Beispiel der LLTO-Keramik vorgestellte Methodik eignet sich prinzipiell für die Prozessidentifikation jedes Lithium-Ionen-leitenden Festelektrolyten, wobei die Art der verwendeten Metallelektroden und der Flüssigelektrolytkontaktierung individuell optimiert werden muss. Wichtig zu beachten ist Folgendes:

- Impedanzmessungen müssen bis in den HF-Bereich (>1 MHz) mit einem voll kalibrierten Messsystem durchgeführt werden, um die hochfrequenten Polarisationsbeiträge in einem Festelektrolyten voll aufzulösen (in diesem Fall realisiert mit einer *Keysight E4990A-120* Impedanzmessbrücke).
- Das kapazitive Impedanzverhalten blockierender Elektroden, welches die Polarisationsbeiträge des Festelektrolyten überlagert, muss durch die Verwendung einer geeigneten nicht-blockierenden Elektrode (sehr kleiner Grenzflächenwiderstand erforderlich!) unterdrückt werden. In diesem Beispiel wurde dies mit Hilfe einer Flüssigelektrolytkontaktierung im „Interface Zellaufbau“ realisiert. Prinzipiell ist dies allerdings z.B. auch mit einer Lithium-Metall Elektrode vorstellbar, falls der Elektrolyt stabil gegenüber metallischem Lithium und der Grenzflächenwiderstand zwischen Lithium und Festelektrolyt vernachlässigbar klein ist.
- Die Impedanzdaten sollten mit Hilfe der DRT-Methode entfaltet werden, um die unterschiedlichen Polarisationsbeiträge eindeutig voneinander trennen zu können.
- Proben mit unterschiedlichem Mikrostrukturgefüge aber identischer chemischer Zusammensetzung sollten untersucht werden, um die Korn- von den Korngrenzpolarisationsanteilen unterscheiden zu können. Die Zuweisung der Polarisationsbeiträge zu bestimmten physikalischen Prozessen erfordert immer eine gezielte Variation der Festelektrolytkeramik bzw. der Umgebungsbedingungen. Nur so kann die physikalische Ursache nachgewiesen werden.

Die Anwendung dieser Methodik auf die $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ -Proben zeigt drei Leitfähigkeitsbeiträge, die in einen dominanten Korngrenzbeitrag und zwei Kornbeiträge unterteilt werden können. Die genaue Bestimmung von zwei Korn-Leitfähigkeitsbeiträgen unterstreicht die hohe Empfindlichkeit des eingeführten Festelektrolyt-Charakterisierungsverfahrens, das sogar die Untersuchung leichter chemischer Inhomogenitäten ermöglicht.

4.1.2. Dünnschichtbatterie

Die Dünnschichtbatterie ist bedingt durch ihren planaren Schichtaufbau ein ideales Modellsystem für die Charakterisierung von Festkörperbatterien. Der geometrisch „einfache“ Aufbau sorgt für klar definierte Reaktionsflächen, was sich für die impedanzspektroskopische Charakterisierung als vorteilhaft erweist. Mit Hilfe der Impedanzdaten sollen anschließend Grenzflächen und Transportparameter bestimmt werden, welche für die Parametrierung in Kapitel 5 benötigt werden.

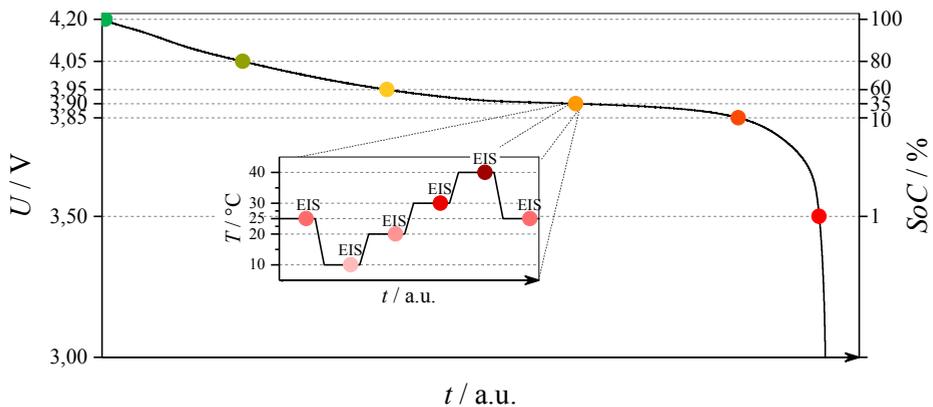


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Arbeitspunkte an denen die Dünnschichtbatterien impedanzspektroskopisch charakterisiert werden. Auf der OCV-Kurve sind sechs Ladezustände markiert (grün nach rot), an welchen Impedanzdaten bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet werden (siehe kleiner Graph). Die Impedanzdaten werden mit einem *Solartron 1470E/1455* Messgerät bei den Ladezuständen 100%, 80%, 60%, 35%, 10% und 1% aufgezeichnet, wobei in jedem Ladezustand die Temperatur zwischen 10 °C und 40 °C variiert wird.

Um die Verlustanteile in der Dünnschichtbatterie ihrem entsprechenden physikalischen Ursprung zuordnen zu können werden Impedanzdaten an sechs unterschiedlichen Ladezustands-Arbeitspunkten aufgezeichnet, wie in Abbildung 4.7 schematisch gezeigt. An jedem der sechs Arbeitspunkte wird eine Temperaturvariation durchgeführt, um die thermische Abhängigkeit der unterschiedlichen Verlustprozesse zu bestimmen (siehe „Inset“ Abbildung 4.7). Es ist wichtig, dass die Batterie sich während der Messung in einem stationären Zustand befindet, damit ein aussagekräftiges, Kramers-Kronig transformierbares Impedanzspektrum aufgezeichnet werden kann. Das Einstellen solch eines Zustands erfordert, dass die Batteriespannungen bzw. Ladezustände mit einem Konstantstrom/Konstantspannungsverfahren angefahren werden, d.h. die Batterie wird bis zu einer bestimmten Spannung ge- bzw. entladen und dann für vier Stunden bei dieser Spannung gehalten bevor ein Impedanzspektrum aufgezeichnet wird. Analog dazu wird nach einer Änderung der Temperatur vier Stunden gewartet, bis sich die Dünnschichtzelle im thermischen Equilibrium befindet. Das korrekte Anfahren der stationären Arbeitspunkte ist sehr wichtig, um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten und sollte für jeden Zelltyp individuell bestimmt werden. Das Vorgehen zur Bestimmung der optimalen Warte- bzw. Haltezeiten kann in [Wur16] detailliert nachgelesen werden. Um zu überprüfen, dass der Arbeitspunkt korrekt angefahren wurde und sich die Dünnschichtbatterie in einem stationären Arbeitspunkt befindet, werden die in dieser Arbeit aufgezeichneten Impedanzdaten einem Kramers-Kronig Test unterzogen, wie er beispielhaft in Abbildung A.1 gezeigt ist.

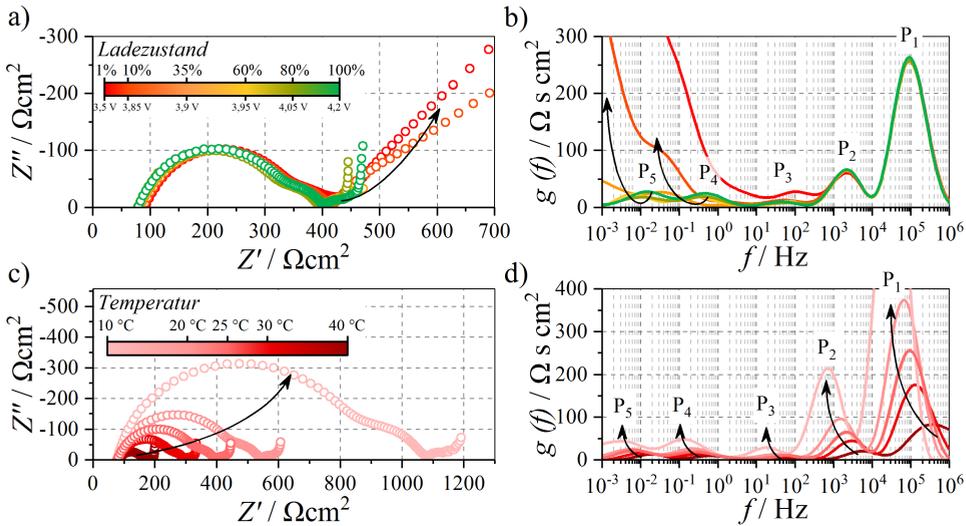


Abbildung 4.8: a) Impedanzdaten einer kommerziellen Dünnschichtbatterie bei $T = 25\text{ °C}$ für sechs unterschiedliche Ladezustände (SoC 1%, 10%, 35%, 60%, 80%, 100%) im Nyquist-Diagramm und b) die entsprechende DRT-Transformation der Spektren aus a) mit den Polarisationsprozessen P_1 , P_2 , P_3 , P_4 und P_5 . c) Impedanzdaten einer Dünnschichtbatterie bei SoC60% für fünf unterschiedliche Temperaturen ($T = 10\text{ °C}$, 20 °C , 25 °C , 30 °C , 40 °C) im Nyquist-Diagramm und d) die entsprechende DRT-Transformation der Spektren aus c) die fünf charakteristischen Polarisationsprozesse ebenfalls eingezeichnet.

Impedanzanalyse Führt man an den stationären Arbeitspunkten Impedanzmessungen durch, so erhält man Impedanzspektren wie in Abbildung 4.8a und c gezeigt. Abbildung 4.8a veranschaulicht, dass die Impedanz der Dünnschicht-Festkörperbatterie lediglich für tiefe Frequenzen (rechts im Nyquist Diagramm) eine Abhängigkeit vom Ladezustand (SoC) besitzt. Abbildung 4.8c zeigt hingegen, dass die Impedanz der Festkörperbatterie thermisch aktiviert ist. Transformiert man diese Impedanzdaten mit Hilfe der DRT-Methode, so erhält man die DRT-Auftragungen wie in Abbildung 4.8b und d gezeigt. Diese Auftragung ist deutlich besser geeignet, um die unterschiedlichen Polarisationsprozesse voneinander zu trennen, da jeder Polarisationsprozess als „Peak“ über der Frequenz dargestellt wird. Betrachtet man Abbildung 4.8b und d, so sind fünf Polarisationsprozesse zu erkennen. Die charakteristischen Frequenzen dieser Prozesse liegen für 25 °C und SoC60% bei: $f_{P1} \approx 10^5\text{ Hz}$, $f_{P2} \approx 2 \cdot 10^3\text{ Hz}$, $f_{P3} \approx 7 \cdot 10^1\text{ Hz}$, $f_{P4} \approx 6 \cdot 10^{-1}\text{ Hz}$, $f_{P5} \approx 7 \cdot 10^{-3}\text{ Hz}$. Vergleicht man die DRT-Auftragungen in Abbildung 4.8b und d, so stellt man fest, dass alle Polarisationsprozesse thermisch aktiviert sind, allerdings nur Prozess P_4 und P_5 eine Änderung abhängig vom Ladezustand der Batterie zeigen. Die Polarisationsprozesse P_1 , P_2 und P_3 hingegen zeigen keine Abhängigkeit vom Ladezustand der Batterie, wobei Prozess P_1 der dominierende Verlustprozess in der Dünnschichtbatterie zu sein scheint.

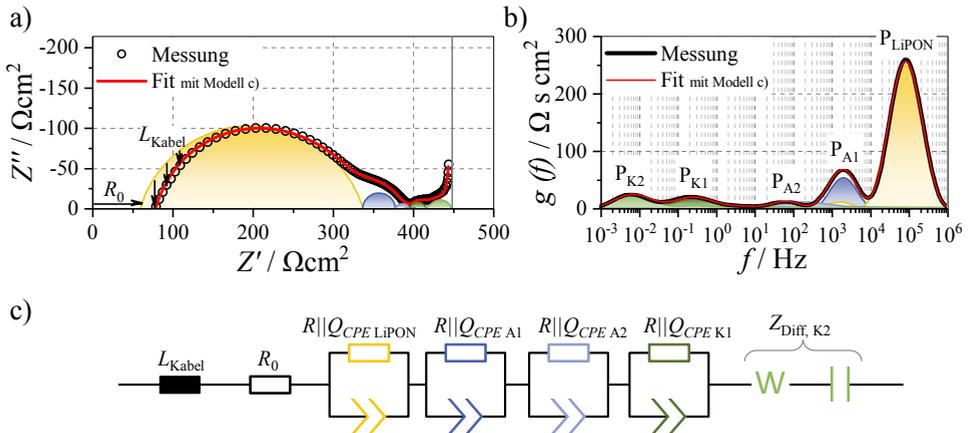


Abbildung 4.9: a) Impedanzdaten einer Dünnschichtbatterie im Nyquist-Diagramm bei $T = 25\text{ °C}$ und SoC60% (schwarze Kreise) und b) die entsprechende DRT-Transformation der Daten aus a) (schwarze Linie). In rot ist das Ergebnis eines Fits des in c) gezeigten Ersatzschaltbilds an die Impedanzmessdaten gezeigt. Die bunt hinterlegten Flächen repräsentieren die einzelnen Polarisationsanteile welche über den Fit des Modells an die Messdaten ermittelt wurden. Die gelbe Fläche repräsentiert die LiPON-Festelektrolytpolarisation, die blauen Flächen die Anodenpolarisationen und die grünen Flächen die Kathodenpolarisationen. Der ohmsche Widerstand R_0 und die Kabelinduktivität sind in a) mit Pfeilen visualisiert.

Prozesszuordnung Möchte man nun den Polarisationsprozessen ihren physikalischen Ursprung zuordnen, so muss man zunächst (analog zum Vorgehen in Kapitel 4.1.1) eine Modellvorstellung entwickeln, welche physikalischen Verlustprozesse in einer Dünnschichtbatterie generell (theoretisch) auftreten sollten: Grundsätzlich ist ein Polarisationsanteil zu erwarten, der durch den LiPON Festelektrolyten hervorgerufen wird. Da LiPON in der Dünnschichtbatterie als dünne, amorphe Glasschicht eingesetzt wird (vgl. Abbildung 3.4) ist hier im Gegensatz zum Polarisationsverhalten einer Festelektrolytkeramik (besitzt Korn- und Korngrenzpolarisation) lediglich ein einzelner Polarisationsprozess zu erwarten, welcher durch die dielektrischen und Leitfähigkeitseigenschaften des LiPON's hervorgerufen wird. Die charakteristische Frequenz des LiPON Prozesses wird nach Abbildung 4.2 zwischen $5 \cdot 10^3\text{ Hz}$ und $5 \cdot 10^6\text{ Hz}$ erwartet, was ein erstes Indiz dafür ist, dass es sich bei Prozess P_1 um den LiPON-Polarisationsprozess handelt. Durch Messungen an LiPON-Experimentalzellen (bereitgestellt durch das Forschungszentrum Jülich) im Rahmen einer Masterarbeit [Wur16], konnte nachgewiesen werden, dass Prozess P_1 dem LiPON Festelektrolyten zuzuschreiben ist, da sowohl Leitfähigkeitswerte, als auch die charakteristische Frequenz der Experimentalzellen und Prozess P_1 der kommerziellen Dünnschichtzelle identisch sind. Zusätzlich zum bereits identifizierten Festelektrolytprozess werden Polarisationsprozesse erwartet, welche durch die Elektroden hervorgerufen werden. Diese Elektrodenprozesse lassen sich in Anoden- und Kathodenprozesse unterteilen, wobei laut Theorie die Elektrodenprozesse eines Interkalationsmaterials, wie das hier eingesetzte Kathodenmaterial $LiCoO_2$, eine Abhängigkeit vom Ladezustand der Batterie aufweisen sollten [Sch17a], wohingegen die Lithium-Polarisationsprozesse unabhängig vom Ladezustand der Batterie sein sollten. In den Impe-

danzdaten der Dünnschichtbatterie bzw. der daraus berechneten DRT sind zwei Ladezustands-abhängige Prozesse (P_4 und P_5) zu erkennen. Da lediglich diese beiden Prozesse, bedingt durch ihre SoC-Abhängigkeit, kathodischen Polarisationsprozessen zugeordnet werden können, muss nun der physikalische Ursprung dieser beiden Prozesse geklärt werden. Kathodenseitig wird ein Polarisationsprozess erwartet, welcher die Grenzfläche zwischen $LiCoO_2$ und LiPON repräsentiert und ein Polarisationsprozess, welcher die Diffusion von Lithium im Kathodenaktivmaterial ($LiCoO_2$) beschreibt. Da die Impedanz von Prozess P_5 einer Warburgimpedanz gleicht, wird Prozess P_5 der Diffusion von Lithium im Kathodenaktivmaterial zugeschrieben. Das führt dazu, dass nach dem Ausschlussprinzip der Prozess P_4 die Grenzflächenpolarisation zwischen $LiCoO_2$ beschreiben muss (was durch die quantitative Auswertung in Kapitel 4.3 bestätigt wird).

Nun sind die Festelektrolytpolarisation und die kathodenseitigen Polarisationsprozesse identifiziert, sodass noch die Zuweisung der anodenseitigen Polarisationsprozesse aussteht. Da die Dünnschichtbatterie mit einer metallischen Lithium Elektrode aufgebaut ist, wird eine Grenzflächenpolarisation zwischen Lithium und LiPON erwartet. Diese Grenzfläche sollte keine Abhängigkeit vom Ladezustand der Batterie aufweisen, da die Lithiumkonzentration in einer metallischen Lithium Elektrode ständig 100% beträgt und dadurch der Grenzflächenwiderstand in jedem Arbeitspunkt identisch sein sollte, was sowohl für Prozess P_2 als auch P_3 zutrifft. Es stellt sich also nun die Frage welcher der beiden Prozesse die Grenzflächenreaktion zwischen Lithium und LiPON beschreibt, oder ob beide Polarisierungen der Lithium/LiPON Grenzfläche zuzuordnen sind. In der Literatur [Lar16] wurde nachgewiesen, dass Prozess P_2 der Lithium/LiPON Grenzfläche zugeordnet werden kann, was mit der Analyse der Impedanzdaten in Abbildung 4.8 übereinstimmt. Prozess P_3 hingegen wird in der Literatur nicht der Anode, sondern der Kathode zugeordnet [Lar16]. Da die Zuweisung in [Lar16] lediglich auf einer Vermutung beruht und die Ergebnisse aus Abbildung 4.8 keine SoC-Abhängigkeit zeigen, wird diese Interpretation jedoch nicht geteilt. Es ist bekannt, dass an der Grenzfläche zwischen Lithium und LiPON eine Passivierungsschicht aus Li_3PO_4 , Li_3P , Li_3N und Li_2O entsteht [Sch15c], weswegen die Interpretation, dass es sich bei Prozess P_3 um einen Polarisationsprozess der Passivierungsschicht handelt deutlich plausibler ist. Ähnlich wie bei Flüssigelektrolytbatterien sollte sich beim Vorhandensein einer Passivierungsschicht der Ladungstransfer aus zwei Polarisationsanteilen zusammensetzen: (i) Transfer von Festelektrolyt in die Passivierungsschicht und (ii) Transfer von der Passivierungsschicht in die Lithiumelektrode (vgl. SEI und Ladungstransfer Graphitanode in Flüssigelektrolytzellen [III15]).

Ersatzschaltbildmodellierung Mit Hilfe dieser Prozessidentifikation kann das in Abbildung 4.9c dargestellte physikalisch motivierte Ersatzschaltbild aufgestellt werden, welches das Impedanzverhalten der Dünnschichtbatterie beschreibt. Die LiPON Festelektrolytpolarisation wird mit einem $R||Q_{CPE\ LiPON}$ -Glied beschrieben, die beiden Anodenprozesse jeweils mit einem $R||Q_{CPE\ A1,A2}$ -Glied, der kathodenseitige Ladungstransferwiderstand mit einem $R||Q_{CPE\ K1}$ -Glied und die Lithiumdiffusion $Z_{Diff,K2}$ aus der Kombination einer „Finite

Length Warburg Impedanz“ und der differentiellen Kapazität der Elektrode. Der Einsatz einer Finite Length Warburg Impedanz in Kombination mit einer Kapazität zur Beschreibung der Festkörperdiffusion in Interkalationsmaterialien ist ein weit verbreiteter Ansatz zur Beschreibung des niederfrequenten Impedanzverhaltens von Batterien [Lev99]. Es sei angemerkt, dass diese Kombination das Diffusionsverhalten realer Elektroden sehr gut darstellen kann, jedoch nur eine Finite Space Warburg Impedanz das Festkörperdiffusionsverhalten physikalisch korrekt wiedergibt, wie in einer gemeinsamen Veröffentlichung mit Schönleber et al. [Sch17a] gezeigt. Nichtsdestotrotz ist die Kombination aus einer Finite Length Warburg Impedanz mit einer Kapazität vorteilhaft, da beim Anpassen von Modell an Messdaten die differentielle Kapazität nicht gefittet werden muss, sondern aus Leerlaufkennlinien bestimmt werden kann (vgl. Kapitel 2.1.2), was den Fit deutlich stabiler macht. Zusätzlich zu den Polarisationsprozessen muss im Ersatzschaltbildmodell eine Induktivität der Kabel bzw. der Messbrücke (L_{Kabel}) und ein ohmscher Widerstand (R_0) berücksichtigt werden, damit das Impedanzverhalten der Dünnschichtbatterie mit dem Modell korrekt nachgebildet werden kann. Die Notwendigkeit der Berücksichtigung einer Induktivität im Ersatzschaltbild bei der Impedanzspektroskopischen Charakterisierung mit Hilfe der *Solartron 1470E/1455* Messbrücke ist bereits im Kapitel 3.3.1 in Abbildung 3.8 diskutiert. Hochfrequenzmessungen an Dünnschichtbatterien mit Hilfe einer *Keysight E4990A-120* Impedanzmessbrücke im Rahmen der Masterarbeit Kehrer [Keh17] haben gezeigt, dass unter idealen Messbedingungen nachgewiesen werden kann, dass der ohmsche Widerstand (R_0) im Impedanzspektrum einer Dünnschichtbatterie durch die endliche elektronische Leitfähigkeit der LiCoO_2 Elektrode bestimmt wird. Wie beispielhaft in Abbildung 4.9a und b gezeigt, können mit diesem umfangreichen Ersatzschaltbild nun die Impedanzspektren der untersuchten Dünnschichtbatterien durch Anpassung des Modells an die Messdaten quantitativ ausgewertet werden. Die Abweichung von Modell zu Messdaten ist extrem gering, was zeigt, dass das physikalisch motivierte Ersatzschaltbild vortrefflich in der Lage ist das Impedanzverhalten von Lithium/LiPON/LiCoO₂ Dünnschichtbatterien zu beschreiben. Die Verlässlichkeit der beschriebenen Vorgehensweise zur Bestimmung eines physikalisch motivierten Ersatzschaltbilds kann durch die hohe Übereinstimmung des in dieser Arbeit entwickelten Modells mit dem von Larfaillou et al. [Lar16] bestimmten Ersatzschaltbilds bestätigt werden.

Tabelle 4.1: Übersicht der Polarisationsprozesse einer Dünnschichtbatterie, deren physikalischer Ursprung, Temperatur- und Ladezustandsabhängigkeit, sowie deren charakteristische Frequenz (bei 25 °C) und die entsprechende Ersatzschaltbildbeschreibung (ESB).

Prozess	Frequenz	Abhängigkeit	physikalischer Ursprung	ESB
P_{LiPON}	$\sim 1 \cdot 10^5$ Hz	T	ion. Leitfähigkeit LiPON	$R \parallel Q_{\text{CPE}}$
P_{A1}	$\sim 2 \cdot 10^3$ Hz	T	Li/LiPON Grenzfläche	$R \parallel Q_{\text{CPE}}$
P_{A2}	$\sim 7 \cdot 10^1$ Hz	T	Li/LiPON Passivierungsschicht	$R \parallel Q_{\text{CPE}}$
P_{K1}	$\sim 6 \cdot 10^{-1}$ Hz	SoC, T	LiCoO ₂ /LiPON Grenzfläche	$R \parallel Q_{\text{CPE}}$
P_{K2}	$\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Hz	SoC, T	Lithium Diffusion in LiCoO ₂	$Z_{\text{FLW}} + C_{\text{diff}}$

Vergleich mehrerer Dünnschichtbatterien Vergleicht man die Impedanzdaten von nominell identischen kommerziellen Dünnschichtbatterien, so fällt auf, dass sich die Impedanzspektren deutlich voneinander unterscheiden. Abbildung 4.10 zeigt das Impedanzverhalten unterschiedlicher Batterien im gleichen Arbeitspunkt (SoC60%, $T = 25\text{ °C}$) sowohl in der Nyquist- als auch der DRT Auftragung. Die DRT-Daten zeigen zwar, dass alle Zellen die eingeführten charakteristischen Polarisationsprozesse besitzen (P_{LiPON} , P_{A1} , P_{A2} , P_{K1} , P_{K2}), aber die Anteile der einzelnen Polarisationsbeiträge an der Gesamtpolarisation sich (i) sehr deutlich unterscheiden und (ii) der gesamte Betrag der Batterieimpedanz ($|Z(f = 1\text{ mHz})|$) um bis zu Faktor zwei verschieden ist. Die unterschiedlichen Zellen sind nach ihrer Kapazität von grün nach rot eingeteilt (vgl. Abbildung 3.5), was die Korrelation von Batterieimpedanz und Kapazität zulässt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Dünnschichtbatterien mit den höchsten Kapazitäten (rot) deutlich größere Kathodenpolarisationen aufweisen als die Batterien mit geringerer Kapazität (grün). Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Herstellung der Dünnschichtbatterien erhebliche Unterschiede bei der Schichtdicke der Kathode auftreten, was dafür sorgt, dass Batterien mit deutlich unterschiedlichen Kapazitäten produziert werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass mit Hilfe einer detaillierten Impedanzanalyse feine, herstellungsbedingte Batterieunterschiede identifiziert und erklärt werden können, ohne dabei die Zelle zerstören zu müssen.

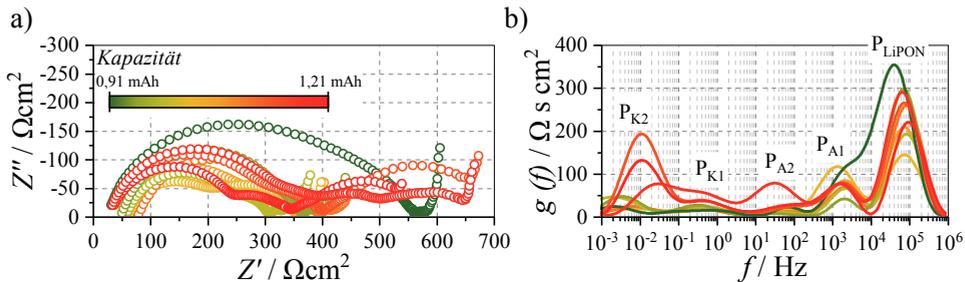


Abbildung 4.10: a) Impedanzdaten von neun unterschiedlichen Dünnschichtbatterien aufgenommen bei $T = 25\text{ °C}$ und SoC60%. Die Messdaten stammen von den gleichen Zellen an denen bereits C/40-Entlade Kennlinien aufgenommen wurden (siehe Abbildung 3.5) und sind aus diesem Grund im gleichen Farbcode von geringer Batteriekapazität (grün) zu hoher Batteriekapazität (rot) eingeteilt. b) zeigt die DRT der Messdaten aus a) und die charakteristischen Polarisationsprozesse wie in Abbildung 4.9 eingeführt.

Zusammenfassung Der hier vorgestellte Ansatz zur Bestimmung der unterschiedlichen Polarisationsanteile und die Identifikation des zugrundeliegenden physikalischen Prozesses lässt sich prinzipiell auch auf jede andere Festkörperbatterie übertragen. Wichtig dabei ist:

- Die Impedanzmessbrücke muss so gewählt sein, dass möglichst auch die sehr hochfrequenten Polarisationsbeiträge des Festelektrolyten aufgelöst werden können.
- Die Batterie muss sich in einem stationären Arbeitspunkt (z.B. Ladezustand und Temperatur) befinden, bevor reproduzierbare Impedanzmessungen durchgeführt werden können.
- Die Impedanzdaten sollten mit Hilfe der DRT-Methode entfaltet werden, um die unterschiedlichen Polarisationsbeiträge eindeutig voneinander trennen zu können.
- Es sollten möglichst viele Variationen durchgeführt werden, um die Abhängigkeiten der Polarisationsprozesse auf unterschiedliche Bedingungen zu bestimmen. Erst dadurch kann der physikalische Ursprung der Prozesse identifiziert werden und mit diesem Wissen ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell aufgestellt werden. Als Variationsmöglichkeit bietet es sich an, bei Festkörperbatterien den Ladezustand, die Temperatur und die Schichtdicken einzelner Zellkomponenten zu variieren, oder einzelne Komponenten wie z.B. den Festelektrolyten oder die Grenzflächen in symmetrischen Zellen separat zu charakterisieren.
- Die Validität des Ersatzschaltbildes sollte überprüft werden, indem man nachweist, dass die Modellvorstellung für mehrere Zellen eines Typs gilt und das so entwickelte Ersatzschaltbild sollte mit Hilfe von Literaturdaten plausibilisiert werden.

4.2. Ionische Leitfähigkeit von Festelektrolyten

Mit Hilfe der Impedanzdaten, der in Kapitel 4.1 eingeführten Ersatzschaltbildmodelle und dem Wissen über die Probengeometrie, können nun ionische Leitfähigkeiten bestimmt werden, welche in Kapitel 5 für die Parametrierung der Modelle benötigt werden.

Grundsätzlich kann die Leitfähigkeit mit folgender Formel berechnet werden:

$$\sigma_{ion} = \rho_{ion} \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R_{ion}} \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R_{Korn} + R_{Korngrenze}} \cdot \frac{l}{A} \quad (4.2)$$

σ_{ion} : ionische Leitfähigkeit [Scm^{-1}]; R_{ion} : Gesamtwiderstand des Festelektrolyten [Ω]; ρ_{ion} : spez. Gesamtwiderstand des Festelektrolyten [Ωcm^2]; R_{Korn} : Kornwiderstand des Festelektrolyten [Ω]; $R_{Korngrenze}$: Korngrenzwiderstand des Festelektrolyten [Ω]; l : Festelektrolytdicke [cm]; A : Festelektrolytfläche [cm^2]

Die für die Berechnung der ionischen Leitfähigkeit einer Festelektrolytkeramik notwendigen Widerstandsanteile (R_{Korn} , $R_{Korngrenze}$) werden durch einen Modellfit an die Impedanzdaten gewonnen (siehe Kapitel 4.1). Die Festelektrolytfläche (A) entspricht der Kontaktierungsfläche und die Festelektrolytdicke (l) kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube bzw. einer REM-Aufnahme bestimmt werden. Die so berechneten Leitfähigkeitswerte sind im Folgenden für die drei in dieser Arbeit untersuchten Festelektrolyte vorgestellt.

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Abbildung 4.11a zeigt die ionischen Leitfähigkeiten zweier unterschiedlich gesinterter LLTO Proben über der Temperatur (blau: $T_{sinter} = 1400 \text{ °C}$, rot: $T_{sinter} = 1450 \text{ °C}$). Die Leitfähigkeit der unterschiedlich hergestellten Tabletten unterscheidet sich nicht in ihrer thermischen Aktivierung, sondern lediglich in ihrem absoluten Wert, da die unterschiedlich gewichteten Widerstandsbeiträge ($\rho_{Korn I \& II}$ und $\rho_{Korngrenze}$), die Gesamtionenleitfähigkeit beeinflussen. Diese Widerstandsanteile sind in Abbildung 4.11b gezeigt. Hier ist der spezifische Widerstand (ρ_{ion}) über der Temperatur aufgetragen. Die blauen Symbole repräsentieren die Messergebnisse der bei 1400 °C und die roten Symbole stehen für die Ergebnisse der bei 1450 °C gesinterten Proben. Da mehrere bei 1400 °C gesinterte Proben untersucht wurden, handelt es sich bei den blauen Symbolen um Mittelwerte und bei den Fehlerbalken um die Standardabweichung. Die geringen Abweichungen unterstreichen die hohe Reproduzierbarkeit der Messungen auch bei völlig unterschiedlichen Messaufbauten. Die in Abbildung 4.11 dargestellten Aktivierungsenergien werden durch die Anpassung eines Arrhenius-Verhaltens an den temperaturabhängigen Widerstand für die verschiedenen Polarisationsbeiträge bestimmt. Die berechneten Aktivierungsenergien sind für die gleichen Prozesse in verschiedenen verarbeiteten Elektrolyten identisch. Der Absolutwert der Kornbeiträge zur Gesamtleitfähigkeit unterscheidet sich nur marginal zwischen den unterschiedlich hergestellten Pellets und liegt im Bereich der Standardabweichung. Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass sich der Korngrenzbeitrag für unterschiedlich prozessierte LLTO-Proben signifikant unterscheidet (ca. 30%), da bei der 1450 °C , verglichen mit der bei 1400 °C gesinterten Probe, deutlich weniger Korngrenzen im Volumen auftreten (vgl. Abbildung 3.2). Die ionische Gesamtleitfähigkeit der untersuchten LLTO Keramik liegt im Literaturvergleich deutlich im oberen Drittel der Perowskite (siehe gelb markierte Punkte in Abbildung 4.13), was die hohe Güte der aus Japan bezogenen Tabletten hervorhebt. Die gewonnenen Daten zeigen jedoch auch, dass die Ionenleitfähigkeit dieser LLTO Proben immer noch durch die Korngrenzverluste dominiert wird, was den technischen Einsatz erschwert.

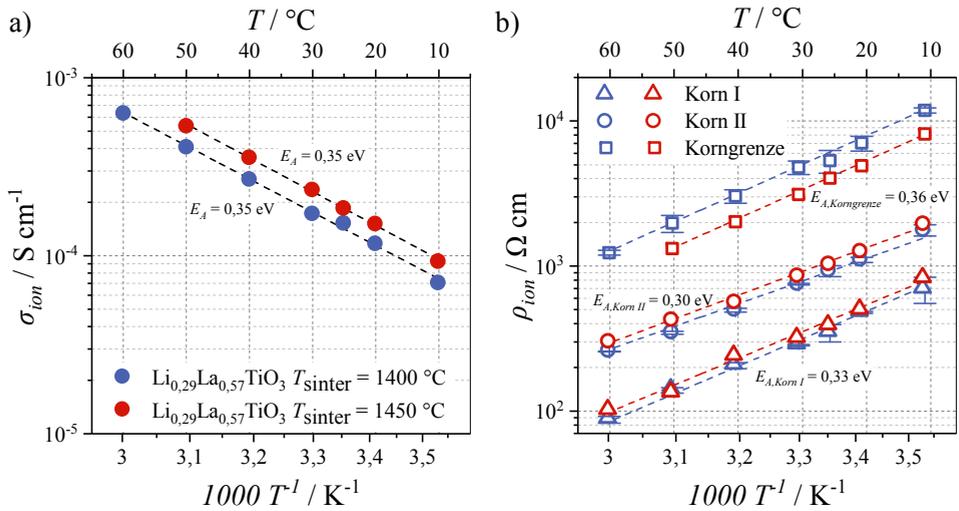


Abbildung 4.11: a) zeigt die ionischen Gesamtleitfähigkeiten von LLTO Proben, welche mittels Impedanzspektroskopie an bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten (blau) und bei $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Proben (rot) gemessen wurden. b) zeigt die impedanzspektroskopisch quantifizierten Widerstandsbeiträge *Korn I*, *Korn II* und *Korngrenze*, welche die ionische Gesamtleitfähigkeit in a) bestimmen. Die blauen Symbole stellen die Ergebnisse der bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ und die roten Symbole die bei $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Proben dar. Die Dreiecke beschreiben den Festelektrolytprozess *Korn I*, die Kreise stehen für den Prozess *Korn II* und die Quadrate für den Prozess *Korngrenze*. Da drei bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte Proben charakterisiert wurden (vgl. Kapitel 4.1.1), stehen die blauen Symbole für den Mittelwert der unterschiedlichen Messungen und die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen an. Die Aktivierungsenergien der ionischen Leitfähigkeit und der Widerstandsbeiträge wurden mit Hilfe eines Arrhenius Ansatzes bestimmt und stehen im Graph neben den entsprechenden Kennlinien. Die Grafik b) wurde in adaptierter Form aus [Bra17] übernommen.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Neben LLTO Keramik wurde in dieser Arbeit eine kommerziell erhältliche LLZO Keramik der Firma *Toshima* impedanzspektroskopisch charakterisiert, um die Ionenleitfähigkeit dieses Materials zu bestimmen. Durch eine Ta-Dotierung ($\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$), soll die hochleitfähige kubische Phase stabilisiert werden. Da LLZO deutlich sensitiver auf Umgebungsluft reagiert als LLTO, ist es nicht möglich gewesen im „Interface Zellaufbau“ reproduzierbar zu messen, weswegen ausschließlich Messungen mit blockierenden Nickelelektroden durchgeführt wurden. Dies hat zur Folge, dass lediglich die Kornleitfähigkeit der LLZO Tabletten quantitativ bestimmt werden konnte, wie in Abbildung 4.12a gezeigt. Da jedoch bekannt ist, dass Ta-dotiertes LLZO keinen dominanten Korngrenzverlust besitzt, sollte die Abweichung von der Kornleitfähigkeit zur ionischen Gesamtleitfähigkeit des LLZO Festelektrolyten gering sein [Tho14]. Die Ergebnisse in Abbildung 4.12a repräsentieren den Mittelwert der ionischen Leitfähigkeit, abhängig von der Temperatur und der Standardabweichung, repräsentiert durch die Fehlerbalken. Vergleicht man die Kornleitfähigkeit mit den ionischen Gesamtleitfähigkeiten der Festelektrolyte mit Granatstruktur, so ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit der

Toshima LLZO Proben im Mittelfeld der in der Literatur veröffentlichten Leitfähigkeitsdaten liegt (vgl. gelb markierte Punkte in Abbildung 4.13).

LiPON

Die Leitfähigkeit von LiPON Festelektrolyten wird mit Hilfe der Impedanzmessungen an den kommerziellen Dünnschichtbatterien (*STMicroelectronics* EFL700A39) und LiPON Experimentalzellen (Forschungszentrum Jülich) bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.2). Dazu werden die über eine Modellanpassung bestimmten Widerstände des LiPON Festelektrolyten (R_{LiPON}) und dessen Geometrie (siehe Kapitel 3.2) benötigt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsberechnungen sind in Abbildung 4.12b zu sehen. Da jeweils mehrere Zellen charakterisiert wurden, markieren die grauen Punkte den Mittelwert der Leitfähigkeitswerte des LiPON's der Dünnschichtbatterie, graue Dreiecke zeigen den Mittelwert der Leitfähigkeitswerte der untersuchten LiPON Experimentalzellen und die Fehlerbalken markieren jeweils die Standardabweichung. Die über einen Arrhenius Ansatz bestimmte Aktivierungsenergie der LiPON Festelektrolyte ist für beide Arten von Proben identisch (0,52 eV), allerdings ist die thermische Aktivierung der LiPON Festelektrolyte deutlich stärker ausgeprägt verglichen mit den Aktivierungsener-

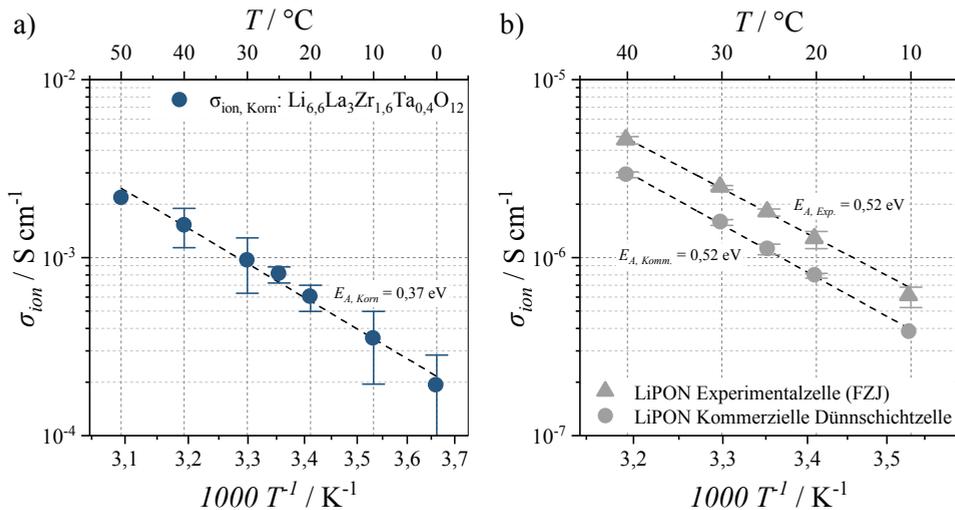


Abbildung 4.12: a) Die blauen Punkte zeigen die ionische Leitfähigkeit der Kornpolarisation einer kommerziellen LLZO-Tablette (siehe 3.1.2), bestimmt für unterschiedliche Temperaturen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie. b) Die grauen Punkte zeigen die ionische Leitfähigkeit des LiPONs in den in dieser Arbeit charakterisierten Dünnschichtbatterien. Die grauen Dreiecke zeigen die LiPON-Leitfähigkeitswerte, welche an LiPON-Experimentalzellen (FZJ) gemessen wurden. Die Punkte bzw. Dreiecke repräsentieren die Mittelwerte aller Messungen und die Fehlerbalken die Standardabweichung vom Mittelwert. Die Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit wurde mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes bestimmt und steht im Graph neben den entsprechenden Kennlinien.

gien der untersuchten LLTO (0,35 eV) und LLZO (0,37 eV) Proben (vgl. Abbildung 4.11a und 4.12a). Vergleicht man die in dieser Arbeit bestimmten LiPON Leitfähigkeiten mit einer Spanne an Daten aus der Literatur, so fällt auf, dass die hier bestimmten Werte am unteren Ende des Literaturvergleichs liegen (siehe gelb markierte Punkte in Abbildung 4.13).

Literaturvergleich

Der in Abbildung 4.13 gezeigte Literaturvergleich von Leitfähigkeitswerten (bei 25 °C bzw. Raumtemperatur), erlaubt (i) die Einordnung der in dieser Arbeit gemessenen ionischen Leitfähigkeiten, ermöglicht (ii) die Bewertung der unterschiedlichen Festelektrolytklassen und liefert (iii) eine fundierte Grundlage für die Parametrierung der Modelle in Kapitel 5. Der Literaturvergleich zeigt, dass unter den Oxiden Festelektrolyte mit NASICON Struktur die höchsten ionischen Leitfähigkeiten besitzen, bei den Sulfiden LGPS die höchste ionische Leitfähigkeit erwarten lässt und bei Polymeren die Siloxane die höchsten Werte versprechen. Die Unterschiede bzgl. der ionischen Leitfähigkeit der unterschiedlichen Elektrolytklassen erstrecken sich über ca. vier Größenordnungen. Dies dient als Grundlage für die Variation der ionischen Leitfähigkeit in Kapitel 6 mit dem Ziel der Identifikation einer Minimalleitfähigkeit, welche ein Elektrolyt aufweisen muss, um daraus eine technisch sinnvolle Festkörperbatterie bauen zu können.

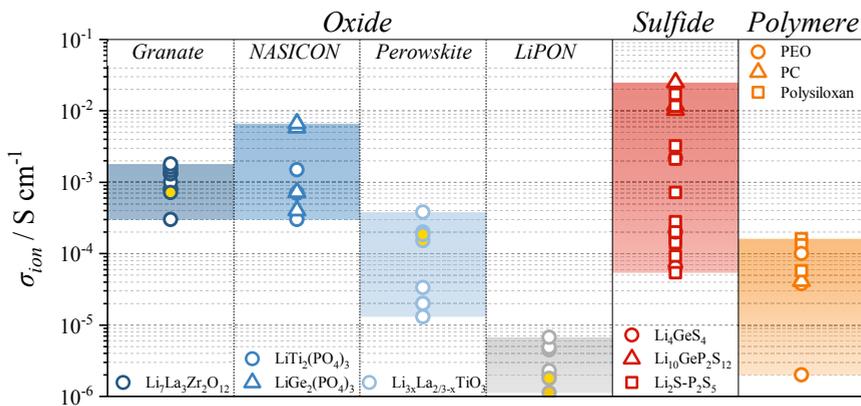


Abbildung 4.13: Detaillierte Übersicht der ionischen Leitfähigkeiten von Oxiden, Sulfiden und Polymerfestelektrolyten bei 25 °C bzw. Raumtemperatur. Die Oxide sind unterteilt in die Klasse der Granate, NASICONs, Perowskite und LiPON. Die Unterscheidung der unterschiedlichen Prototypen einer Kristallklasse ist in den jeweiligen Spalten mit unterschiedlichen Zeichen (Kreis, Viereck, Dreieck) kenntlich gemacht. Die gelb gefüllten Datenpunkte sind die in dieser Arbeit im Kapitel 4.2 bestimmten ionischen Leitfähigkeiten. Die übrigen Leitfähigkeitsdaten wurden aus den Quellen [Zhe18] [Yue16] [Shi03] entnommen, um ein umfassendes Bild über die Streuung der Leitfähigkeitswerte einzelner Elektrolytklassen zu erhalten.

4.3. Grenzflächenwiderstände

Grenzflächenwiderstände beschreiben die Verluste in einer Batterie, welche entstehen, wenn ein Ion bzw. Elektron bei einem Entlade- oder Ladevorgang eine Grenzfläche durchtritt. Diese Grenzfläche kann z.B. die Kontaktfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenmaterial sein. An dieser Grenzfläche werden beispielsweise Lithium-Ionen vom Festelektrolyten in das Elektrodenaktivmaterial unter Aufnahme eines Elektrons eingebaut bzw. wird ein Lithium-Atom unter Abgabe eines Elektrons vom Elektrodenaktivmaterial in den Festelektrolyten eingebaut. Solch eine Grenzflächenreaktion wird auch als Ladungstransfer bezeichnet (engl.: „charge-transfer“, abgekürzt „CT“). Dieser Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial stellt in der Regel einen nicht zu vernachlässigenden Verlust in einer Batterie dar und kann wie in Kapitel 4.1.2 impedanzspektroskopisch identifiziert und über ein Modell quantifiziert werden. Um daraus dann einen geometrieunabhängigen Widerstandswert zu erhalten braucht man (i) den Grenzflächenwiderstand und (ii) die aktive Grenzfläche an welcher der Durchtritt stattfindet.

$$\rho_{CT} = R_{CT} \cdot A_{aktiv} \quad (4.3)$$

ρ_{CT} : spez. Ladungstransferwiderstand [Ωcm^2]; R_{CT} : Ladungstransferwiderstand [Ω]; A_{aktiv} : aktive Grenzfläche [cm^2]

Die Kenntnis des spezifischen Grenzflächen- bzw. Ladungstransferwiderstands ist (i) wichtig für die spätere Modellparametrierung, da nur dadurch gewährleistet ist, dass die Grenzflächenbeschaffenheit bei Modellrechnungen beliebig variiert werden kann und ermöglicht (ii), dass Ladungstransferwiderstände unabhängig von der Grenzflächenbeschaffenheit miteinander verglichen werden können. Das letztere gilt insbesondere dann, wenn die Leistungsfähigkeit von unterschiedlichen Grenzflächen unabhängig vom geometrischen Aufbau der Grenzfläche miteinander verglichen werden soll, wie z.B. bei Grenzflächenwiderständen in einer Dünnschichtbatterie und Kompositelektroden (vgl. Kapitel 2.2). Die quantitative Bestimmung der Grenzflächenwiderstände die in einer Dünnschichtbatterie auftreten, wird im Folgenden detailliert vorgestellt und in einer Literatursammlung eingeordnet.

LiCoO₂/LiPON

Zunächst soll die kathodenseitige Grenzflächenreaktion zwischen LiCoO₂ und LiPON untersucht werden. Aus ladezustandsabhängigen Impedanzmessungen an unterschiedlichen Dünnschichtbatterien ist es möglich die Grenzflächenwiderstandswerte (siehe R_{K1} in Abbildung 4.9) zu extrahieren und die spezifischen Werte (ρ_{CT}) zu berechnen, wie in Abbildung 4.14 gezeigt. Die grünen Dreiecke repräsentieren dabei Mittelwerte aller ausgewerteten Impedanzmessungen und die Fehlerbalken zeigen die entsprechenden Standardabweichungen. Der große Fehlerbalken (55% Abweichung vom Mittelwert) in Abbildung 4.14a bei SoC10%

zeigt deutlich, dass eine Quantifizierung des Ladungstransferwiderstands der $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ -Grenzfläche bei geringen Ladezuständen extrem herausfordernd ist, da der Ladungstransferwiderstand bei geringen Ladezuständen nicht mehr exakt von der Lithium-Festkörperdiffusion getrennt werden kann (vgl. Abbildung 4.8). Die quantitative Trennung von Ladungstransfer- und Festkörperdiffusionsprozess ist nur dann möglich, wenn die Festkörperdiffusionsimpedanz das niederfrequente Impedanzverhalten der Dünnschichtbatterie nicht dominiert. Dies ist nur gegeben, falls die Dünnschichtbatterien eine geringe Kapazität besitzen (vgl. Abbildung 4.10), also eine geringe LiCoO_2 Schichtdicke, und bei mittleren bis hohen Ladezuständen. Ist der Ladungstransferprozess eindeutig von der Festkörperdiffusion trennbar so zeigt dieser Ladungstransferwiderstand die „klassische“ Abhängigkeit vom Ladezustand der Batterie, wie in [Sch17a] theoretisch hergeleitet:

$$\rho_{CT} \sim \frac{1}{(\text{SoC})^\alpha \cdot (100 - \text{SoC})^{1-\alpha}} \quad (4.4)$$

ρ_{CT} : spez. Ladungstransferwiderstand; SoC : Ladezustand; α : Transferkoeffizient

Der Ladezustand einer Batterie (SoC) kann als Verhältnis von tatsächlich besetzten Lithium-Gitterplätzen im Elektrodenmaterial zu dem maximal besetzbaren Lithium-Gitterplätzen im Interkalationsmaterial beschrieben werden. Sind also alle Lithiumplätze im LiCoO_2 -Gitter besetzt ($\text{SoC}0\%$) bzw. unbesetzt², so erwartet man nach Gleichung 4.4 einen sehr hohen Ladungstransferwiderstand. Handelt es sich um eine symmetrische Ein-/Ausbaureaktion an der Festelektrolyt/Aktivmaterial-Grenzfläche, so wird der Transferkoeffizient zu 0,5 gesetzt und man erhält eine symmetrische „Badewannenkurve“, welche die Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstands vom Ladezustand theoretisch wiedergibt. Eine detaillierte Herleitung dieses Zusammenhangs ist in [Sch17a] bzw. [Sch17b] zu finden. Da in der Regel Kathodenmaterialien wie LiCoO_2 nicht komplett delithiiert werden, um die Gitterstruktur des Schichtoxids zu erhalten (realisiert durch die obere Abbruchspannung von 4,2 V), wird die theoretische Abhängigkeit modifiziert, um das reale Grenzflächenverhalten zu beschreiben. Dadurch ergibt sich folgende Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstandes vom Ladezustand der Dünnschichtbatterie:

$$\rho_{CT}(\text{SoC}) = \frac{\rho_0}{(\text{SoC})^\alpha \cdot (\text{SoC}_{max} - \text{SoC})^{1-\alpha}} \quad (4.5)$$

SoC_{max} : maximaler Ladezustand; ρ_0 : Vorfaktor

Fittet man Gleichung 4.5 an die in Abbildung 4.14a (grüne Dreiecke) gezeigten Messergebnisse, so erhält man die schwarze Kurve in Abbildung 4.14a. Der maximale SoC (SoC_{max}) kann dadurch auf 142% bestimmt werden, was bedeutet, dass theoretisch noch ca. 40% Lithium in der Kathode verbleibt falls die Dünnschichtbatterie vollständig geladen ist. Diese Abhängigkeit wird in Kapitel 5 verwendet, um die SoC-Abhängigkeit von Kathoden-Ladungstransferimpedanzen zu modellieren. In Abbildung 4.14b ist die Temperaturabhän-

² In Realität wird LiCoO_2 nicht komplett delithiiert, da ansonsten das LiCoO_2 -Kristallgitter instabil werden würde.

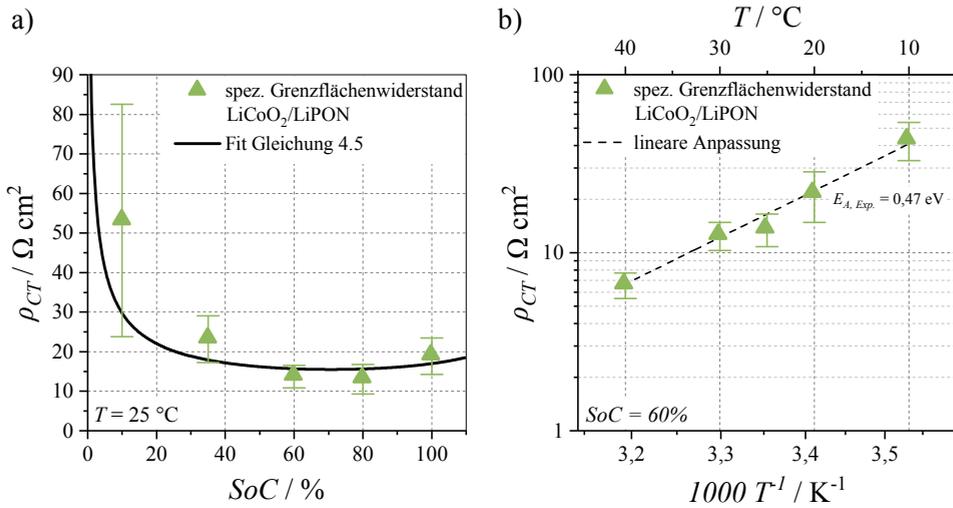


Abbildung 4.14: a) Der spezifische Ladungstransferwiderstand der LiCoO₂/LiPON-Grenzfläche ermittelt aus den Impedanzdaten mehrerer Dünnschichtzellen bei 25 °C (siehe R_{K1} Abbildung 4.9). Daher handelt es sich bei den hier gezeigten Punkten um Mittelwerte und bei den Fehlerbalken um die Standardabweichung. Fittet man Gleichung 4.5 an die Messdaten, so erhält man mit den Parametern $\rho_0 = 1071 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, $SoC_{max} = 142\%$ und $\alpha = 0,5$ die in schwarz eingezeichnete Kurve. b) Temperaturabhängigkeit des kathodenseitigen spezifischen Ladungstransferwiderstands der Dünnschichtzelle bei einem Ladezustand von SoC60%. Die Anpassung eines Arrhenius-Ansatzes lässt die Aktivierungsenergie dieses Verlustprozesses zu 0,47 eV bestimmen.

gigkeit des LiCoO₂/LiPON-Ladungstransferwiderstands für einen Ladezustand von 60% gezeigt. Die thermische Aktivierung dieses Verlustprozesses konnte mit Hilfe der Anpassung eines Arrhenius-Ansatzes an die Messdaten zu 0,47 eV bestimmt werden, was ein geringer Wert ist, verglichen mit den Literaturdaten aus [Iri05b] (0,59 eV). Das bedeutet, dass sich Lithium-Ionen sehr leicht vom LiPON-Festelektrolyten in das Kathodenmaterial (und umgekehrt) bewegen können, was dafür spricht, dass diese Grenzfläche vom Hersteller sehr gut prozessiert werden kann. Dies spiegelt sich auch im Vergleich der spezifischen Ladungstransferwiderstandswerte mit Daten aus der Literatur wider. So sieht man in Abbildung 4.16, dass die gemessenen Werte (gelbe Punkte) in einem sehr vorteilhaften, niederohmigen Bereich liegen. Der Prozess des LiCoO₂-Sputterns und das anschließende Tempern wird von *STMicroelectronics* offenbar so gut beherrscht, dass extrem verlustarme LiPON/LiCoO₂-Grenzflächen produziert werden können.

Li/LiPON

Neben der LiCoO₂/LiPON-Grenzfläche existiert in der kommerziellen Dünnschichtbatterie noch eine anodenseitige Grenzfläche zwischen Lithium und LiPON. Wie bereits in Kapi-

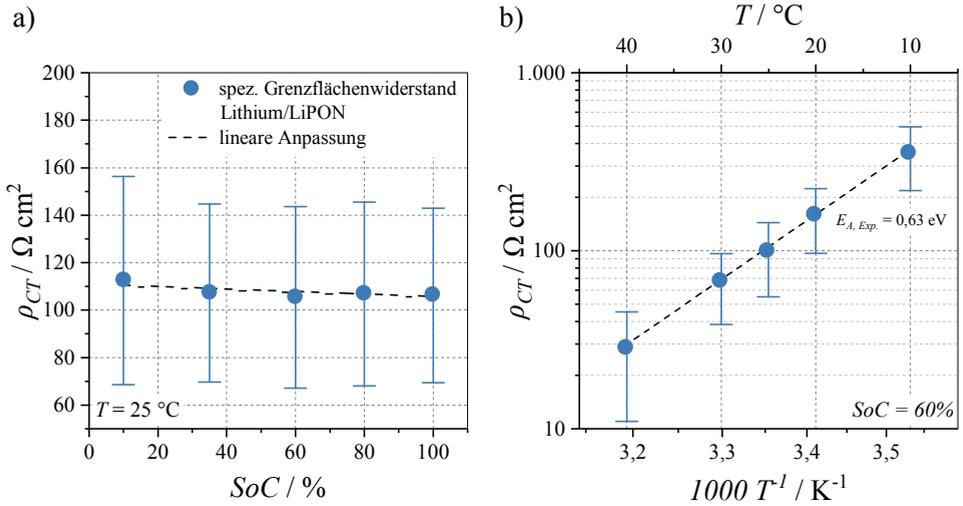


Abbildung 4.15: a) Der spezifische Ladungstransferwiderstand der Lithium/LiPON-Grenzfläche ermittelt aus den Impedanzdaten mehrerer Dünnschichtzellen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ abhängig vom Ladezustand. Bei den hier gezeigten spezifischen Ladungstransferwiderständen handelt es sich um Werte, welche aus der Grenzflächengeometrie und der Summe der Werte R_{A1} und R_{A2} berechnet wurden (vgl. Abbildung 4.9). Die blauen Punkte stellen hier die Mittelwerte aller ausgewerteten Impedanzdaten dar und die Fehlerbalken entsprechend die Standardabweichung. b) Die Abhängigkeit des spez. Lithium/LiPON-Ladungstransferwiderstands von der Temperatur bei einem Ladezustand von SoC60%. Die Aktivierungsenergie wurde über einen Arrhenius-Ansatz bestimmt.

tel 4.1.2 eingeführt besteht die Lithium/LiPON-Grenzfläche aus den beiden Polarisationsprozessen P_{A1} und P_{A2} . Addiert man beide Widerstandsbeiträge und normiert sie auf die aktive Grenzfläche von 3 cm^2 so erhält man die spezifischen Ladungstransferwiderstände wie in Abbildung 4.15 (blaue Punkte) gezeigt. Die dort dargestellten spezifischen Widerstände stellen Mittelwerte aller ausgewerteten Impedanzmessungen an kommerziellen Dünnschichtbatterien in dieser Arbeit dar und die Fehlerbalken die entsprechende Standardabweichung. Betrachtet man Abbildung 4.15a so fällt auf, dass die Messdaten, wie erwartet, keine Abhängigkeit vom Ladezustand der Batterie zeigen. Dies liegt daran, dass sich, im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien, die Lithiumkonzentration in einer Lithium-Metallanode nicht ändert (immer 100% Lithium) und damit die Grenzflächenreaktion zwischen Lithium und LiPON bei jedem Ladezustand gleich abläuft, was bedeutet, dass der Lithium/LiPON-Ladungstransferwiderstand unabhängig vom Ladezustand ist. Dies gilt natürlich nur, falls der LiPON Festelektrolyt immer komplett mit Lithium benetzt ist, was in der hier untersuchten Dünnschichtbatterie gegeben sein sollte, da die Lithium-Anode mit ca. $15 \mu\text{m}$ so dick ausgelegt ist, dass nie die gesamte Metallanode bei einem Entladevorgang verschwindet (Kapazitätsverhältnis Kathode zu Anode ca. 1:7). Bei der Betrachtung der Fehlerbalken in Abbildung 4.15a fällt auf, dass die Abweichung um den Mittelwert mit ca. 55% sehr groß ist (vgl. auch Abbildung 4.10). Dies lässt vermuten, dass die Prozessierung der Lithium/LiPON-Grenzfläche mit einigen Herausforderungen verbunden ist. Die thermische Aktivierung der Lithium/LiPON-Grenzflächenreaktion konnte

über die Anpassung eines Arrhenius-Ansatzes zu 0,63 eV bestimmt werden. Vergleicht man, wie in Abbildung 4.16 zu sehen, die in dieser Arbeit ermittelten Werte ($60 \Omega \text{ cm}^2$ bis $150 \Omega \text{ cm}^2$) mit Literaturdaten ($20 \Omega \text{ cm}^2$ bis $50 \Omega \text{ cm}^2$), so sieht man, dass der anodenseitige spezifische Ladungstransferwiderstand der kommerziellen Dünnschichtbatterie deutlich über den veröffentlichten Werten liegt, was die Vermutung bestätigt, dass das Aufdampfen von Lithium auf den LiPON-Festelektrolyten dem Hersteller offenbar Schwierigkeiten bereitet.

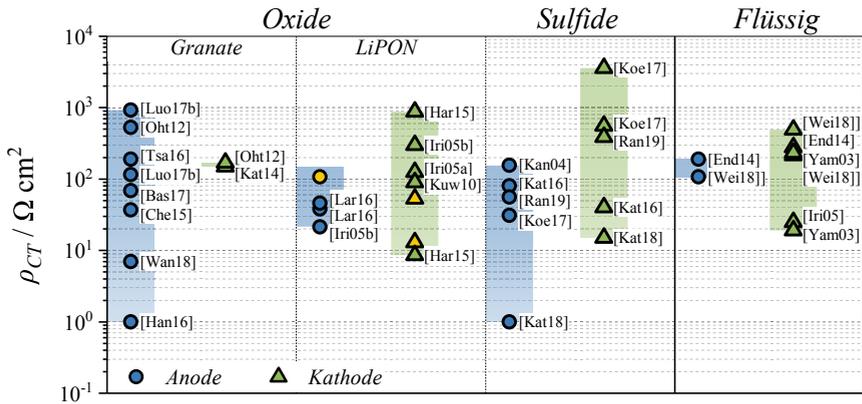


Abbildung 4.16: Detaillierter Vergleich von spezifischen Grenzflächen- bzw. Ladungstransferwiderständen unterschiedlicher Anodengrenzflächen (Kreis) und Kathodengrenzflächen (Dreieck) bei 25 °C bzw. Raumtemperatur. Neben der Einteilung in Anoden- und Kathoden-Ladungstransferwiderstände, wird weiter nach unterschiedlichen Elektrolyten unterschieden: Die oxidischen Festelektrolyte unterteilt in Granate und LiPON, die sulfidischen Festelektrolyte und zum Vergleich die Ladungstransferwiderstände, wie sie in den heutigen Lithium-Ionenbatterien mit flüssigem Elektrolyt auftreten. Die Quellen der einzelnen Widerstände stehen neben den entsprechenden Punkten, die in dieser Arbeit gemessenen Werte (min. und max.) sind gelb markiert. Die Ladungszustandsabhängigkeit der spez. Widerstände wird hier nicht berücksichtigt (es werden nur min. und max. Werte angegeben), um die materialspezifischen Unterschiede zu visualisieren und realistische Größenordnungen zu definieren. Die Literaturwerte sind aus folgenden Quellen entnommen: [Luo17] [Oht12] [Tsa16] [Bas17] [Che15] [Wan18] [Han16] [Kat14] [Lar16] [Har15] [Iri05b] [Iri05a] [Kuw10] [Kan04] [Kat16] [Koe17] [Ran19] [Kat18] [End14a] [Wei18] [Yam03].

Literaturvergleich

Abbildung 4.16 zeigt eine Zusammenstellung von spezifischen Ladungstransferwiderständen bei 25 °C bzw. Raumtemperatur, wie sie für unterschiedliche Elektrolytklassen publiziert sind. Die anodenseitigen Grenzflächen- bzw. Ladungstransferwiderstände werden durch einen blau gefüllten Kreis repräsentiert, die kathodenseitigen mit einem grün gefüllten Dreieck. Die in dieser Arbeit quantifizierten Grenzflächenwiderstände einer Dünnschichtbatterie sind durch eine gelbe Füllung der entsprechenden Symbole kenntlich gemacht. Da einige Veröffentlichungen keine spezifischen Grenzflächenwiderstandswerte enthalten, da z.B. die aktive Reaktionsfläche in einer Compositelektrode nicht bekannt ist, werden diese mit Hilfe der

Kenntnis über die Partikelgröße bzw. REM-Aufnahmen und Impedanzdaten über Gleichung 5.18 und 5.19 abgeschätzt (so durchgeführt für die sulfidischen Werte). Um die spezifischen Ladungstransferwiderstandswerte korrekt einordnen und bewerten zu können, sind in der rechten Spalte spezifische Ladungstransferwiderstände aktueller Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien gezeigt. Um die Unterteilung in unterschiedliche Elektrolytklassen vornehmen zu können wird in Abbildung 4.16 bewusst auf eine detailliertere Unterteilung (z.B. Elektrodenmaterial oder Ladezustand) verzichtet, um herauszuarbeiten in welcher Größenordnung sich anodenseitige und kathodenseitige Ladungstransferwiderstände aktuell bewegen. Diese Zusammenstellung zeigt (i), dass die spezifischen Ladungstransferwiderstände von Labor-Festkörperbatterien sich nicht grundsätzlich von den Werten aktueller Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyt unterscheiden, aber auch (ii), dass die veröffentlichten Werte für Grenzflächenwiderstände in einer Festkörperbatterie sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Aus dieser Datensammlung kann ein sinnvoller Variationsbereich für die „Modellbasierte Optimierung“ in Kapitel 6 von $10^0 \Omega cm^2$ bis $10^3 \Omega cm^2$ festgelegt werden.

4.4. Diffusionskoeffizienten

Beim Einlagern von Lithium in die Elektrodenmaterialien, muss Lithium von der Reaktionsgrenzfläche ins Innere der Aktivmaterialpartikel transportiert werden. Diese Verluste werden in der Regel durch die Fick'sche Diffusionsgleichung beschrieben, was im Impedanzraum einer Warburgimpedanz entspricht (siehe [Sch17a]), welche neben der Diffusionslänge maßgeblich durch den materialspezifischen Diffusionskoeffizienten bestimmt ist (siehe Gleichung 2.19 und 2.20). Ist die Diffusionsimpedanz durch einen Modellfit an Messdaten bekannt (vgl. Abbildung 4.9), so kann mit folgender Gleichung der Diffusionskoeffizient des entsprechenden Elektrodenmaterials berechnet werden [Bou17a]:

$$D_{Diff} = \frac{L_{Diff}^2}{\tau_{Diff}} = \frac{L_{Diff}^2 \cdot 2\pi f_{Diff}}{2,53} \quad (4.6)$$

D_{Diff} : Diffusionskoeffizient; L_{Diff} : Diffusionslänge; τ_{Diff} : Diffusionszeitkonstante; f_{Diff} : charakteristische Frequenz einer Warburgimpedanz ³

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines Elektrodenmaterials ist in der Regel nur an Modellelektroden (planare Dünnschicht) möglich, da in komplexen Elektrodengeometrien die effektive Diffusionslänge nicht bestimmt werden kann. Im Folgenden werden daher Diffusionskoeffizienten des $LiCoO_2$ -Kathodenmaterials anhand von Impedanzdaten der Dünnschichtbatterie, die einen idealen planaren Modellaufbau besitzt, bestimmt und diskutiert.

³ Die charakteristische Frequenz einer Warburgimpedanz (FLW siehe Kapitel 2.3.5) wird bei $\min(\Im\{Z_{FLW}\})$ abgelesen.

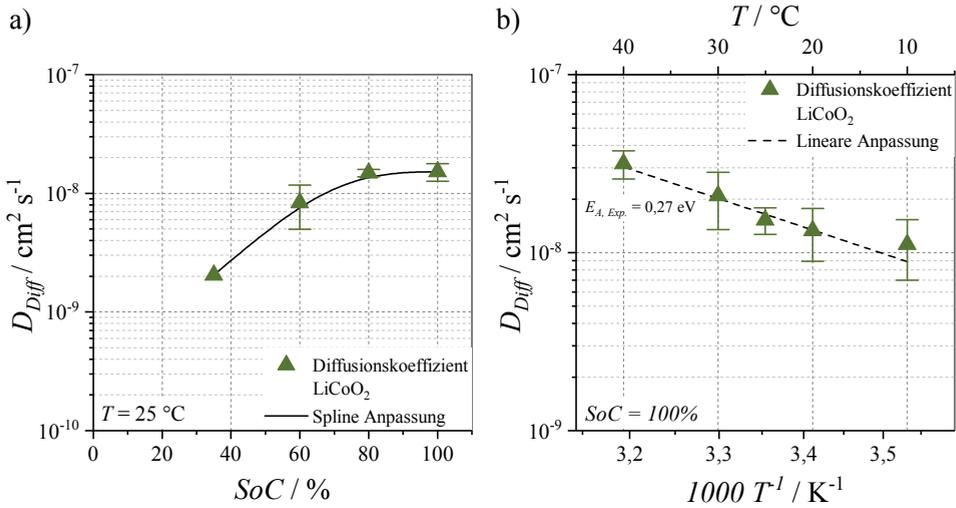


Abbildung 4.17: a) Diffusionskoeffizienten der $LiCoO_2$ Dünnschichtkathode abhängig vom Ladezustand der Batterie, berechnet aus den Impedanzdaten, welche an der kommerziellen Dünnschichtbatterie bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurden (siehe Abbildung 4.9). Die Dreiecke stellen dabei die Mittelwerte aller ausgewerteten Messdaten dar und die Fehlerbalken entsprechend die Standardabweichung. Für eine bessere Visualisierung wurden die Dreiecke mit einer Spline-Interpolation verbunden (schwarze Linie). b) Thermische Abhängigkeit des $LiCoO_2$ -Diffusionskoeffizienten bei einem Ladezustand von 100%. Die thermische Aktivierung des Diffusionskoeffizienten wurde mittels eines Arrhenius-Ansatzes bestimmt.

$LiCoO_2$

Die $LiCoO_2$ -Kathode der untersuchten Dünnschichtbatterie eignet sich hervorragend, für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, da der Festkörperdiffusionsprozess in der $LiCoO_2$ -Elektrode von keinen anderen Polarisationsprozessen überlagert wird. Zusätzlich ist der Diffusionsprozess für die meisten der untersuchten Arbeitspunkte bei der gemessenen Minimalfrequenz von 10^{-3} Hz abgeschlossen, sodass die charakteristische Frequenz des Festkörperdiffusionsprozesses (f_{Diff}) eindeutig quantifiziert werden kann (vgl. Abbildung 4.8), was eine exakte Berechnung des Diffusionskoeffizienten ermöglicht. Die Diffusionslänge in der $LiCoO_2$ -Kathode wurde über eine Schichtdickenbestimmung der Kathode mittels FIB/REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 3.4) festgestellt und liegt bei den untersuchten Zellen zwischen $8 \text{ } \mu\text{m}$ und $10 \text{ } \mu\text{m}$.

Abbildung 4.17a zeigt die bestimmten $LiCoO_2$ -Diffusionskoeffizienten und ihre Abhängigkeit vom Ladezustand bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Dreiecke markieren Mittelwerte aus allen bestimmten Diffusionskoeffizienten im entsprechenden Arbeitspunkt und die Fehlerbalken die entsprechende Standardabweichung. Für Ladezustände kleiner $SoC < 35\%$ konnten die charakteristischen Frequenzen des Diffusionsprozesses nicht bestimmt werden, da sie unterhalb der kleinsten gemessenen Frequenz liegen (10^{-3} Hz). Vergleicht man den Verlauf der Diffusionskoeffizien-

ten über dem Ladezustand der Batterie mit Literaturdaten (z.B. [Dok01] oder [Lev99]), so wird der hier ermittelte Verlauf bestätigt. In Abbildung 4.17b ist die thermische Aktivierung des Diffusionskoeffizienten bei SoC100% zu sehen, welche mit Hilfe der Anpassung eines Arrhenius-Verhaltens an die Messdaten zu 0,27 eV bestimmt werden konnte. Vergleicht man die hier ermittelten Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten (gelb markierte Dreiecke in Abbildung 4.18) so kann man feststellen, dass sich die Werte der hier untersuchten Elektrode im oberen Viertel des Literaturvergleichs befinden. Dies kann mit der starken Anisotropie der $LiCoO_2$ Kathode erklärt werden. Die Kathode wird durch einen Sputterprozess so hergestellt, dass die einzelnen Lagen des $LiCoO_2$ Schichtoxids in Diffusionsrichtung zeigen (siehe FIB/REM Aufnahme in Abbildung 3.4), was für die Festkörperdiffusion von Lithium sehr vorteilhaft ist.

Literaturvergleich

Abbildung 4.18 zeigt eine Literaturübersicht von Diffusionskoeffizienten für zwei „state-of-the-art“ Anodenmaterialien (Graphit und $Li_4Ti_5O_{12}$) und Kathodenmaterialien ($LiCoO_2$ und $LiNi_xMn_yCo_zO_2$) bei 25 °C bzw. Raumtemperatur. Die gezeigten Werte repräsentieren die Minimal- und Maximalwerte der Diffusionskoeffizienten, abhängig vom Ladezustand, um eine realistische Größenordnung zu erhalten. Es fällt auf, dass die Spanne der Werte für ein und dasselbe Materialsystem bis zu sieben Größenordnungen ausmachen kann (siehe Graphit).

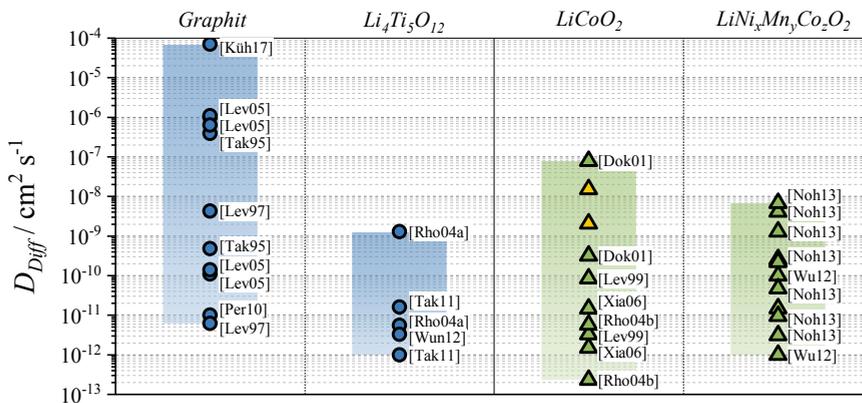


Abbildung 4.18: Literaturvergleich von Diffusionskoeffizienten von vier klassischen Lithium-Ionen Elektrodenmaterialien bei 25 °C bzw. Raumtemperatur, eingeteilt in: Graphit- und $Li_4Ti_5O_{12}$ -Anoden, $LiCoO_2$ - und $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ -Kathoden. Die Quellen der einzelnen Diffusionskoeffizienten stehen neben den entsprechenden Punkten, die in dieser Arbeit gemessenen Werte (min. und max.) sind gelb markiert. Die Ladungszustandsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wird hier nicht berücksichtigt (es werden nur min. und max. Werte angegeben), um die materialspezifischen Unterschiede zu visualisieren und realistische Größenordnungen zu definieren. Die Literaturwerte sind aus folgenden Quellen entnommen: [Küh17] [Lev05] [Tak95] [Lev97] [Per10] [Rho04b] [Tak11] [Wun12] [Dok01] [Lev99] [Xia06] [Rho04a] [Noh13] [Wu12].

Dies liegt zum einen daran, dass die Herstellung des Elektrodenmaterials maßgeblich seine Diffusionseigenschaften bestimmt und zum anderen, dass die quantitative Bestimmung von Lithium-Diffusionskoeffizienten stark von der verwendeten Mess- und Auswertemethodik abhängt (vgl. [Lev99]). Nichtsdestotrotz hilft diese Literaturzusammenstellung realistische Bereiche der Lithium-Diffusionskoeffizienten aufzustellen, welche für die folgende Parametrierung der Modelle benötigt wird.

5. Modellierung von Festkörperbatterien

In diesem Kapitel wird nun das Verständnis über Festkörperbatterien, welches in den vorherigen Kapiteln erarbeitet wurde, in einer Modellvorstellung zusammengefasst, die in der Lage sein soll die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien zu beschreiben.

Zunächst muss allerdings geklärt werden (i) welche Größen mit Hilfe des Festkörperbatteriemodells bestimmt werden müssen und (ii) welcher Modellierungsansatz dafür geeignet ist. Wie bereits in Kapitel 1 (Motivation und Zielsetzung) und 2.1.2 (Energie- und Leistungsdichte) beschrieben wurde, ist die Energie- und Leistungsdichte einer Batterie ein anwendungsorientiertes Maß für die Bewertung der Leistungsfähigkeit von Batterietechnologien. Aus diesem Grund soll das Festkörperbatteriemodell in dieser Arbeit genau diese beiden Größen, *Energie- und Leistungsdichte*, berechnen können. Die Berechnung dieser beiden Größen kann theoretisch mit allen in Kapitel 2.4 (Modellierung von Batterien) vorgestellten Modellansätzen (Verhaltensmodell, physikalisches Modell und physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell) erfolgen.

Da das Modell allerdings Vorhersagen zu zukünftigen Festkörperbatterien ermöglichen muss und nicht nur das Verhalten bereits bekannter Festkörperbatterien nachbilden können soll, kann der Ansatz der Verhaltensmodellierung nicht verwendet werden. Ein auf Differentialgleichungen beruhendes physikalisches Modell kommt für die Berechnung und Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte zukünftiger Festkörperbatterien in Frage, allerdings ist die Parametrierung und Rechenzeit solcher Modelle sehr aufwändig und dauert lange. Da (i) die Parametrierung eines physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodells mit Hilfe von Messdaten erfolgen kann, welche am *Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)* gemessen werden können und (ii) es nicht notwendig ist ein detailliertes Verständnis für komplexe Grenzflächen und Transportvorgänge auf atomarer Ebene zu besitzen, um eine Aussage über die Leistungsfähigkeit zukünftiger Festkörperbatterien treffen zu können, wird in dieser Arbeit der Ansatz einer physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellierung verfolgt. Dazu wird das Wissen über die physikalischen Abhängigkeiten der unterschiedlichen Transport- und Grenzflächenparameter und ihre Beschreibung mit Ersatzschaltbildern aus Kapitel 4 (Grenzflächen- und Transportparameter) verwendet.

Zunächst soll in diesem Kapitel der grundsätzliche Ansatz zur Bestimmung der Energie-/Leistungsdichte mit Hilfe eines physikalisch motivierten Ersatzschaltbilds erklärt werden, um dann diesen Modellierungsansatz am Beispiel einer Dünnschichtbatterie zu parametrieren,

zu validieren und zu diskutieren. Anschließend wird das Modell modifiziert, um auch die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden mit Hilfe eines Kettenleitmodells berechnen und bewerten zu können.

5.1. Allgemeiner Modellierungsansatz

Ziel dieser Arbeit ist es das Energie-/Leistungsdichte-Verhalten von Festkörperbatterien berechnen zu können. Diese beiden Größen hängen hauptsächlich von (i) den Elektrodenmaterialien (OCV) und (ii) den Batterieverlusten (Überspannung) ab. Verluste entstehen z.B. durch endliche Elektronen- und Ionenleitfähigkeiten in einer Batterie bzw. verlustbehafteten Ladungstransferreaktionen an Grenzflächen, was durch die Batterieimpedanz beschrieben werden kann. Daher basiert der Modellierungsansatz dieser Arbeit auf der Berechnung einer physikalisch motivierten Batterieimpedanz. Aus der Impedanz werden Überspannungen und damit Entladekennlinien berechnet, welche schließlich die Bestimmung von Energie- und Leistungsdichte ermöglichen, wie in [Bra18] vorgestellt (siehe Abbildung 5.1). Diese Vorgehensweise soll zunächst theoretisch eingeführt werden:

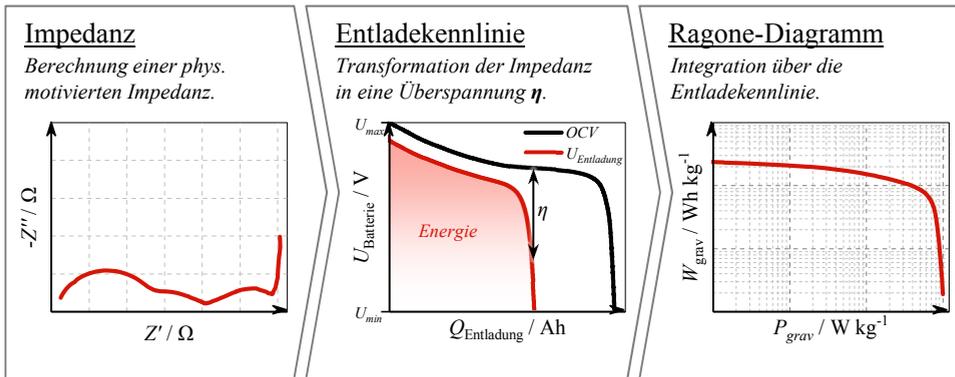


Abbildung 5.1: Schemazeichnung des Modellierungsansatzes zur Berechnung der Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik einer Festkörperbatterie. Der Modellansatz basiert auf der Berechnung der Batterieimpedanz, welche in einem zweiten Schritt in eine Überspannung transformiert wird, die dann von der Leerlaufkennlinie abgezogen wird, um die Entladekennlinie einer Festkörperbatterie zu erhalten. Das Integral der Entladekennlinie, was den Energieinhalt der Batterie beschreibt, wird dann in einem dritten Schritt auf die Batteriemasse bzw. Entladedauer normiert, um schließlich abhängig von der Stromstärke eine Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik zu erhalten, die im sogenannten Ragone-Diagramm aufgetragen wird.

Impedanz Die Impedanz ($Z_{\text{Batterie}}(\text{SoC})$) einer Festkörperbatterie wird über ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild berechnet. Die Abhängigkeiten der einzelnen Impedanzbeiträge vom Ladezustand der Batterie wird mit Hilfe der Zusammenhänge, welche in Kapitel 4

(Grenzflächen- und Transportparameter) bestimmt wurden berücksichtigt, sodass die Impedanz der Batterie für jeden beliebigen Ladezustand berechnet werden kann. Das physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodell, welches zur Berechnung der Impedanz verwendet wird, kann z.B. über das Vorgehen in Kapitel 4.1.2 bestimmt werden.

Überspannung Um aus der Batterieimpedanz ($Z_{Batterie}(SoC)$) eine Überspannung zu erhalten muss nun die Impedanz vom Frequenzbereich in den Zeitbereich transformiert werden. Dazu wird ein Verhaltensmodell, bestehend aus einem Widerstand R_0 , 30 R||C-Gliedern und einer Kapazität C_{diff} , wie in Gleichung 5.1 gezeigt, an die Batterieimpedanz angepasst.

$$Z_{Batterie}(SoC) = Z_{Verhalten}(SoC) = R_0 + \sum_{n=1}^{30} \frac{R_{RC,n}(SoC)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_{RC,n}(SoC)} + C_{diff}(SoC) \quad (5.1)$$

$Z_{Batterie}(SoC)$: Batterieimpedanz [Ω]; $Z_{Verhalten}(SoC)$: Verhaltensimpedanz [Ω]; R_0 : ohmscher Widerstand [Ω]; $R_{RC,n}$: Widerstand des n-ten R||C-Gliedes [Ω]; ω : Kreisfrequenz [s^{-1}]; $\tau_{RC,n}$: Relaxationszeit des n-ten R||C-Gliedes [s]; C_{diff} : differentielle Kapazität [F]

Durch die Anpassung eines RC-Verhaltensmodells an die Batterieimpedanz können nun der Widerstand und die Zeitkonstante für jedes R||C-Glied bestimmt werden. Setzt man diese Werte für jedes R||C-Glied in die Funktion ein, welche das zeitabhängige Aufklingen der Spannung über einem R||C-Glied beschreibt, so erhält man in Summe die Überspannung einer Batterie (siehe Gleichung 5.2).

$$\eta_{Überspannung}(SoC, t, I) = R_0 \cdot I + \sum_{n=1}^{30} R_{RC,n}(SoC) \cdot I \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{RC,n}(SoC)}} \right) \quad (5.2)$$

$\eta_{Überspannung}(SoC, t, I)$: Überspannung [V]; R_0 : ohmscher Widerstand [Ω]; t : Zeit [h]; SoC : Ladezustand [%]; I : Entladestrom [A]; $R_{RC,n}$: Widerstand des n-ten R||C-Gliedes [Ω]; $\tau_{RC,n}$: Relaxationszeit des n-ten R||C-Gliedes [h]

Diese Vorgehensweise zur Transformation einer Impedanz in den Zeitbereich mit Hilfe eines Verhaltensmodells ist ein Verfahren zur Bestimmung der Batterieüberspannung aus Impedanzdaten, welches am *Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)* erarbeitet und verwendet werden konnte [Sch13a] [Sch13b] [Sch15a] [Sch17b]. Nur durch dieses Vorgehen ist es möglich fraktionale Impedanzen (wie z.B. eine Warburg Impedanz oder ein R|| Q_{CPE} -Glied) in den Zeitbereich zu transformieren, da die an fraktionale Impedanzen angepassten R||C-Glieder einfach in den Zeitbereich transformiert werden können (siehe Gleichung 5.2).

Entladekennlinie Die Konstantstrom-Entladekennlinie kann nun durch Subtraktion der Überspannung ($\eta_{Überspannung}(SoC, t, I)$) von der Ruhespannungskennlinie ($U_{OCV}(SoC)$) bestimmt werden. Die Ruhespannungskennlinie ist dabei abhängig von der Materialkombination

Anode/Kathode und muss über Messungen der zu modellierenden Materialkombination bzw. Literaturdaten bestimmt werden. Bei der Bestimmung der Ruhespannungskennlinie spielt es keine Rolle, ob diese an einem System mit flüssigem Elektrolyten oder einer Festkörperbatterie ermittelt wurde. Entscheidend ist, dass die Spannung abhängig vom Ladezustand für den stationären Fall aufgezeichnet wird.

$$U_{Entladung}(SoC, t, I) = U_{OCV}(SoC) - \eta_{\text{Überspannung}}(SoC, t, I) \quad (5.3)$$

$$U_{OCV}(SoC) = \phi_{Kathode}(SoC) - \phi_{Anode}(SoC) \quad (5.4)$$

$U_{Entladung}(SoC)$: Entladespannung [V]; $\eta_{\text{Überspannung}}(SoC, t, I)$: Überspannung [V]; $U_{OCV}(SoC)$: Ruhespannung [V]; $\phi_{Kathode}(SoC)$: Kathodenpotential vs. Lithium [V]; $\phi_{Anode}(SoC)$: Anodenpotential vs. Lithium [V]

Energie- und Leistungsdichte Mit Hilfe der Entladekennlinien kann nun durch Integration der Entladespannung über der Ladungsmenge der Energieinhalt, welcher der Batterie entnommen werden kann (bei einem bestimmten Entladestrom I), berechnet werden.

$$Energie = E_{Batterie}(I) = \int_{Q_0}^{Q_{end}} U_{Entladung}(Q, I) dQ \quad (5.5)$$

$$U_{Entladung}(SoC, t, I) \hat{=} U_{Entladung}(Q, I) \quad (5.6)$$

E : Energie [Wh]; $U_{Entladung}$: Entladespannung [V]; Q : Ladungsmenge [Ah]; I : Entladestrom [A]; t : Entladezeit [h]; SoC : Ladezustand [%]

Dabei ist zu beachten, dass ein Zusammenhang von Ladezustand (SoC) und Ladungsmenge (Q) hergestellt werden muss (siehe Gleichung 2.5). Die Integrationsgrenzen (Gleichung 5.5) werden dabei so definiert: Start der Integration (Q_0) bei voll geladener Batterie vor der Entladung ($SoC = 100\%$) und Ende der Integration (Q_{end}) bei voll entladener Zelle ($SoC = 0\%$ bzw. $U_{Batterie} \leq U_{min}$).

Die so berechnete Energie muss dann noch mit der Batteriemasse normiert werden, um schließlich die Energiedichte nach Gleichung 5.7 berechnen zu können. Die Batteriemasse kann (i) aus den Dichten (siehe Tabelle A.10) und Volumina der einzelnen Batteriekomponenten berechnet werden oder (ii) durch Auswiegen der Zelle festgestellt werden. Für die Berechnung der Zellmasse werden in dieser Arbeit die Stromableiter-, die Elektroden- und die Elektrolytmassen berücksichtigt.

Die Leistungsdichte der Batterie kann dann durch Division der Energiedichte ($W_{grav.}(I)$) durch die Entladedauer ($t_{Entladung}(I)$) berechnet werden. Die Entladedauer ($t_{Entladung}(I)$) hängt dabei von der Stromstärke ab und ist definiert als die Zeit, welche benötigt wird, bis die Batteriespannung beim Entladevorgang ($U_{Entladung}$) kleiner gleich der unteren Entladeschlussspannung (U_{min}) ist (vgl. Abbildung 2.5).

$$W_{grav.}(I) = \frac{E_{Batterie}(I)}{m_{Batterie}} \quad (5.7)$$

$$P_{grav.}(I) = \frac{W_{grav.}(I)}{t_{Entladung}(I)} \quad (5.8)$$

$W_{grav.}$: gravimetrische Energiedichte [Wh kg^{-1}]; $E_{Batterie}$: Energieinhalt der Batterie [Wh]; $m_{Batterie}$: Batteriemasse [kg]; $P_{grav.}$: gravimetrische Leistungsdichte [W kg^{-1}]; $t_{Entladung}(I)$: Dauer des Entladevorgangs [h]; I : Entladestrom [A]

Sind die Energie-/Leistungsdichte Werte für unterschiedliche Stromstärken bestimmt, werden diese im Ragone-Diagramm aufgetragen und man kann die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik unterschiedlicher Festkörperbatteriedesigns miteinander vergleichen. Falls nicht ausdrücklich darauf hingewiesen, wird in dieser Arbeit immer die gravimetrische Energie- und Leistungsdichte berechnet¹.

5.2. Modellierung von Dünnschichtbatterien

Um den im vorherigen Kapitel erläuterten Modellierungsansatz auf seine Praktikabilität zu prüfen, wird im Folgenden die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtbatterie mit der eingeführten Routine modelliert. An diesem Beispiel soll der Modellierungsansatz validiert, die Grenzen des Modells aufgezeigt und die Aussagekraft der Ergebnisse diskutiert werden. Da die Streuung zwischen unterschiedlichen Dünnschichtzellen extrem groß ist (siehe Abbildung 3.5 und 4.10), wird das Modell mit Impedanz- und Geometriedaten einer Zelle parametrisiert (keine Mittelwerte wie z.B. in Abbildung 4.15), deren Energie-/Leistungsdichte-Kenndaten für die Validierung der Simulationsergebnisse verwendet werden.

5.2.1. Impedanzmodell Dünnschichtbatterie

Die Modellierung der physikalisch motivierten Impedanz einer Dünnschichtbatterie erfolgt auf Basis des Ersatzschaltbildes, welches in Kapitel 4.1.2 (Prozessidentifikation Dünnschichtbatterie) mit Hilfe von ladezustandsabhängigen Impedanzmessungen an kommerziellen Dünnschichtbatterien identifiziert werden konnte (siehe Abbildung 5.2c). Die elektronischen Verluste im Kathodenaktivmaterial werden dazu mit einem Widerstand modelliert, die Polarisationsprozesse der Anode mit zwei $R||C$ -Gliedern und die Polarisationsprozesse der Kathode mit einem $R||C$ -Glied, einer „Finite Length Warburg“-Impedanz und einer Kapazität (Abbildung 5.2c). Vergleicht man dieses Ersatzschaltbild mit dem Ersatzschaltbildmodell,

¹ Natürlich kann mit dem hier eingeführten Modellierungsansatz auch die volumetrische Energie-/Leistungsdichte einer Festkörperbatterie berechnet werden, falls das Batterievolumen bekannt ist.

welches in Abbildung 4.9c verwendet wird, so fällt auf, dass in dem hier gewählten Modell (i) die Kabelinduktivität fehlt und (ii) keine $R||Q_{CPE}$ -Glieder zur Beschreibung der Polarisationsprozesse verwendet werden, sondern $R||C$ -Glieder. Die Kabelinduktivität muss für die korrekte Nachbildung der gemessenen Impedanz nicht modelliert werden, da ausschließlich die Impedanz der Batterie simuliert werden soll (nicht die des Messaufbaus) und durch eine optimale Nachbearbeitung der, mit einer *Solartron 1470E/1455* Messbrücke, aufgezeichneten Impedanzdaten, der induktive Messfehler kompensiert werden kann (siehe dazu [Keh17]). Die $R||Q_{CPE}$ -Glieder der einzelnen Polarisationsprozesse werden durch $R||C$ -Glieder ausgetauscht, um die Modellkomplexität zu reduzieren ohne einen großen Teil an Information zu verlieren.

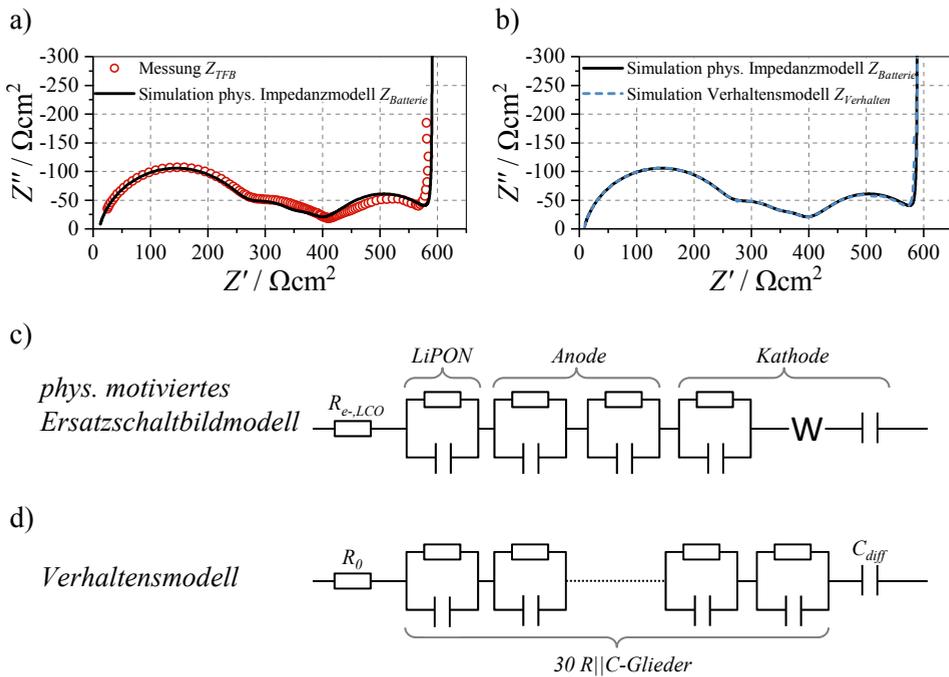


Abbildung 5.2: a) Vergleich der Impedanzmessdaten einer Dünnschichtbatterie (Z_{TFB}) bei $T = 25\text{ °C}$ und SoC 90% (rote Kreise) mit den entsprechenden Modelldaten ($Z_{Batterie}$) des physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodells (schwarze Linie). b) Vergleich der Impedanz des physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodells ($Z_{Batterie}$, schwarze Linie) und der Verhaltens-Impedanz ($Z_{Verhalten}$), welche aus der Anpassung des $R||C$ -Modells an die physikalisch motivierte Impedanz bestimmt wurde (blau gestrichelte Linie). c) physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild basierend auf Messungen an Dünnschichtbatterien (siehe Kapitel 4.1.2). d) Verhaltensmodell, welches an die physikalisch motiviert modellierte Impedanz angepasst wird, um die Widerstandswerte und Relaxationszeiten zu erhalten, die benötigt werden um die Batterieüberspannung zu berechnen.

Dass dieses Vorgehen gerechtfertigt ist, zeigt Abbildung 5.2a, wo zu sehen ist, dass sich gemessene Impedanz und Modellimpedanz des physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodells kaum unterscheiden (vgl. rote Kreise und schwarze Linie in Abbildung 5.2a). Die

Parametrierung der einzelnen Ersatzschaltbildelemente erfolgt über ladezustandsabhängige Impedanzmessungen, wie in Kapitel 4 (Grenzflächen und Transportparameter) bereits eingeführt. So ist es nun möglich die Impedanz der Dünnschichtbatterie für jeden beliebigen Ladezustand zu berechnen.

Diese ladezustandsabhängigen Impedanzen müssen nun vom Frequenzbereich in den Zeitbereich transformiert werden. In dieser Arbeit wird für jedes $\Delta \text{SoC} = 1\%$ ein Impedanzspektrum berechnet, also 101 Impedanzspektren, um einen vollständigen Entladevorgang simulieren zu können. Dazu wird, wie bereits in Kapitel 5.1 (Allgemeiner Modellierungsansatz) beschrieben, ein Verhaltensmodell (siehe Abbildung 5.2d) an die Impedanzdaten der Dünnschichtbatterie für jeden Ladezustand angefügt. Abbildung 5.2b zeigt exemplarisch, dass das Verhaltensmodell die Batterieimpedanz genau nachbilden kann. Dadurch ist es nun möglich, dass der ohmsche Widerstand (R_0), die differentielle Kapazität (C_{diff}) und alle 30 Widerstände ($R_{RC,n}$) bzw. Relaxationszeiten ($\tau_{RC,n}$) der einzelnen R||C-Glieder für jeden Ladezustand bestimmt werden können. Dies ermöglicht die Batterieüberspannung, abhängig vom Entladestrom (I), für jeden Ladezustand (SoC) und jede Zeit (t), mit Hilfe von Gleichung 5.2 zu berechnen.

5.2.2. Modellierung der Entladekennlinien

Die aus Impedanzdaten ermittelte Überspannung wird nun von der Ruhespannung der Dünnschichtbatterie subtrahiert (siehe Gleichung 5.3), wodurch man, abhängig vom Strom (I), die blauen Entladekennlinien in Abbildung 5.3a erhält. Die Ruhespannung (schwarze Linie Abbildung 5.3a), wurde durch eine C/230 Messung an der Dünnschichtbatterie aufgenommen, deren Impedanzdaten auch zur Parametrierung des Impedanzmodells verwendet wurden und deren Entladekennlinien in Abbildung 5.3a (rot) gezeigt sind. Vergleicht man die simulierten Entladekennlinien (blau) mit den gemessenen Werten (rot), so sieht man, dass gemessene und simulierte Entladekennlinien nicht identisch sind. Um diese Abweichung detailliert aufzeigen zu können, ist der Fehler ($U_{Simulation} - U_{Messung}$) in Abbildung 5.3b für die unterschiedlichen Stromstärken (schwarz nach grau) gezeigt. Für Ströme bis ca. 1C kann das eingeführte Modell die Batteriespannung bis auf das „Abknicken“ bei geringen Ladezuständen sehr genau nachbilden. Man erkennt deutlich, dass die simulierte Batteriespannung insbesondere für geringe SoCs ($Q \rightarrow Q_{max}$) nicht so stark einbricht, verglichen mit den gemessenen Werten. Das charakteristische „Abknicken“ der Entladekennlinie bei geringen SoCs und hohen Strömen kann also mit dem hier verwendeten Modellierungsansatz nicht nachgebildet werden. Dies kann damit begründet werden, dass in diesem Modellierungsansatz die Batteriespannung unter Last (dynamisches Batterieverhalten) aus stationären Eigenschaften der Batterie berechnet wird (Impedanzen). Da man durch diesen Modellierungsansatz vom Kleinsignalverhalten der Batterie auf das Großsignalverhalten extrapoliert, ist die Vorhersage der Überspannung und damit der Entladekennlinie der Dünnschichtbatterie, in Bereichen in denen die Batterie stark nichtlineares Verhalten zeigt, nicht möglich. Die Überspannung, und damit die Entladekennlinie, ist nur in Bereichen, in denen die Batterie ein annähernd lineares Verhalten aufweist korrekt vorhersagbar. Für das hier gezeigte Beispiel der

Dünnschichtbatterie bedeutet dies, dass die Modellvorhersage der Batteriespannung nur für Ströme kleiner 1C bis zu mittleren Ladezuständen zuverlässig funktioniert. Um der Ursache des nichtlinearen Verhaltens der Dünnschichtbatterie auf den Grund zu gehen, wurden in dieser Arbeit Impedanzmessungen unter Last durchgeführt („Multisine“² Impedanzmessungen bis 2C Entladestrom). Mit Hilfe dieser Messungen, kann nachgewiesen werden, dass das nichtlineare Verhalten der hier untersuchten Dünnschichtbatterie ausschließlich durch die LiCoO₂-Kathode verursacht wird (siehe Abbildung A.2). Was bedeutet, dass die Differenz der simulierten und gemessenen Entladeckennlinien ausschließlich dem Ladungstransferprozess zwischen dem LiPON-Festelektrolyten und der LiCoO₂-Kathode bzw. der Festkörperdiffusion von Lithium im LiCoO₂-Kathodenmaterial zuzuordnen ist. Dies kann damit begründet werden, dass durch eine langsame Festkörperdiffusion im LiCoO₂-Kathodenmaterial die Dünnschichtelektrode nicht einen homogenen Ladezustand besitzt, sondern an der Grenzfläche zum LiPON-Festelektrolyt eine andere Lithium-Konzentration vorherrscht wie auf der Seite des Stromableiters. Je größer der Entladestrom ist, desto größer ist (i) der Gradient zwischen der LiPON- und der Stromableiterseite des LiCoO₂-Elektrodenmaterials und (ii) die Abweichung der realen Lithium-Konzentrationsverteilung in der Elektrode zu der homogenisierten Annahme, wie sie in dem hier vorgestellten Modellansatz getroffen wird.

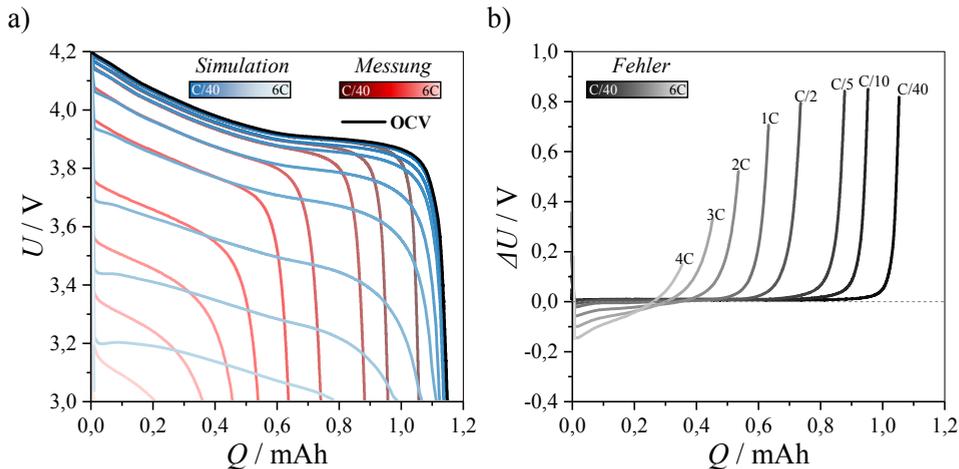


Abbildung 5.3: a) Gemessene Ruhespannungskennlinie (OCV) der Dünnschichtbatterie (schwarz) und Entladeckennlinien bei $T = 25\text{ °C}$ für C/40, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 4C, 5C, 6C Ströme (dunkel nach hell), gemessen (rot) und simuliert (blau) aufgetragen über der entnommenen Ladungsmenge. b) Spannungsabweichung zwischen den gemessenen und berechneten Entladespannungen berechnet aus der Subtraktion der gemessenen Entladespannung (U_{Messung}) von der simulierten Entladespannung ($U_{\text{Simulation}}$).

² Bei Multisine Impedanzmessungen wird die Batterie nicht mit einer einzelnen Frequenz angeregt, sondern es wird ein moduliertes Signal, welches unterschiedliche Frequenzanteile besitzt, zur Anregung verwendet. Dies erlaubt eine extrem schnelle Aufzeichnung von Impedanzdaten, wodurch die Batterieimpedanz auch unter Last aufgezeichnet werden kann, ohne dabei den Arbeitspunkt zu verlassen.

5.2.3. Modellierung der Energie- und Leistungsdichte

Da jedoch das Ziel dieses Ansatzes nicht die Bestimmung der exakten Entladespannung einer Dünnschichtbatterie ist, sondern das Energie-/Leistungsichte-Verhalten abhängig vom Entladestrom bestimmt werden soll, wird im Folgenden mit den simulierten Entladekurven die Energie- und Leistungsichte der Dünnschichtbatterie nach Gleichung 5.7 und 5.8 berechnet. Die Masse der Dünnschichtbatterie wurde dazu mit Hilfe einer Feinwaage zu 0,198 g bestimmt (Batteriemasse inklusive Gehäuse, Aufdruck und Kontaktierungsfläche).

Das Ergebnis der Modellsimulation ist als blaue Linie in Abbildung 5.4a zu sehen. Vergleicht man die simulierte Kurve (blau) mit den Messpunkten (rot), so fällt auf, dass diese nicht deckungsgleich sind. Um die Abweichung zwischen Messung und Simulation zu visualisieren wurde in Abbildung 5.4b die relative Abweichung zwischen Simulation und Messung bei unterschiedlichen Stromstärken (C-Raten) mit folgender Gleichung bestimmt:

$$\text{Fehler} = \frac{|\text{Simulation} - \text{Messung}|}{\text{Messung}} \quad (5.9)$$

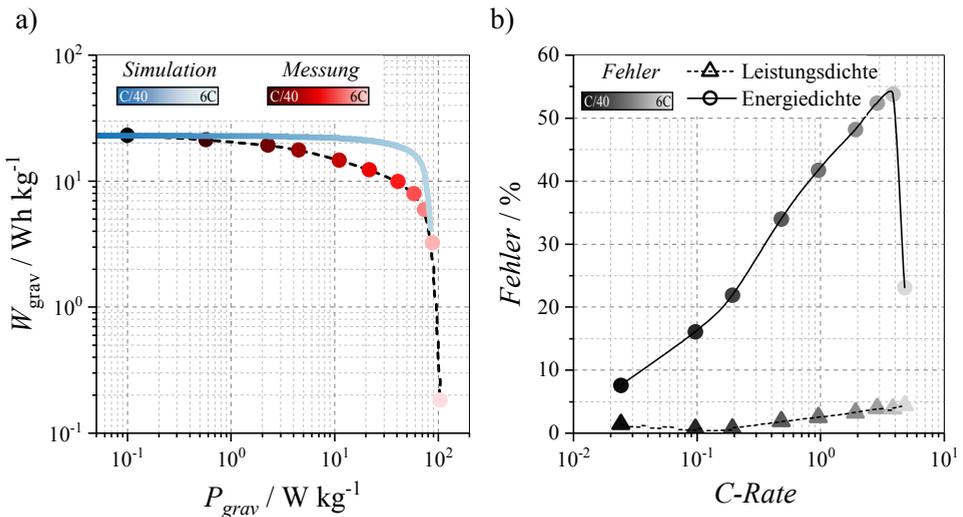


Abbildung 5.4: a) Gravimetrische Energie-/Leistungsichte-Charakteristik der Dünnschichtbatterie bei 25 °C, aufgetragen im Ragone-Diagramm. In blau sind die durch das Modell berechneten Werte und in rot die an der Dünnschichtbatterie gemessenen Werte zu sehen. Die Energie- und Leistungsichte wurde für C/40, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 4C, 5C und 6C Ströme gemessen und berechnet. b) Relative Abweichung der Energie- (Kreis) und Leistungsichte (Dreieck) der Dünnschichtbatterie abhängig von der Stromrate (C-Rate).

Diese Fehlerbetrachtung zeigt, dass die Abweichung von Simulations- zu Messwerten mit steigender Stromstärke zunimmt. Die Energiedichte wird dabei um bis zu 50%, die Leistungsdichte lediglich bis maximal 7% falsch berechnet. Dies ist zunächst nicht verwunderlich, da die Energie-/Leistungsdichte Kenndaten aus Entladekennlinien bestimmt werden, welche nicht den real gemessenen Entladekennlinien entsprechen (vgl. Abbildung 5.3). Es ist allerdings bemerkenswert, dass trotz der Abweichungen der Entladekennlinien, die maximalen Energie- und Leistungsdichten der Dünnschichtbatterie mit lediglich einer Abweichung von 7% bzw. 4% bestimmt werden kann. Genau dieser Sachverhalt zeigt die große Stärke dieses Modellierungsansatzes: Die entscheidenden Kenngrößen einer Festkörperbatterie, welche für eine Technologieabschätzung bzw. Bewertung notwendig sind, also die maximale Energiedichte und maximale Leistungsdichte, können physikalisch motiviert, ausreichend genau berechnet werden.

5.2.4. Diskussion

Der hier am Beispiel der Dünnschichtbatterie vorgestellte, impedanzbasierte Modellierungsansatz ist vortrefflich dazu geeignet Energie-/Leistungsdichteverhalten qualitativ zu beschreiben. D.h. die maximal erreichbaren Energie- und Leistungsdichten können nahezu perfekt modelliert werden, lediglich der exakte Verlauf der Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik kann nur qualitativ nachgebildet werden. Dies liegt darin begründet, dass die Entladekennlinien, welche in diesem Modellierungsansatz aus Impedanzen und einer Ruhespannungskennlinie bestimmt werden, das reale Batteriespannungsverhalten nicht exakt nachbilden können. Insbesondere für geringe Ladezustände und Ströme größer 1C ist die Extrapolation vom stationären Impedanzverhalten auf die Batterieüberspannung und damit der Entladekennlinie nicht korrekt, da das Batterieverhalten unter diesen Betriebsbedingungen stark nichtlinear ist, was in diesem Modellierungsansatz nicht berücksichtigt wird. Da jedoch das Ziel dieser Arbeit nicht das exakte Vorhersagen der Entladekennlinie ist, wie es z.B. für die Prädiktion von Akkulaufzeiten oder E-Fahrzeugh Reichweiten benötigt wird, sondern sehr grundsätzlich die Energie- und Leistungsdichte einer Festkörperbatterie berechnet werden soll, ist der Fehler der Entladekennlinienberechnung für das Ziel dieser Arbeit unerheblich. Hinzu kommt, dass das hier vorgestellte Modell relativ einfach aus den Impedanz-, Geometrie- und Ruhespannungskenndaten einer Batterie berechnet werden kann, ohne dass Parameter geschätzt werden müssen, was diesen Modellierungsansatz extrem praktikabel macht. Durch den einfachen Modellaufbau ist es möglich sämtliche Rechnungen in wenigen Minuten³ mit Hilfe der weit verbreiteten *MathWorks*® *MATLAB* Software auf Standard-Computern durchzuführen, was dafür sorgt, dass keine spezielle Softwareumgebung bzw. Workstation-Computer für dieses Modell benötigt werden.

³ Auf einem Standard-Notebook mit 8 GB Arbeitsspeicher und einem Intel® Core™ i5-4300U Prozessor dauert die Berechnung der Energie-/Leistungsdichten für 500 Stromstärken ca. 4 min.

Neben den diskutierten Vorteilen und Einschränkungen des Modells, sollen nun die berechneten Energie- und Leistungsdichtewerte eingeordnet werden, um bewerten zu können, ob es sich bei der hier modellierten Dünnschicht-Zelle um eine konkurrenzfähige Festkörperbatterie handelt, oder diese, außer für Nischenanwendungen, nicht kommerziell sinnvoll einsetzbar ist. Dazu muss man zunächst wissen, welche Energie- und Leistungsdichten aktuelle Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyt besitzen, da die Festkörperbatterie mit dieser Technologie konkurriert. Betrachtet man dazu Abbildung 1.1 im Kapitel 1 (Motivation und Zielsetzung), so können Energiedichten $>100 \text{ Wh kg}^{-1}$ und Leistungsdichten $>1000 \text{ W kg}^{-1}$ als aktueller Bereich der Leistungsfähigkeit von Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen Batterien definiert werden. Vergleicht man diesen Bereich mit den Werten der Dünnschichtbatterie (vgl. Abbildung 5.4: $\text{max. } W_{\text{grav}} \approx 20 \text{ Wh kg}^{-1}$ und $\text{max. } P_{\text{grav}} \approx 100 \text{ W kg}^{-1}$), so fällt auf, dass diese jeweils etwa eine Größenordnung geringere Werte aufweist und damit nicht konkurrenzfähig zu den aktuellen Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyten ist.

Die Leistungsfähigkeit von Dünnschichtbatterien ist maßgeblich durch die sehr geringe Lithium-Ionen Leitfähigkeit des LiPON-Festelektrolyten ($\sim 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) limitiert. Da der Festelektrolytseparator bereits $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ dünn ist, kann die LiPON-Schichtdicke nicht mehr deutlich reduziert werden ohne dabei das Risiko der Entstehung sogenannter „Pinholes“⁴, die einen internen Kurzschluss verursachen, in Kauf zu nehmen. Das sorgt dafür, dass die Leistungsdichte von Dünnschichtbatterien kein Potential hat durch Geometrieänderungen entscheidend verbessert zu werden. Die Energiedichte der Dünnschichtbatterie ist durch die Dicke der Elektroden bestimmt. Da zum Einen die LiCoO_2 -Kathode prozessbedingt nicht deutlich dicker hergestellt werden kann⁵ und zum Anderen eine dicke LiCoO_2 -Kathode sehr große Lithium-Diffusionsverluste verursacht (siehe Abbildung 4.10), was zusätzlich die Leistungsdichte reduzieren würde, ist die Aussicht auf Energiedichtensteigerung mit einem Dünnschichtdesign sehr gering. Daher wird zurzeit intensiv an Festkörperbatteriekonzepten mit Kompositelektroden geforscht (siehe Abbildung 2.7a). Dieses Batteriedesign eröffnet eine deutlich breitere Designvielfalt, da andere Herstellungsverfahren und Materialien eingesetzt werden können. Der Einsatz von Kompositelektroden verspricht ein deutlich günstigeres Verhältnis von Elektrodenaktivmaterial zu passiven Komponenten, wie Stromableiter und Festelektrolytseparator, wodurch die Energiedichte gesteigert werden kann. Zusätzlich ermöglicht eine dreidimensionale Aktivmaterial-/Festelektrolytgrenzfläche eine effektive Minimierung von Grenzflächen- und Transportverlusten in einer Elektrode (vgl. Seite 5), was mit einem zweidimensionalen Schichtaufbau nicht möglich ist. Um auch die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden abschätzen zu können, wird im Folgenden ein Modell vorgestellt, welches in der Lage ist diese zu berechnen.

⁴ Ein „Pinhole“ (deutsch: Nadelloch) ist eine durchgängige kleine Öffnung im Festelektrolyten.

⁵ Der Sputterprozess zur Herstellung der LiCoO_2 -Dünnschichtelektrode limitiert die maximale Elektrodendicke auf ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$, was fünf bis zehn mal kleiner als die Elektrodendicke konventioneller Flüssigelektrolytbatterien ist.

5.3. Modellierung von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden

Wie bereits in Kapitel 5.1 eingeführt ist die Batterieimpedanz Basis des in dieser Arbeit vorgestellten Modellierungsansatzes. Damit die Energie-/Leistungsdichte einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden berechnet werden kann, muss zunächst eine physikalisch motivierte Ersatzschaltbildbeschreibung erarbeitet werden, welche in der Lage ist die Mikrostruktureigenschaften dreidimensionaler Kompositelektroden zu beschreiben. Bedingt durch die 3D-verteilte Reaktionsgrenzfläche in Kompositelektroden ist dies nicht mit einer seriellen Verschaltung von Ersatzschaltbildelementen möglich, wie etwa bei Dünnschichtbatterien (vgl. Seite 75), sondern muss über einen Kettenleiteransatz erfolgen (siehe Seite 40). Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel zunächst eine physikalisch motivierte Kettenleiterimpedanz für Kompositelektroden eingeführt und deren Beschreibung mittels Schichtdicke $l_{Elektrode}$, Materialanteil ϵ , Tortuosität τ_{ort} , Partikelgröße ps , Leitfähigkeit $\sigma_{ion,e-}$ und Elektrochemie ρ_{CT} & D_{Diff} , wie in [Bra18] veröffentlicht, eingeführt. Anschließend wird das Modell für Komposit-Festkörperbatterien mit Hilfe von Messdaten aus [Kat16] parametrisiert, validiert und die Modellabweichungen diskutiert.

5.3.1. Impedanzmodell

Die Impedanz einer Festkörperbatterie mit Kompositelektrode, wie in Abbildung 5.5a gezeigt, setzt sich aus der Impedanz der Kompositanode (Z_{Anode}), der Kompositkathode ($Z_{Kathode}$) und dem Widerstand des Separators zusammen (siehe Gleichung 5.10).

$$Z_{Batterie} = Z_{Anode} + R_{Separator} + Z_{Kathode} \quad (5.10)$$

$Z_{Batterie}$: gesamte Impedanz der Festkörperbatterie; Z_{Anode} : Impedanz der Kompositanode; $Z_{Kathode}$: Impedanz der Kompositkathode; $R_{Separator}$: Widerstand des Festelektrolytseparators

Da die Polarisationsprozesse von Festelektrolyten Zeitkonstanten kleiner $1 \mu s$ besitzen (siehe Abbildung 4.2), wird der Festelektrolytseparator in diesem Modellierungsansatz mit einem ohmschen Widerstand beschrieben, d.h. man nimmt an, dass sich der Spannungsabfall über dem Festelektrolyten sofort einstellt. Dadurch lässt sich die Modellkomplexität vereinfachen, ohne für den Zweck der Modellierung wichtige Informationen zu verlieren. Der Widerstand des Festelektrolytseparators berechnet sich daher wie folgt:

$$R_{Separator} = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{l_{Separator}}{A_{Zelle}} \quad (5.11)$$

$R_{Separator}$: Widerstand des Festelektrolytseparators [Ω]; σ_{ion} : ionische Gesamtleitfähigkeit des Festelektrolyten [$S\text{cm}^{-1}$]; $l_{Separator}$: Dicke des Festelektrolytseparators [cm]; A_{Zelle} : Zellfläche [cm^2]

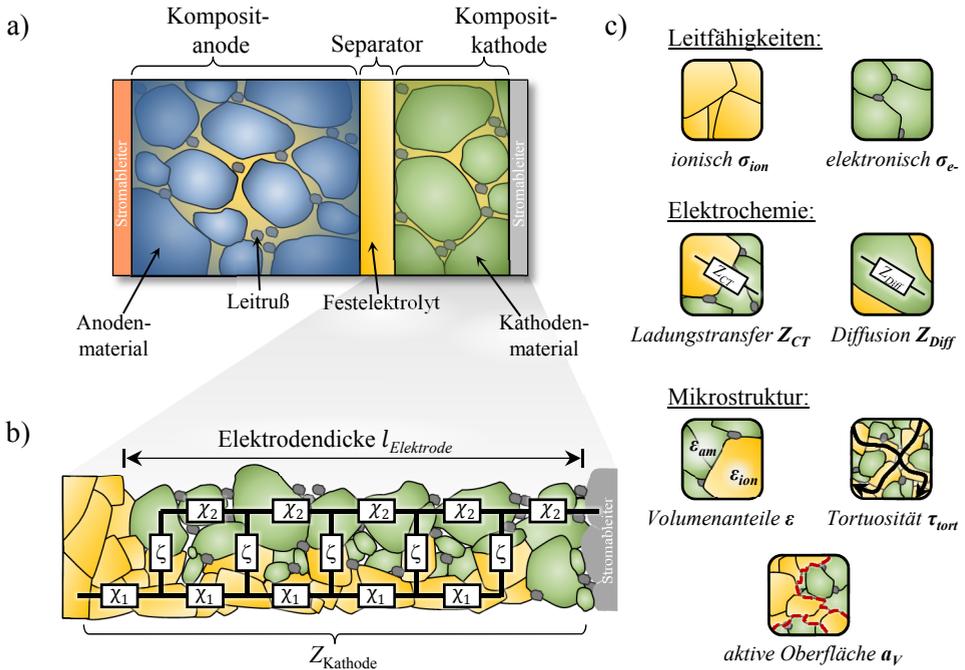


Abbildung 5.5: a) Schemazeichnung einer Komposit-Festkörperbatterie bestehend aus einer Kompositanode, einem Festelektrolytseparator und einer Kompositkathode. b) Kettenleitermodell, welches das Impedanzverhalten einer Kompositelektrode beschreibt. Hier exemplarisch für die Kompositkathode gezeigt. c) Visualisierung der Modellgrößen, welche für die physikalisch motivierte Impedanzbeschreibung einer Kompositelektrode mit Hilfe eines Kettenleiters benötigt werden. Hier exemplarisch gezeigt für den Kathodenkomposit. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra18] übernommen.

Die Gesamtleitfähigkeit σ_{ion} beinhaltet sowohl die Verluste im Korn, als auch die Verluste an den Korngrenzen in einer Festelektrolytkeramik.

Die Kompositelektroden bestehen aus Festelektrolyt, Anoden- bzw. Kathodenaktivmaterial und ggf. einer zusätzlichen elektronisch leitenden Phase, wie z.B. Leitruß (siehe Abbildung 5.5a). Die Impedanz einer Kompositelektrode wird durch ihre Materialzusammensetzung und der damit verbundenen Grenzflächeneigenschaften sowie durch die Mikrostruktureigenschaften der unterschiedlichen Materialphasen bestimmt. Die Materialeigenschaften bestimmen (i) die Ionenleitfähigkeit der Elektrolytphase, (ii) die elektronische Leitfähigkeit der Elektrodenaktivmaterialien bzw. des Leitrußes, (iii) die Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenmaterial (die auch je nach Verarbeitungstechnologie variieren kann) und (iv) die Festkörperdiffusion von Lithium innerhalb des Elektrodenaktivmaterials. Neben den Materialeigenschaften hat die Mikrostruktur einer Kompositelektrode entscheidenden Einfluss auf das Impedanzverhalten, da abhängig von den Partikelgrößen, Volumenanteilen und Tortuositäten der einzelnen Materialphasen, geometrisch

bedingt Verluste auftreten. Eine physikalisch korrekte Beschreibung dieser Zusammenhänge wird durch die Verwendung eines Kettenleitermodells (engl.: „transmission line model“ abgekürzt: TLM, siehe auch Seite 40), wie in Abbildung 5.5b gezeigt, erreicht. Eine serielle Verschaltung von Ersatzschaltbildelementen, wie bei der Modellierung der Dünnschichtbatterie, ist nicht in der Lage die Impedanz einer Kompositelektrode mit dreidimensionaler Reaktionsgrenzfläche physikalisch korrekt zu beschreiben. Mit einer seriellen Verschaltung kann der Transport von Ionen und Elektronen zur 3D-Reaktionsgrenzfläche nicht physikalisch motiviert, also abhängig von Mikrostruktur und Elektrodendicke, dargestellt werden. Mit Hilfe eines TLM's hingegen können die Widerstandsbeiträge der ionisch leitenden Phase, der elektronisch leitenden Phase, des Ladungstransfers und der Festkörperdiffusion, sowie ihre Abhängigkeit von der Kompositmikrostruktur in einem homogenisierten 1D-Modell korrekt abgebildet werden.

5.3.2. Kettenleitermodellierung von Kompositelektroden

Das Kettenleitermodell wurde erstmals 1960 von Euler und Nonnenmacher [Eul60] vorgestellt, um die Impedanz poröser Elektroden mit einem homogenisierten 1D-Modell zu beschreiben. Die Kettenleiterimpedanz (Z_{TLM}) kann nach Bisquert et al. [Bis99] mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$Z_{TLM}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(l_{Elektrode} + \frac{2 \cdot \kappa}{\sinh\left(\frac{l_{Elektrode}}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{l_{Elektrode}}{\kappa}\right) \quad (5.12)$$

$$\kappa = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.13)$$

χ_1 : ionischer Widerstand [Ωm^{-1}]; χ_2 : elektronischer Widerstand [Ωm^{-1}]; Z : Impedanz [Ω];
 $l_{Elektrode}$: Elektrodendicke [m]; κ : Eindringtiefe [m]; ζ : Grenzflächenimpedanz [Ωm]

Dieses homogenisierte 1D-Modell beschreibt die Impedanz einer Kompositelektrode unter Verwendung homogenisierter Größen der ionisch leitenden Phase (χ_1), der elektronisch leitenden Phase (χ_2), dem Ladungstransfer und der Festkörperdiffusion (ζ), abhängig von der Elektrodenlänge ($l_{Elektrode}$). Dadurch erhält man eine eindimensionale Impedanzbeschreibung einer komplexen Mikrostruktur, welche mit der Elektrodendicke skaliert.

Elektronischer und ionischer Pfad χ_1 beschreibt dabei die infinitesimalen Teilstücke des ionischen Pfads in der Festelektrolytmatrix und χ_2 die des elektronisch leitenden Pfads im Aktivmaterial/Leitrußgemisch der Kompositelektroden (siehe Gleichung 5.14). Beide Größen sind abhängig von der Zellfläche (A_{Zelle}) und der effektiven Leitfähigkeit der einzelnen Phasen ($\sigma_{e-ion\ eff}$), wie in Gleichung 5.15 gezeigt.

$$\chi_1 = \frac{1}{A_{Zelle} \cdot \sigma_{ion\ eff}} \quad \chi_2 = \frac{1}{A_{Zelle} \cdot \sigma_{e-\ eff}} \quad (5.14)$$

$$\sigma_{ion\ eff} = \sigma_{ion} \cdot \frac{\varepsilon_{ion}}{\tau_{tort\ ion}} \quad \sigma_{e-\ eff} = \sigma_{e-} \cdot \frac{\varepsilon_{e-}}{\tau_{tort\ e-}} \quad (5.15)$$

A_{Zelle} : Zellfläche [m^2]; $\sigma_{ion\ eff}$: effektive ion. Leitfähigkeit [Sm^{-1}]; $\sigma_{e-\ eff}$: effektive el. Leitfähigkeit [Sm^{-1}]; σ_{ion} : materialspez. ion. Leitfähigkeit [Sm^{-1}]; σ_{e-} : materialspez. el. Leitfähigkeit [Sm^{-1}]; ε_{ion} und ε_{e-} : Volumenanteil der ion. bzw. el. leitenden Phase; $\tau_{tort\ ion}$ und $\tau_{tort\ e-}$: Tortuosität der ion. bzw. el. leitenden Phase

Die effektive Leitfähigkeit der ionisch bzw. elektronisch leitenden Materialphase, die den Widerstand pro infinitesimaler Längeneinheit bestimmt (siehe Gleichung 5.14), wird dabei aus der materialspezifischen Leitfähigkeit ($\sigma_{e-/ion}$), gewichtet mit den Mikrostrukturparametern Volumenanteil ($\varepsilon_{e-/ion}$) und Tortuosität ($\tau_{tort\ e-/ion}$), berechnet (siehe Gleichung 5.15). Diese Gewichtung ermöglicht es die geometriebedingten Eigenschaften der Materialphasen eines Kompositystems in einem 1D Modell homogenisiert abzubilden. Eine umfassende, gut geschriebene Erläuterung zu Mikrostrukturparametern mehrphasiger Systeme kann in [Tja16] und [End14a] nachgelesen werden.

Tortuosität Da die experimentelle Bestimmung von Tortuositäten sehr anspruchsvoll ist und dieses Modell nicht nur bestehende Mikrostrukturen modellieren können soll, sondern Tortuositätswerte einer Kompositzusammensetzung prädiziert werden sollen, müssen Tortuositätswerte der einzelnen Phasen über eine möglichst einfache Rechnung abgeschätzt werden. Die Notwendigkeit solch einer Abschätzungsrechnung von Tortuositätswerten wurde bereits 1937 von D.A.G Bruggeman [Bru37] erkannt und mit der sogenannten Bruggeman-Beziehung zwischen Materialanteil (ε) und Tortuosität (τ_{tort}) analytisch beschrieben.

$$\tau_{tort} = \frac{1}{\varepsilon^{\alpha_B}} \quad (5.16)$$

τ_{tort} : Tortuosität; ε : volumetrischer Materialanteil ($0 \leq \varepsilon \leq 1$); α_B : Bruggemanexponent ($0 < \alpha_B < 1$)

Der Bruggemanexponent (α_B) bestimmt den Verlauf des Zusammenhangs maßgeblich und sollte so gewählt werden, dass die Bruggeman-Gleichung den realen Zusammenhang von Tortuosität und Materialanteil in den Batterieelektroden korrekt nachbildet. Um diesen Exponenten möglichst realistisch zu wählen, wurde in dieser Arbeit auf die Mikrostrukturdatenbank des *Instituts für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik* zurückgegriffen, welche die Daten sämtlicher am Institut mittels FIB/REM⁶ und Röntgen-Tomographieverfahren

⁶ FIB: engl. Abkürzung für „focused ion beam“, REM: Rasterelektronenmikroskop

rekonstruierter Batterieelektroden kommerzieller Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen Batterien beinhaltet (siehe Abbildung 5.6a, schwarze Kreise). Die Mikrostrukturparameter dieser Datenbank sind nach dem Verfahren der Dissertation Ender [End11] [End12] [End14a] [End14b] bestimmt und ermöglichen nun den Bruggemanexponenten (α_B) empirisch festzulegen. Eine Anpassung von Gleichung 5.16 an die in Abbildung 5.6a gezeigten Mikrostrukturparameter zeigt, dass die beste Übereinstimmung von Messdaten und Funktion mit einem Bruggemanexponenten von $\alpha_B = 0,9$ erzielt wird (siehe rote Linie in Abbildung 5.6a), was durch Literaturdaten bestätigt werden kann [Gel17]. Mit Hilfe der so bestimmten Beziehung ist es nun möglich aus den Volumenanteilen der unterschiedlichen Materialphasen und deren spezifischen Leitfähigkeiten die effektiven Leitfähigkeiten der einzelnen Materialphasen und damit die Parameter χ_1 und χ_2 des Kettenleitermodells zu bestimmen.

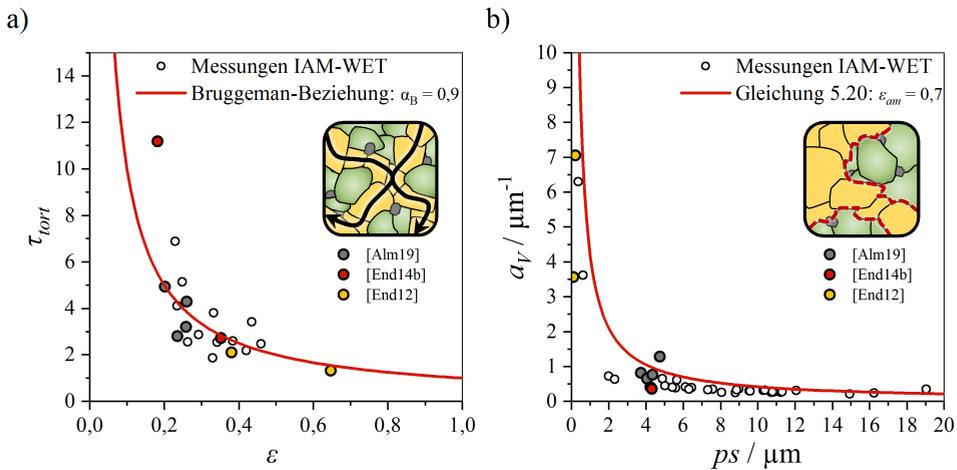


Abbildung 5.6: a) Zusammenhang von Tortuosität und Materialanteil in einem heterogenen Kompositen. Die schwarzen Kreise markieren Messpunkte der Elektrolytphase kommerzieller Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien, welche am IAM-WET ermittelt wurden. Die rote Linie zeigt den analytisch berechneten Zusammenhang von Materialanteil und Tortuosität nach Gleichung 5.16 (Bruggeman) mit dem Exponenten $\alpha_B = 0,9$. b) Zusammenhang von aktiver Oberfläche pro Volumenelement zur Partikelgröße des Elektrodenaktivmaterials. Die rote Linie zeigt den analytisch berechneten Zusammenhang der beiden Größen für $\varepsilon_{am} = 0,7$. Die schwarzen Kreise stellen eine Zusammenstellung sämtlicher Mikrostrukturrekonstruktionen an Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien dar, die nach dem Vorgehen aus der Arbeit Ender [End14a] mittels FIB/REM und μ CT Tomographieverfahren ermittelt wurden. Die eingefärbten Messpunkte sind den IAM-WET Veröffentlichungen [End12] (gelb), [End14b] (rot) und [Alm19] (grau) entnommen

Elektrochemie Die ionisch leitende Festelektrolytphase und die Elektrodenaktivmaterialphase sind mit dem Element ζ miteinander verknüpft, welches sowohl den Ladungstransfer an der Festelektrolyt-/Elektrodenmaterial-Grenzfläche (Z_{CT}), als auch die Festkörperdiffusion von Lithium im Elektrodenaktivmaterial (Z_{Diff}) beschreibt (siehe Gleichung 5.17).

$$\zeta = (Z_{CT} + Z_{Diff}) \cdot l_{Elektrode} \quad (5.17)$$

ζ : Impedanzausdruck der Elektrochemie [Ωm]; Z_{CT} : Ladungstransferimpedanz der Festelektrolyt/Elektrodenmaterial-Grenzfläche [Ω]; Z_{Diff} : Diffusionsimpedanz von Lithium im Elektrodenaktivmaterial [Ω]; $l_{Elektrode}$: Elektrodendicke [m]

ζ skaliert mit der aktiven Grenzfläche zwischen Festelektrolytphase und Aktivmaterialphase (siehe Gleichung 5.18 und 5.20), da diese Grenzfläche den Ladungsträgerumsatz der elektrochemischen Reaktionen in einer Batterie bestimmt. Die Modellierung der Impedanz des Ladungstransfers und der Festkörperdiffusion wird im Folgenden detailliert eingeführt.

Ladungstransfer Der Ladungstransferverlust in den Kompositelektroden wird analog zur Modellierung der Dünnschichtbatterie (siehe Kapitel 5.2) mit einem R||C-Glied modelliert, welches mit dem spezifischen Ladungstransferwiderstand (ρ_{CT} : unabhängig von der Elektrodengeometrie), der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Aktivmaterial ($A_{Grenzfläche}$) in der Kompositelektrode und der Relaxationszeitkonstante der Ladungstransferreaktion (τ_{CT}) berechnet werden kann, wie in Gleichung 5.18 gezeigt.

$$Z_{CT}(\omega) = \frac{\rho_{CT}}{A_{Grenzfläche}} \cdot \frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_{CT}} = \frac{\rho_{CT}}{V_{Elektrode} \cdot a_V} \cdot \frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_{CT}} \quad (5.18)$$

$Z_{CT}(\omega)$: Ladungstransferimpedanz [Ω]; ρ_{CT} : spez. Ladungstransferwiderstand [Ωm^2]; $A_{Grenzfläche}$: 3D Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenaktivmaterial im Komposit [m^2]; $V_{Elektrode}$: Volumen der Kompositelektrode [m^3]; a_V : Grenzfläche Festelektrolyt/Aktivmaterial pro Volumeneinheit [m^{-1}]; ω : Kreisfrequenz [s^{-1}]; τ_{CT} : Relaxationszeit der Ladungstransferreaktion [s]

Der spezifische Ladungstransferwiderstand (ρ_{CT}) und die Relaxationszeitkonstante (τ_{CT}) können mit der in Kapitel 4.1 (Prozessidentifikation) beschriebenen Methode bestimmt werden bzw. der Literatur entnommen werden (vgl. Abbildung 4.16). Da die Ladungstransferimpedanz (Z_{CT}) jedoch sehr stark durch die Reaktionsfläche, an welcher der Ladungstransfer stattfindet, bestimmt wird (siehe Gleichung 5.18), muss eine Beschreibung gefunden werden, welche den abstrakten Begriff der aktiven Grenzfläche ($A_{Grenzfläche}$) möglichst realitätsnah und einfach beschreibt.

Aktive Reaktionsfläche Dazu wird die volumenspezifische Grenzfläche (a_V) eingeführt, welche die volumennormierte Reaktionsgrenzfläche zwischen Elektrodenaktivmaterial und Festelektrolyt in der Kompositelektrode beschreibt. Der Parameter a_V wird typischerweise für die Beschreibung mehrphasiger Kompositwerkstoffe verwendet [End11] [Joo11], da er die Berechnung der aktiven Grenzfläche im Elektrodenkomposit, unabhängig von der Elektrodengeometrie (Fläche und Dicke), ermöglicht und somit eine homogenisierte Betrachtung der dreidimensional vernetzten Kompositelektrode zulässt. Multipliziert man diesen

mikrostrukturspezifischen Wert (a_V) mit dem Elektrodenvolumen ($V_{Elektrode}$), so erhält man die aktive Grenzfläche, an welcher die elektrochemische Reaktion im Kompositen stattfindet. Die volumenspezifische Grenzfläche, für die Annahme von sphärischen Partikeln, wird dazu wie folgt beschrieben:

$$a_V = \frac{A_{Grenzfläche}}{V_{Elektrode}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{ps_{am}}{2}\right)^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{ps_{am}}{2}\right)^3 \cdot \epsilon_{am}^{-1}} = \frac{6 \cdot \epsilon_{am}}{ps_{am}} \quad (5.19)$$

a_V : volumenspezifische Grenzfläche [m^{-1}]; $A_{Grenzfläche}$: Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Festelektrolyt [m^2]; $V_{Elektrode}$: Elektrodenvolumen [m^3]; ps_{am} : Partikelgröße Aktivmaterial [m]; ϵ_{am} : Volumenanteil Aktivmaterial in der Kompositelektrode

Der Zusammenhang aus Gleichung 5.19 erlaubt nun die Berechnung der aktiven Reaktionsgrenzfläche in der Kompositelektrode abhängig von der Partikelgröße des Elektrodenaktivmaterials (ps_{am}) und des Volumenanteils des Aktivmaterials in der Kompositelektrode (ϵ_{am}). Dieser Zusammenhang beruht auf der Vorstellung, dass sphärische Aktivmaterialpartikel der Partikelgröße (ps_{am}), welche mit dem Volumenanteil (ϵ_{am}) in einer Kompositelektrode verteilt sind, ideal mit der Festelektrolytphase umgeben sind. Berechnet man so den Zusammenhang von Partikelgröße und aktiver Grenzfläche einer Kompositelektrode, so erhält man den Verlauf der roten Linie in Abbildung 5.6b (Volumenanteil ϵ_{am} : 0,7). Ein Vergleich des berechneten Zusammenhangs mit Mikrostrukturdaten, welche am *Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik* an kommerziellen Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyten bestimmt wurden⁷, zeigt, dass die in dieser Arbeit verwendete Gleichung 5.19 die Mikrostruktureigenschaften realer Mikrostrukturen sehr gut nachbilden kann (vgl. Abbildung 5.6b rote Linie und schwarze Kreise). Die analytische Beschreibung des Zusammenhangs von Reaktionsgrenzfläche im Elektrodenkompositen und Aktivmaterialpartikelgröße bzw. -volumenanteil, ermöglicht nun den Einfluss der Elektrodenmikrostruktur auf die Leistungsfähigkeit von Komposit-Festkörperbatterien gezielt berechnen zu können. Zusätzlich ist bei der Berechnung des Ladungstransferwiderstandes zu beachten, dass dieser sehr stark vom Ladezustand (*SoC*) der Festkörperbatterie abhängt, da abhängig vom Lithiierungsgrad des Elektrodenmaterials die Ein-/Ausbaureaktion von Lithium-Ionen an der Festelektrolyt/Aktivmaterial-Grenzfläche begünstigt bzw. stark behindert wird (siehe z.B. [Han13] [Gan18b]). Die Abhängigkeit der Ladungstransferimpedanz vom Ladezustand wird daher, analog zur Modellierung der Dünnschichtbatterie, mit Hilfe von Gleichung 4.5 berücksichtigt.

Lithium-Diffusion Neben der Ladungstransferimpedanz (Z_{CT}), bestimmt die Impedanz der Festkörperdiffusion von Lithium im Elektrodenaktivmaterial (Z_{Diff}) den Impedanz-

⁷ Der Volumenanteil des Aktivmaterials kommerzieller Lithium-Ionen Batterien liegt in der Regel bei etwa 70% [End14a], weswegen $\epsilon_{am} = 0,7$ in der Berechnung der Kennlinie Abbildung 5.6b verwendet wurde.

ausdruck der Elektrochemie (ζ) entscheidend (siehe Gleichung 5.17). Daher soll nun die Berechnung der Lithium-Diffusionsimpedanz detailliert eingeführt werden. Die Festkörper-Diffusionsimpedanz (Z_{Diff}) von Lithium im Elektrodenaktivmaterial beschreibt Verluste, welche durch einen Lithium-Konzentrationsgradient im Aktivmaterial verursacht werden (im Zeitbereich beschrieben mit den Gesetzen der Fickschen Diffusion). Ein Impedanzausdruck, der dieses Verhalten physikalisch korrekt abbildet, ist ein Finite Space Warburg Element (siehe 2.3.5 „FSW-Element“), wie in [Sch17a] anschaulich hergeleitet. Um dem Diffusionsverhalten von Lithium-Ionen Interkalationsmaterialien gerecht zu werden, wird in dieser Arbeit die Lithium-Festkörperdiffusion mit Hilfe eines Finite Space Warburg Elements für zylindrische Diffusion modelliert (2D-Diffusionswege). Dieser Impedanzausdruck kann nach [Sch17a] und [Jac95] mit Gleichung 5.20 bestimmt werden.

$$Z_{Diff}(\omega) = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{L_{Diff}}{D_{Diff}} \cdot \frac{I_0(\lambda)}{\lambda \cdot I_1(\lambda)} \cdot \frac{1}{V_{Elektrode} \cdot a_V} \quad (5.20)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{j \cdot \omega \cdot L_{Diff}^2}{D_{Diff}}} \quad (5.21)$$

Z_{Diff} : Lithium Festkörperdiffusionsimpedanz [Ω]; L_{Diff} : Diffusionslänge [m]; C_0 : vol. normierte differentielle Kapazität [$As \ V^{-1} \ m^{-3}$]; D_{Diff} : Diffusionskoeffizient [$m^2 \ s^{-1}$]; $I_n(x)$: modifizierte Bessel-Funktion erster Art n-ter Ordnung; $V_{Elektrode}$: Elektrodenvolumen [m^3]; a_V : volumenspezifische Grenzfläche [m^{-1}]; ω : Kreisfrequenz [s^{-1}]

Für die Berechnung dieser Impedanz müssen (i) materialspezifische Parameter, wie differentielle Kapazität (C_0) und Diffusionskoeffizient (D_{Diff}) und (ii) Mikrostruktureigenschaften des Elektrodenmaterials, wie Diffusionslänge (L_{Diff}), Elektrodenvolumen ($V_{Elektrode}$) und volumenspezifische Grenzfläche (a_V) bekannt sein. Die Mikrostruktureigenschaften können mit Gleichung 5.19 bzw. die Diffusionslänge mit der halben Partikelgröße (ps_{am}) abgeschätzt werden. Die materialspezifischen Eigenschaften müssen über Messungen, wie z.B. in Kapitel 4.4, oder mit Hilfe von Literaturdaten (siehe Abbildung 4.18) bestimmt werden. Die volumennormierte differentielle Kapazität kann entweder über die Ruhespannungskennlinie (siehe Gleichung 5.22) bestimmt werden oder nach Schönleber et al. [Sch17a] mit Gleichung 5.23 abgeschätzt werden.

Basierend auf der so bestimmten Impedanz einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden, kann nun, wie in Kapitel 5.1 („Allgemeiner Modellierungsansatz“) bereits beschrieben, die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik berechnet werden. Bevor jedoch die Leistungsfähigkeit einer Festkörperbatterie berechnet werden kann, muss das Modell zunächst parametrisiert werden, was im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben wird.

$$C_0 = \frac{dQ}{dU_{OCV}} \cdot \frac{1}{V_{am}} \quad (5.22)$$

$$C_0 = \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{c_{Li,max} \cdot SoC} + \frac{1}{c_{Li,max} \cdot (1 - SoC)} \right)^{-1} \quad (5.23)$$

C_0 : vol. normierte differentielle Kapazität [$As \ V^{-1} \ m^{-3}$]; $\frac{dQ}{dU_{ocv}}$: inverse Steigung der Ruhespannungskennlinie eines Elektrodenmaterials [$As \ V^{-1}$]; V_{am} : Volumen des Elektrodenaktivmaterials [m^3]; F : Faradaykonstante [$As \ mol^{-1}$]; R : universelle Gaskonstante [$kg \ m^2 \ s^{-2} \ mol^{-1} \ K^{-1}$]; $c_{Li,max}$: maximale Lithiumkonzentration im Elektrodenmaterial [$mol \ m^{-3}$]; SoC : Ladezustand

5.3.3. Modellparametrierung

Das in Kapitel 5.3.1 vorgestellte homogenisierte 1D-Impedanzmodell soll nun parametrierung werden, um anschließend eine Validierung der Simulationsergebnisse durchführen zu können. Die Modellparameter sind in Tabelle 5.1, kategorisiert nach Geometrie-, Mikrostruktur- und Elektrochemieparametern, aufgelistet sind. Da Festkörperbatterien mit Kompositelektroden heute noch Gegenstand aktueller Forschung und nicht kommerziell verfügbar sind, muss die Parametrierung des Festkörperbatteriemodells mit Hilfe von Literaturdaten erfolgen und kann nicht mit Hilfe eigener Messdaten geschehen. Glücklicherweise konnten fast sämtliche Modellparameter einer sehr detaillierten Veröffentlichung von Y. Kato und R. Kanno et al. [Kat16] entnommen werden⁸, die eine Festkörperbatterie, bestehend aus einer $Li_4Ti_5O_{12}$ - $Li_{10}GeP_2S_{12}$ -Kompositanode, einem $Li_{10}GeP_2S_{12}$ Festelektrolytseparator und einer Kompositkathode mit $LiNbO_3$ -beschichtetem $LiCoO_2$ und $Li_{10}GeP_2S_{12}$, sehr detailliert charakterisiert haben.

Die für die Impedanzberechnung erforderlichen geometrischen Parameter sind die Zellfläche (A_{Zelle}), die Dicke des separierenden Festelektrolyten ($l_{Separator}$) und die Kompositelektroden-dicken (l_{Anode} und $l_{Kathode}$). Sämtliche geometrische Parameter sind aus der Veröffentlichung von Kato und Kanno et al. [Kat16] übernommen.

Die Mikrostrukturparameter der Kompositelektroden können aus REM-Aufnahmen (siehe Abbildung A.3) und Masseprozenten der einzelnen Komponenten, welche in [Kat16] angegeben sind abgeschätzt werden. Der Anteil der elektronisch leitenden Phase in den Kompositelektroden (ϵ_{e-}) setzt sich aus den Anteilen des Leitrußes (ϵ_{cb}) und dem Anteil des Aktivmaterials (ϵ_{am}) zusammen, da beide Komponenten zur elektronischen Leitfähigkeit in den Kompositelektroden beitragen. Die Tortuositäten der ionisch leitenden Phase ($\tau_{ort \ ion}$) und der elektronisch leitenden Phase ($\tau_{ort \ e-}$) werden mit Hilfe von Gleichung 5.16 und den Volumenanteilen ϵ_{ion} und ϵ_{e-} berechnet. Die Partikelgrößen der Aktivmaterialien ($ps_{am,Anode}$ und $ps_{am,Kathode}$) werden aus REM-Aufnahmen der Veröffentlichung [Kat16] abgeschätzt (siehe Abbildung A.3).

⁸ Die Forschergruppe um Y. Kato und R. Kanno ist eine weltweit führende Gruppe auf dem Gebiet der Festkörperbatterieforschung. Es handelt sich dabei um eine Kollaboration von Toyota und dem Lehrstuhl von Herrn Prof. Kanno am *Tokyo Institute of Technology*.

Tabelle 5.1: Modellparameter einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{LiCoO}_2$ (LiNbO_3 Beschichtung)- $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Zelle wie in [Kat16] veröffentlicht (Setup I).

	Parameter	Wert		
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm ²	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{\text{Separator}}$	240 μm	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	103 μm	
		l_{Kathode}	28 μm	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{\text{ion,Anode}}$	0,65	
		$\epsilon_{\text{am,Anode}}$	0,26	
		$\epsilon_{\text{cb,Anode}}$	0,09	
		$\epsilon_{\text{ion,Kathode}}$	0,49	
		$\epsilon_{\text{am,Kathode}}$	0,41	
		$\epsilon_{\text{cb,Kathode}}$	0,10	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{\text{Iort ion,Anode}}$	1,5	
		$\tau_{\text{Iort e-,Anode}}$	2,6	
		$\tau_{\text{Iort ion,Kathode}}$	1,9	
		$\tau_{\text{Iort e-,Kathode}}$	1,8	
	<i>Partikelgröße</i>	$p_{\text{Sam,Anode}}$	3,5 μm	
		$p_{\text{Sam,Kathode}}$	3,7 μm	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	$\sigma_{\text{e-}}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
<i>spez.</i>		$\rho_{\text{CT,Anode}}$	80 Ωcm ²	
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{\text{CT,Kathode}}$	40 Ωcm ²	
<i>Ladungstransfer-</i>		$\tau_{\text{CT,Anode}}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ s	
<i>Relaxationszeit</i>		$\tau_{\text{CT,Kathode}}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ s	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{\text{Diff,Anode}}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$ m ² s ⁻¹	
		$D_{\text{Diff,Kathode}}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$ m ² s ⁻¹	
<i>differenzielle Kapazität</i>		C_0	siehe Abbildung 5.7b	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{\text{spez. Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}$	172 mAh g ⁻¹	
	$c_{\text{spez. LiCoO}_2}$	127 mAh g ⁻¹		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	88 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C	

Die ionische Leitfähigkeit (σ_{ion}) des $Li_{10}GeP_2S_{12}$ -Festelektrolyten wird der Veröffentlichung [Kat16] entnommen und die elektronische Leitfähigkeit (σ_{e-}) der Kompositelektroden wird mit Hilfe von Ergebnissen aus Ender et al. [End13] und EIS Messdaten aus [Kat16] abgeschätzt. Die Ladungstransferwiderstände ($R_{CT,Anode}$ und $R_{CT,Kathode}$) an den Aktivmaterial- / Festelektrolytgrenzflächen können den Ergänzungen der Veröffentlichung [Kat16] entnommen werden. Mit Hilfe der Komposit-Mikrostrukturparameter und den Gleichungen 5.19 und 5.18 können dann die spezifischen Ladungstransferwiderstände $\rho_{CT,Anode}$ und $\rho_{CT,Kathode}$ berechnet werden. Die Abhängigkeit der spezifischen Ladungstransferwiderstände vom Ladezustand der Batterie ist in Abbildung 5.7a gezeigt. Da $Li_4Ti_5O_{12}$ ein Phasenumwandlungsmaterial ist, wird $\rho_{CT,Anode}$ über den gesamten SoC-Bereich als Konstante angenommen.

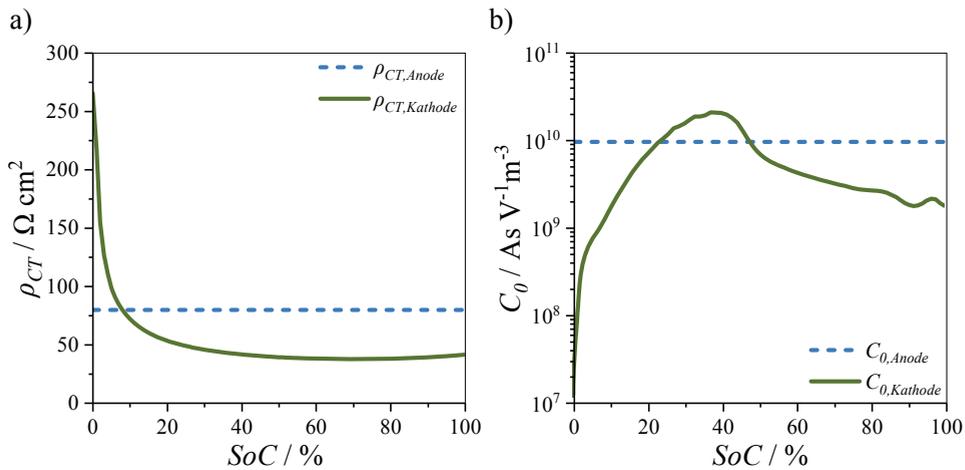


Abbildung 5.7: a) Ladezustandsabhängigkeit des spezifischen Ladungstransferwiderstands ρ_{CT} . Die grüne Linie zeigt den spezifischen Ladungstransferwiderstand an der $LiCoO_2/Li_{10}GeP_2S_{12}$ -Grenzfläche und die blau gestrichelte Linie an der $Li_4Ti_5O_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}$ -Grenzfläche. b) Ladezustandsabhängigkeit der volumennormierten differentiellen Kapazität C_0 des $LiCoO_2$ -Aktivmaterials (grüne Linie) und des $Li_4Ti_5O_{12}$ -Elektrodenmaterials (blaue Striche). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra18] übernommen.

Der $LiCoO_2$ Ladungstransferwiderstand hingegen ist, wie in Kapitel 4.3 gezeigt, stark abhängig vom Ladezustand der Festkörperbatterie. Diese Annahmen der SoC-Abhängigkeit sind in guter Übereinstimmung mit Erkenntnissen aus [Han13] gerechtfertigt. Die Relaxationszeiten der anoden- und kathodenseitigen Ladungstransferreaktionen ($\tau_{CT,Anode}$ und $\tau_{CT,Kathode}$) können ebenfalls den Ergänzungen der Veröffentlichung [Kat16] entnommen werden. Da zu den Diffusionskoeffizienten der Elektrodenmaterialien keine Angaben in [Kat16] zu finden sind, wird der Diffusionskoeffizient des $Li_4Ti_5O_{12}$ -Elektrodenmaterials der Literatur entnommen [Tak11] und der Diffusionskoeffizient des $LiCoO_2$ -Aktivmaterials mit Hilfe der in Kapitel 4.4 messtechnisch bestimmten Diffusionskoeffizienten von $LiCoO_2$ -Dünnschichtbatterien

parametriert. Die volumennormierte Differentielle Kapazität (C_0) des $LiCoO_2$ Kathodenmaterials wird mit Hilfe von Gleichung 5.22 unter Verwendung der Ruhespannungskennlinie einer Dünnschichtbatterie, wie z.B. in Abbildung 3.5 gezeigt, berechnet (siehe Abbildung 5.7b). Da das Potential der $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode über den gesamten genutzten SoC-Bereich als konstant angenommen werden kann (siehe [Han13]), wird die volumennormierte differentielle Kapazität des $Li_4Ti_5O_{12}$ Aktivmaterials als SoC-unabhängig angenommen. Der Konstantwert wird mit Hilfe von Gleichung 5.23 für SoC 50% und $c_{Li,max} = 10268 \text{ mol m}^{-3}$ abgeschätzt (siehe Abbildung 5.7b). Die spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien kann aus der Veröffentlichung [Kat16] bzw. den in der Veröffentlichung genannten Hersteller-Datenblättern entnommen werden.

Alle Simulationen gelten für $T_{Zelle} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Frequenzbereich von $f_{min} = 1 \text{ Hz}$ bis $f_{max} = 1 \text{ MHz}$ und die Zellmasse wird aus Daten der Veröffentlichung [Kat16] bestimmt. Dieser Zelltyp wird im Folgenden als Setup I bezeichnet.

Nachdem alle Modellgleichungen und alle, für eine erfolgreiche Parametrisierung erforderlichen Modellgrößen, vorgestellt wurden, kann nun mit Hilfe des Modells für Festkörperbatterien mit Kompositelektroden die Berechnung (i) der Batterieimpedanz, (ii) Entladekurven und (iii) der Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik eines beliebigen Festkörperbatteriedesigns bei einer Betriebstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Bevor jedoch mit Hilfe des Modells die vielversprechendsten Materialkombinationen und Batteriedesigns prädiiziert werden, ist es zwingend erforderlich, zunächst auch den Modellierungsansatz für Festkörperbatterien mit Kompositelektroden zu validieren. Dies wird mit Hilfe der $LiCoO_2/Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_4Ti_5O_{12}$ -Zelle aus der Veröffentlichung [Kat16], welche im vorherigen Abschnitt eingeführt wurde, durchgeführt. Herr Prof. R. Kanno (*Tokyo Institute of Technology*) ist der Entdecker des hochleitfähigen LGPS-Festelektrolyten [Kam11], den er in Kooperation mit Herrn Y. Kato (Toyota) verwendet um die aktuell weltweit leistungsfähigsten Festkörperbatterien herzustellen. Da in dieser Veröffentlichung sämtliche Parameter, welche das Modell benötigt und zusätzlich Messdaten der Zellimpedanz, Entladekennlinien und die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik der Zelle, vorhanden sind, eignet sich die Veröffentlichung von Kato und Kanno et al. [Kat16] hervorragend für eine detaillierte Validierung des Modells. Durch den Vergleich von Simulationsergebnissen und Messdaten aus [Kat16] werden im Folgenden die Vorteile und Grenzen des homogenisierten 1D-Modells vorgestellt und ausführlich diskutiert.

5.3.4. Modellierung der Impedanz

Nach sorgfältiger Modellparametrierung soll nun das Impedanzverhalten einer voll geladenen $LiCoO_2-Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_4Ti_5O_{12}-Li_{10}GeP_2S_{12}$ -Zelle, wie in Abbildung 5.8a gezeigt, berechnet werden. Typischerweise wird die Impedanz einer Batteriezelle in einem Nyquist-Diagramm dargestellt und kann in drei Abschnitte eingeteilt werden: (i) Der Schnittpunkt mit der Realachse bei hohen Frequenzen stellt den ohmschen Widerstand der

Zelle dar, (ii) der Mittelfrequenzteil (1 MHz bis 1 Hz) enthält die beiden Ladungstransferpolarisationsanteile der Aktivmaterial-/Festelektrolytgrenzflächen und (iii) der kapazitive Ast bei tiefen Frequenzen ($< 1\text{ Hz}$) stellt die Festkörperdiffusion von Lithium sowohl im $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anodenmaterial als auch im LiCoO_2 -Kathodenmaterial dar. Da der Diffusionskoeffizient von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ um drei Größenordnungen niedriger ist als der von LiCoO_2 , und beide Kompositelektroden aus Aktivmaterialpartikeln ähnlicher Größe bestehen (d.h. die Diffusionslängen in beiden Materialien sind nahezu identisch), ist der Anoden-Festkörperdiffusionsbeitrag von größerer Bedeutung. Die Ladungstransferimpedanz ist nach Gleichung 5.18 und 5.19 abhängig von der Materialkombination der Festelektrolyt-/Aktivmaterialgrenzfläche, welche den spezifischen Ladungstransferwiderstand ρ_{CT} bestimmt, und von der aktiven Reaktionsgrenzfläche in der Kompositelektrode, welche durch die Mikrostruktur des Kompositen bestimmt wird. Die Beiträge von Anode und Kathode betragen in Summe $5,1 \Omega\text{cm}^2$ (siehe Abbildung 5.8a grün und blau schraffierter Bereich). Der hochfrequente ohmsche Widerstand setzt sich aus unterschiedlichen Batterieverlusten zusammen: Mit $2,0 \Omega\text{cm}^2$ werden mehr als 50% von insgesamt $R_{ohm}=3,6 \Omega\text{cm}^2$ durch den $240 \mu\text{m}$ dicken Festelektrolytseparator verursacht. Die verbleibenden $1,6 \Omega\text{cm}^2$ stammen vom ionischen und elektronischen Ladungstransport in den Kompositelektroden (χ_1 und χ_2). Der Anodenbeitrag ist dabei dominierend (80%), da eine abgestimmte Kapazität von Anode und Kathode ein 4:1-Dickenverhältnis zwischen Anoden- und Kathodenkomposit erfordert (vgl. Tabelle 5.1).

Es ist nun interessant die Simulationsergebnisse des 1D-Festkörperbatteriemodells (siehe Abbildung 5.8a rote Kurve) mit den gemessenen Impedanzdaten der Veröffentlichung [Kat16] (siehe Abbildung 5.8a schwarze Kreise) zu vergleichen. Auf den ersten Blick scheint es eine gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsdaten für alle Impedanzbeiträge zu geben. Insbesondere der hochfrequente ohmsche Widerstand kann mit Hilfe des Modells nahezu perfekt nachgebildet werden, was bedeutet, dass nicht nur der (leicht berechenbare) Beitrag des $240 \mu\text{m}$ dicken Festelektrolytseparators korrekt simuliert werden kann, sondern auch die Leitfähigkeitsbeiträge χ_1 und χ_2 der beiden Kompositelektroden mit Hilfe des Kettenleitermodells sehr exakt bestimmt werden. Die Summe beider Ladungstransferwiderstände wird ebenfalls mit ausreichender Genauigkeit bestimmt, wie aus einem qualitativen Vergleich von gemessenen und simulierten Kurven im mittleren Frequenzbereich ersichtlich ist. Insbesondere die hohe Übereinstimmung des Kathodenladungstransfers (grün) ist in Abbildung 5.8a (Zoom In) deutlich zu erkennen. Der Anodenladungstransfer wird in den Messdaten bereits vom kapazitiven Ast der Lithium Festkörperdiffusion überlagert, weswegen die Übereinstimmung von Messung und Modell lediglich als qualitativ ausreichend bewertet werden kann. Da das 1D-Festkörperbatteriemodell ein ideales $R||C$ -Verhalten der Ladungstransferpolarisation und kein reales $R||Q_{CPE}$ -Verhalten annimmt (vgl. Gleichung 5.18), unterscheidet sich der Imaginärteil der Ladungstransferimpedanzen von Messung und Simulation. Ursache dafür sind, wie bereits in Kapitel 4.1.1 eingeführt, räumlich inhomogene Partikel-Partikel-Kontakte in realen Elektroden, die zu einer Abflachung des idealen Halbkreises eines $R||C$ -Elements führen. Daher zeigen die Impedanzmessdaten aus [Kat16] nicht zwei klar voneinander getrennte Halbkreise, sondern zwei überlappende abgeflachte Halbkreise. Zusammenfassend kann man feststellen, dass, trotz der Imaginärteilabweichung von Simulation und Messung, der mittlere

Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 1 Hz mit dem eingeführten Festkörperbatteriemodell qualitativ gut nachgestellt werden kann. Im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums (< 1 Hz) kann nur der allgemeine Trend des kapazitiven Impedanzverlaufs, der durch die Festkörperdiffusion von Lithium in Anoden- und Kathodenaktivmaterial hervorgerufen wird, dargestellt werden. Hier sind deutliche Abweichungen zwischen Messdaten und Simulation zu erkennen. Dies lässt sich damit erklären, dass die Diffusionsimpedanz mit Literaturwerten und eigenen Messungen parametrisiert werden musste, da die in [Kat16] angegebenen Impedanzdaten nur bis zu einer minimalen Frequenz von 0,1 Hz aufgezeichnet wurden, was nicht ausreicht, um eine quantitative Aussage über das Lithium-Diffusionsverhalten in den Elektrodenmaterialien zu treffen. Hier sieht man, dass eine exakte Parametrierung, wie sie bei der Dünnschichtbatterie mit Hilfe von eigenen Messdaten durchgeführt werden konnte, extrem wichtig ist, wenn man das Impedanzverhalten mit Hilfe des eingeführten Modells quantitativ exakt beschreiben möchte.

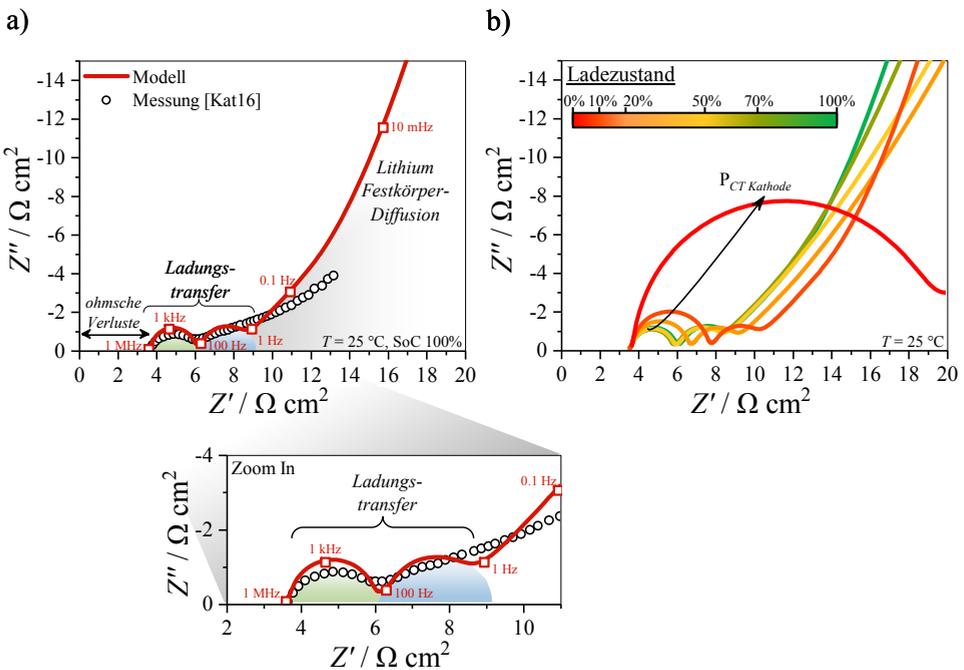


Abbildung 5.8: a) Nyquist-Diagramm der Impedanz einer $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Zelle bei SoC100% und $T_{\text{Zelle}}=25$ °C. Die schwarzen Kreise zeigen Impedanzmessdaten aus der Veröffentlichung [Kat16] und die rote Linie die mit dem homogenisierten 1D-Modell simulierte Impedanz. Der grün schraffierte Halbkreis zeigt den Polarisationsbeitrag des Ladungstransfers in der Kathode (1 MHz bis 100 Hz) und der blau schraffierte Bereich die Ladungstransferpolarisation in der Anode (100 Hz bis 1 Hz). Der grau schraffierte Bereich visualisiert den Polarisationsbeitrag der Lithium-Festkörperdiffusion in Anoden- und Kathodenaktivmaterial (< 1 Hz). b) Impedanzdaten der $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Zelle bei 25 °C für verschiedene Ladezustände, von SoC100% (grün) bis SoC0% (rot). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Bra18] übernommen.

Um zu zeigen, dass die Ladezustandsabhängigkeit der Batterieimpedanz durch das Festkörperbatteriemodell physikalisch-sinnvoll abgebildet wird, sind in Abbildung 5.8b simulierte Batterieimpedanzen von SoC100% (grün) bis SoC0% (rot) gezeigt. Die Ladungstransferimpedanz der $LiCoO_2$ -Kompositkathode steigt zwischen SoC10% und 0% stark an (siehe Pfeil Abbildung 5.8b), was das in Abbildung 5.7a (grüne Kennlinie) eingeführte Verhalten widerspiegelt, während der Beitrag der Anodenimpedanz über den gesamten SoC-Bereich konstant bleibt. Im niederfrequenten, kapazitiven Ast der Impedanz ist die Lithium-Festkörperdiffusion im $LiCoO_2$ -Aktivmaterial SoC-abhängig, was jedoch durch den dominanten Beitrag der SoC-unabhängigen Lithium-Diffusion im $Li_4Ti_5O_{12}$ überdeckt wird. Die sich ändernde Steigung des niederfrequenten Bereichs der Impedanz ist jedoch ein Hinweis darauf, dass die SoC-abhängige Festkörperdiffusion von $LiCoO_2$ im 1D-Modell korrekt berechnet wird. Der ohmsche Beitrag zur Impedanz (>1 MHz) bleibt konstant, da ionische und elektronische Leitfähigkeit nicht vom Ladezustand der Festkörperbatterie abhängen.

Die gute Übereinstimmung von simulierter Impedanz und Messwerten bis zu einer Frequenz von 1 Hz (Abbildung 5.8a) und die physikalisch motivierte SoC-Abhängigkeit (Abbildung 5.8b) werden als Bestätigung dafür angesehen, dass das homogenisierte 1D-Modell ordnungsgemäß funktioniert. Mit Hilfe des Modells ist es zwar nicht möglich die Messdaten perfekt nachzubilden, da die Modellparameter aus der Veröffentlichung [Kat16] abgeschätzt werden mussten, allerdings ist es nicht Ziel dieser Arbeit eine Impedanz perfekt nachzubilden, sondern es soll mit Hilfe einer Impedanz das Energie-/Leistungsdichte-Verhalten einer Festkörperbatterie mit Compositelektroden abgeschätzt werden, was auch mit der simulierten Impedanz möglich sein sollte. Daher dient die simulierte Impedanz nun als Grundlage für die Berechnung der SoC- und zeitabhängigen Batterieüberspannung, welche bei einer Konstantstrombelastung auftritt.

5.3.5. Modellierung der Überspannung

Das vorgestellte Impedanzmodell, das alle Impedanzbeiträge einer Festkörperbatterie im Frequenzbereich berechnen kann, wird nun mit Hilfe von Gleichung 5.1 und 5.2 in den Zeitbereich transformiert, um die zeitabhängigen Überspannungsbeiträge einer Entladekurve berechnen zu können. Diese Umwandlung kann nicht einfach über das ohmsche Gesetz erfolgen, da dabei die langsam aufklingenden Polarisationsbeiträge der Ladungstransferreaktion und der Lithium-Festkörperdiffusion nicht berücksichtigt werden würden. Das in Kapitel 5.1 eingeführte Verfahren der Transformation vom Frequenzbereich in den Zeitbereich ermöglicht es auch fraktionale Impedanzen, wie z.B. eine Warburg Impedanz oder die Impedanz eines Kettenleiters, mit Hilfe von transformierbaren R||C-Gliedern in den Zeitbereich zu überführen. Um dieses Vorgehen zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.9a die aufklingende Überspannung des Impedanzspektrums aus Abbildung 5.8a für einen Entladestrom von 1,8C gezeigt. Diese Darstellung ist zunächst nicht physikalisch sinnvoll, da eine Batterie nicht zwei Stunden mit einem Strom von 1,8C entladen werden kann, verdeutlicht allerdings das Aufklingverhalten der Überspannung einer Festkörperbatterie. Die ohmschen Verluste treten

sofort auf, gefolgt von den Ladungstransferverlusten, die aufgrund von Relaxationszeiten von weniger als 100 Millisekunden (siehe Tabelle 5.1) quasi sofort aufgeklungen sind (grau schraffierter Bereich in Abbildung 5.9a). Nachdem die „schnellen“ Überspannungsanteile aufgeklungen sind, dauert der Anstieg der Überspannung, bedingt durch die wesentlich langsameren Festkörperdiffusionsverluste im $LiCoO_2$ - und $Li_4Ti_5O_{12}$ -Aktivmaterial (grün schraffierte Fläche in Abbildung 5.9a), noch mehr als 100 Minuten an. Dies verdeutlicht die Bedeutung des implementierten Ansatzes, der berücksichtigt, dass die Überspannung stark davon abhängt, wie lange eine Batterie mit einem Entladestrom beaufschlagt wird. Der in Abbildung 5.9a gezeigte Überspannungsverlauf zeigt jedoch lediglich die Zeitbereichstransformation des Impedanzspektrums aus Abbildung 5.8a und vernachlässigt, dass sich die Batterieimpedanz, wie zuvor eingeführt, abhängig vom Ladezustand (d.h. während des Entladevorgangs) stark ändert (vgl. Abbildung 5.8b). D.h. man muss für jeden Ladezustand das zeitabhängige Überspannungsverhalten der Batterie kennen, um dadurch, abhängig von Stromstärke und Entladedauer, eine physikalisch sinnvolle Überspannungskennlinie zu erhalten, wie sie in Abbildung 5.9b für einen 1,8C Entladestrom gezeigt ist. Subtrahiert man die Überspannungskennlinie aus Abbildung 5.9b nun von der Ruhespannungskennlinie der Batterie, so kann die Entladekennlinie der Batterie berechnet werden, welche im folgenden Abschnitt detailliert diskutiert werden soll.

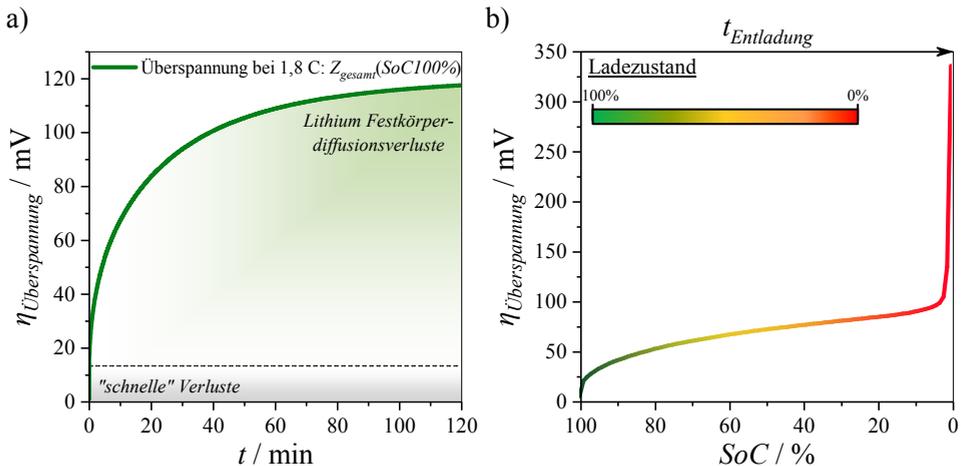


Abbildung 5.9: a) Zeitabhängige Überspannung der $LiCoO_2/Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_4Ti_5O_{12}$ -Zelle bei einem Ladezustand von 100% (grün), berechnet aus den in Abbildung 5.8a dargestellten Impedanzdaten für einen Entladestrom von 1,8C bei $T=25$ °C (rein mathematische Berechnung der Überspannung aus der Impedanz im Arbeitspunkt SoC100%). Der grau schattierte Bereich stellt den Überspannungsanteil dar, der durch ohm'sche- und Ladungstransferverluste entsteht und der grün schraffierte Bereich stellt den Überspannungsanteil dar, der durch Lithium-Festkörperdiffusion im Anoden- und Kathodenmaterial verursacht wird. b) SoC- und zeitabhängige Überspannung der $LiCoO_2/Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_4Ti_5O_{12}$ -Zelle über den kompletten SoC-Bereich für einen Entladestrom von 1,8C bei $T=25$ °C (physikalisch sinnvolle Berechnung mit Arbeitspunktnachführung). Die Grafik a) wurde in adaptierter Form aus [Bra18] übernommen.

5.3.6. Modellierung der Entladekennlinie

Nach der Berechnung der SoC-, sowie der zeit- und stromabhängigen Überspannung, ist es nun möglich mit Hilfe von Gleichung 5.3 Konstantstrom-Entladekurven für verschiedene Entladestromstärken zu bestimmen. Die Entladekennlinien in Abbildung 5.10a sind für moderate Raten von 0,1C bis hin zu exorbitant hohen Raten von 150C (dunkel- nach hellrot) berechnet. Alle Entladekurven zeigen deutlich einen ohmschen Spannungseinbruch zu Beginn der Entladung (vgl. „schnelle“ Verluste Abbildung 5.9a), gefolgt von einem SoC-abhängigen Kurvenverlauf. Der Vergleich der simulierten Kurven (blau) mit den Messwerten (rot, extrahiert aus [Kat16]) zeigt deutlich, dass das Simulationsergebnis und die Messwerte des ohmschen Spannungsabfalls zu Beginn des Entladevorgangs für alle Stromraten nahezu deckungsgleich sind (siehe Abbildung 5.10Zoom In). Um die Unterschiede zwischen Simulationsergebnissen und Messwerten besser verdeutlichen zu können, ist in Abbildung 5.10b die Differenz beider Kennlinien gezeigt. Die Auftragung der Differenz von Simulationsergebnis und Messdaten zeigt das gleiche Verhalten, wie bereits in Kapitel 5.2 in Abbildung 5.3b am Beispiel der Dünnschichtbatterie vorgestellt: (i) der ohmsche Spannungsabfall zu Beginn der Entladung kann sehr gut abgebildet werden und (ii) je größer die Stromstärke, desto früher und desto größer die Abweichung von Simulations- und Messwerten. Diese Differenz reicht von etwa 13% Abweichung der entnehmbaren Kapazität bei 7,2C bis hin zu 170% bei 150C. Dies lässt sich mit der Grundkonstruktion des Modells selbst erklären: Das Modell ist in der Lage, eine Batterie im Gleichgewichtszustand zu beschreiben, unterschätzt aber die stark nichtlinearen Verluste unter Last (insbesondere bei hohen C-Raten). Diese Verluste werden durch das Butler-Volmer-Verhalten der Ladungstransferreaktionen, die stromstärkenabhängigen Festkörperdiffusionsverluste und starke Konzentrationsgradienten in den Kompositelektroden unter Last verursacht. Die gegenläufige Wirkung der Jouleschen Wärme bei hohen C-Raten ist ebenfalls nicht im Modell enthalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das homogenisierte 1D-Modell das Entladeverhalten der $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Zelle nahe dem Gleichgewichtszustand, also für kleine Ströme, genau vorhersagen kann, die Entladespannung für mittlere Ströme ausreichend genau abgeschätzt werden kann ($< 7\text{ C}$), für hohe C-Raten ($> 45\text{ C}$) das reale Entladeverhalten der Festkörperbatterie allerdings relativ schlecht beschrieben wird. Nichtsdestotrotz ist dieser Modellierungsansatz in der Lage das prinzipielle Entladeverhalten einer Batterie korrekt abzubilden: D.h. mit steigender Stromstärke (i) steigt die Überspannung an und (ii) sinkt die entnehmbare Kapazität. Ob diese Charakteristik ausreicht aus den simulierten Entladekennlinien die qualitativ korrekte Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik der Festkörperbatterie mit Kompositelektroden, ähnlich wie bei der Modellierung der Dünnschichtbatterie, zu bestimmen, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

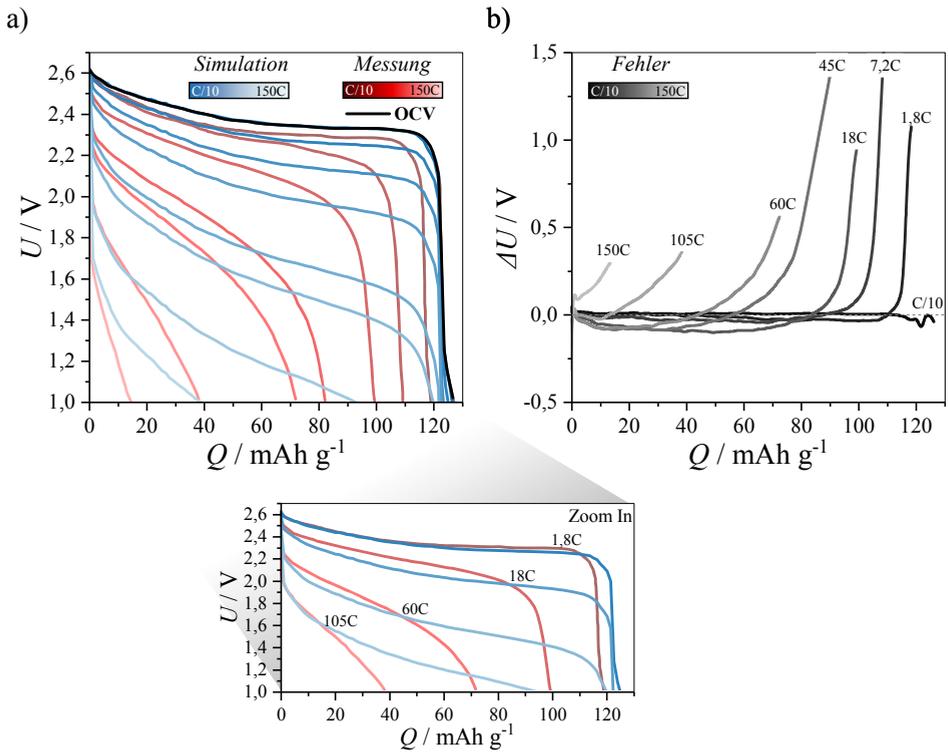


Abbildung 5.10: a) Entladecharakteristiken bei $T = 25^\circ \text{C}$ für C/10, 1,8C, 7,2C, 18C, 45C, 60C, 105C, 150C Ströme (dunkel nach hell), gemessen aus [Kat16] (rot) und simuliert (blau), aufgetragen über der entnommenen Ladungsmenge pro Masse Aktivmaterial. b) Spannungsabweichung zwischen den gemessenen und simulierten Entladecharakteristiken, berechnet aus der Subtraktion der gemessenen Entladespannung (U_{Messung}) von der simulierten Entladespannung ($U_{\text{Simulation}}$). Die Grafik a) wurde in adaptierter Form aus [Bra18] übernommen.

5.3.7. Modellierung der Energie- und Leistungsdichte

Die Entladekurven ermöglichen nun die Bestimmung der Energie- und Leistungsdichte-Charakteristik der untersuchten $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Festkörperbatterie, um damit ein Ragone-Diagramm aufzuspannen. Diese Darstellung der Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik wurde bereits von Kato und Kanno et al. [Kat16] für diesen Zellaufbau gewählt und zeigt, dass diese Laborzelle bereits sehr vielversprechende Leistungsdichte-Eigenschaften besitzt. Zunächst soll die Übereinstimmung von Mess- und Simulationsdaten in der Ragone-Diagrammdarstellung untersucht werden. In Abbildung 5.11a sind dazu die Messwerte (rot, extrahiert aus [Kat16]) und das Simulationsergebnis (blau) für Stromraten von 0,1C bis 150C gezeigt. Es ist auf den ersten Blick ersichtlich, dass das Simulationsergebnis die Messdaten sehr gut nachbilden kann. Für den $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Zellaufbau aus [Kat16] berech-

net das 1D-Modell eine maximale Energiedichte von $16,2 \text{ Wh kg}^{-1}$, die ab einer Leistungsdichte von ca. 500 W kg^{-1} deutlich abnimmt und bei Stromraten von 180C, d.h. bei 1600 W kg^{-1} , gegen Null geht. Wie bereits in Kapitel 5.2 diskutiert, kann der hier gewählte Modellierungsansatz die Energie-/Leistungsdichteigenschaften bei hohen C-Raten nur qualitativ nachbilden, da nichtlineare, stromabhängige Verluste im homogenisierten 1D-Modell nicht implementiert sind. Dennoch passt das Simulationsergebnis, mit nur sehr geringen Abweichungen, nahezu perfekt zu den Messdatenpunkten aus [Kat16], was eine valide Parametrierung des Modells unterstreicht. Um die Abweichung zwischen Messdaten und Simulationsergebnissen quantitativ diskutieren zu können, ist in Abbildung 5.11b die relative Abweichung zwischen Mess- und Simulationsdaten, abhängig von der Stromrate, gezeigt.

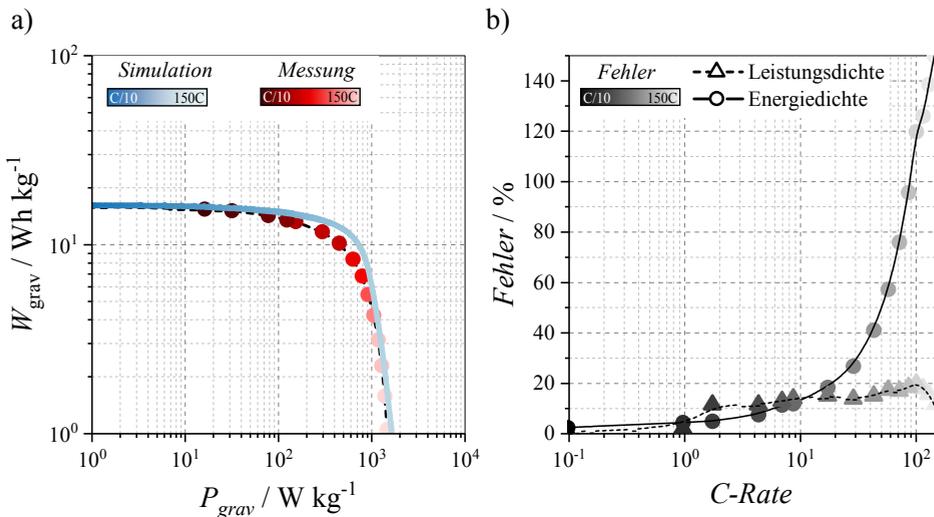


Abbildung 5.11: a) Gravimetrische Energie-/Leistungscharakteristik der $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Zelle bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, aufgetragen im Ragone-Diagramm. In blau sind die durch das Modell berechneten Werte und in rot die aus [Kat16] extrahierten Werte zu sehen. Die Energie- und Leistungsdichte wurde für C/10, 1C, 1,8C, 4,5C, 7,2C, 9C, 18C, 30C, 45C, 60C, 75C, 90C, 105C, 120C, 135C und 150C Ströme aus der Veröffentlichung [Kat16] entnommen und für 500 Stromwerte zwischen 0,1C und 200C quasi kontinuierlich mit Hilfe des Modells berechnet. b) Relative Abweichung zwischen Simulation und Messung der Energie- (Kreis) und Leistungsdichte (Dreieck) der Festkörperbatterie mit Kompositelektroden abhängig von der C-Rate.

Ähnlich wie bei der Modellierung der Dünnschichtbatterie (vgl. Abbildung 5.4) kann die Leistungsdichte mit dem hier vorgestellten Modellierungsansatz für Festkörperbatterien mit Kompositelektroden quantitativ sehr exakt nachgebildet werden (max. Fehler 19%), wohingegen die Energiedichte mit steigender Stromstärke stark überschätzt wird. Ab ca. 10C Entladestrom steigt die Abweichung der Energiedichte von 11% extrem stark bis hin zu einer Abweichung von Simulations- zu Messdaten von 150% bei einer Stromrate von 150C. Dieser Fehler klingt

zunächst sehr groß, jedoch muss bedacht werden, dass die entscheidende Kenngröße für die Bewertung der Festkörperbatterie-Technologie nicht die Energie-/Leistungsdichte bei einer bestimmten C-Rate ist, sondern der qualitative Verlauf der Energie-/Leistungsdichte abhängig von der Stromstärke und insbesondere die maximale Energie- und Leistungsdichte, welche mit dem hier vorgestellten Modellierungsansatz nahezu perfekt berechnet werden kann. Die Vorteile und Einschränkungen des hier vorgestellten Modellierungsansatzes zur Bestimmung der Energie-/Leistungsdichte einer Komposit-Festkörperbatterie, sowie die Einordnung der Leistungsfähigkeit der von Kato und Kanno et al. [Kat16] vorgeschlagenen Festkörperzelle soll nun im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

5.3.8. Diskussion

Die Validierung des hier vorgestellten eindimensionalen Festkörperbatteriemodells (1D-Schichtdickenabhängigkeit) veranschaulicht, dass das Modell die Berechnung einer physikalisch motivierten Zellimpedanz unter Berücksichtigung von (i) der Materialkombination und der Dicke der Elektrolyt- bzw. Elektroden-schichten, (ii) Mikrostruktureigenschaften wie Volumenanteile, Partikelgrößen und Grenzflächen aller Kompositelektrodenkomponenten und (iii) SoC-abhängigen Festkörperdiffusions- und Ladungstransferverlusten in den Elektroden ermöglicht. Die einfache Parametrierung des Modells (Es werden weniger als 30 Parameter benötigt) und die gute Übereinstimmung von Mess- und Simulationsdaten zeigen, dass ein elektrisches Ersatzschaltbildmodell, bestehend aus Kettenleitermodellen (Elektroden) und einem ohmschen Widerstand (Festelektrolytseparator), für eine physikalisch motivierte Impedanzmodellierung einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden geeignet ist. Die Transformation der SoC-abhängigen Impedanz in den Zeitbereich und die damit berechneten Entladekennlinien veranschaulichen, dass die hier verwendete Extrapolation vom Kleinsignalverhalten einer Festkörperbatterie (Impedanz) auf das Großsignalverhalten (Entladekennlinien) nur für kleine Ströme und bis zu mittleren Ladezuständen zulässig ist. Dadurch stimmten die berechneten Entladekennlinien nur teilweise mit den realen Messdaten überein. Dies führt dazu, dass dieser Modellierungsansatz nicht geeignet ist die entnehmbare Kapazität exakt vorherzusagen. Berechnet man allerdings die Energie- und Leistungsdichte aus den simulierten Entladekennlinien, so kann das reale (gemessene) Energie-/Leistungsdichte-Verhalten mit Hilfe des Modellierungsansatzes extrem gut nachgebildet werden. Insbesondere die Leistungsdichte kann mit Hilfe des hier vorgestellten Modells quantitativ sehr genau bestimmt werden. Das bedeutet, dass ein auf stationären Impedanzdaten beruhender Modellierungsansatz eine Abschätzung des dynamischen Verhaltens von Festkörperbatterien ermöglicht. Das Modell kann eingesetzt werden, um die zu erwartende Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik einer beliebigen Materialkombination oder eines beliebigen Festkörperzellendesigns zu präzisieren, ohne dass komplexe Stromabhängigkeiten und Nichtlinearitäten implementiert und parametrieren werden müssen. Dies ermöglicht (i) eine einfache und schnelle Abschätzung der Leistungsfähigkeit zukünftiger Festkörperbatterien und (ii) die entwicklungsbegleitende, modellgestützte Optimierung bereits heute existierender Festkörper-Laborzellen. Um die Leistungsfähigkeit der

hier simulierten Festkörperbatterie bewerten zu können, soll im Folgenden ein Vergleich der $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Festkörperbatterie aus der Veröffentlichung [Kat16] mit modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien durchgeführt werden (siehe Abbildung 5.12). Ein Vergleich der Energie- und Leistungsdichtedaten der Zelle aus [Kat16] (schwarze Kreise Abbildung 5.12) mit dem Energie-/Leistungsdichtebereich aktueller Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyt (grüne Fläche Abbildung 5.12) zeigt, dass die von Kato und Kanno et al. aufgebaute Festkörper-Laborzelle bereits sehr vielversprechende Leistungsdichte-Eigenschaften besitzt. Mit einer maximalen Leistungsdichte $>1000 \text{ W kg}^{-1}$ besitzt diese Laborzelle bereits eine über zehnmal höhere Leistungsdichte als die kommerzielle Dünnschichtbatterie, welche im vorherigen Kapitel modelliert wurde (vgl. Abbildung 5.4). Der Vergleich macht jedoch auch deutlich, dass diese Laborzelle bezüglich ihrer Energiedichte noch bei weitem nicht konkurrenzfähig zu modernen Lithium-Ionen Flüssigelektrolytbatterien ist. Die Energiedichte der simulierten Festkörperlaborzelle liegt im Bereich der Energiedichte von Dünnschichtbatterien (vgl. Abbildung 5.4). Auch ein breiter gefasster Vergleich (Literatursammlung aus einer gemeinsamen Veröffentlichung mit S. Randau et al. [Ran19]) von Energie-/Leistungsdichtekennwerten aktueller Festkörper-Laborzellen (siehe Abbildung 5.12 graue Fläche) zeigt, dass die zurzeit erforschten Festkörperbatterien noch nicht in der Lage sind mit kommerziellen Lithium-Ionen Batterien zu konkurrieren. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Energie-/Leistungsdichtekennwerte der Festkörperbatterien in Abbildung 5.12 von Laborzellen stammen, die nicht auf optimale Leistungsfähigkeit ausgelegt sind, sondern mit dem Ziel gebaut wurden, grundlegende Eigenschaften von Festkörperbatterien zu analysieren und zu verstehen. Dadurch wird z.B. der Festelektrolytseparator extrem dick ausgeführt (vgl. Tabelle 5.1), da dies im Labormaßstab einfach umsetzbar ist, ohne eine komplexe Prozesstechnik entwickeln zu müssen. Es stellt sich also nun die Frage, ob es Möglichkeiten gibt, die Leistungsfähigkeit von aktuellen Festkörperbatterien (Laborzellen) durch realistische und sinnvolle Änderungen des Batteriedesigns so zu verändern, dass zukünftige Festkörperbatterien konkurrenzfähig bzw. leistungsstärker als konventionelle Flüssigelektrolytbatterien werden können. Diese Frage soll Gegenstand des folgenden Kapitels sein, in dem mit Hilfe des eingeführten Modells, Batteriedesigns und Materialkombinationen präzisiert werden, welche die Entwicklung konkurrenzfähiger Festkörperbatterien ermöglichen sollen. Außerdem soll geklärt werden, welche Energie- und Leistungsdichtesteigerungen mit Hilfe der Festkörpertechnologie, verglichen mit konventionellen Flüssigelektrolytbatterien, möglich sein könnten.

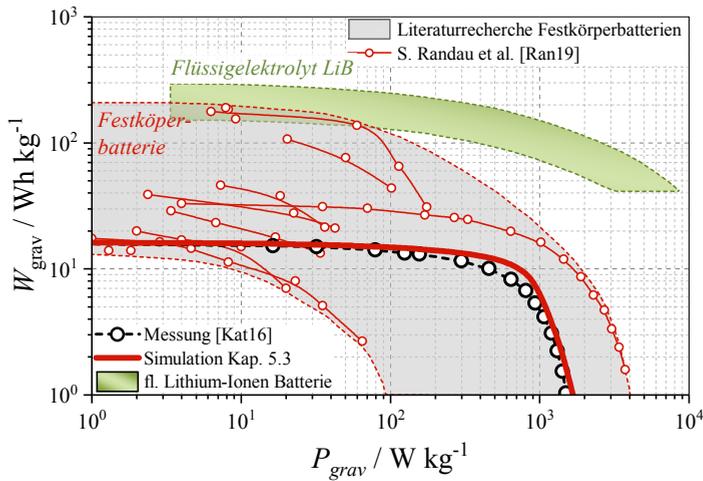


Abbildung 5.12: Gravimetrisches Ragone-Diagramm mit Messdaten einer $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Festkörperbatterie aus [Kat16] (schwarze Kreise), sowie die Simulationsergebnisse des identischen Zellaufbaus (rote Linie), welche mit dem in dieser Arbeit entwickelten Festkörperbatteriemodell berechnet wurden. Um die Leistungsfähigkeit dieser Labor-Festkörperzelle bewerten zu können, ist eine grüne Fläche eingefügt, welche die Leistungsfähigkeit moderner Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyten (LiB) widerspiegelt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]). Ein breiter gefasster Vergleich der gravimetrischen Energie- und Leistungsdichtenndaten aktueller Lithium-Ionen Festkörperbatterien ist als graue Fläche bzw. kleine rote Kreise gezeigt, die einer gemeinsamen Veröffentlichung mit S. Randau [Ran19] entnommen wurden.

6. Modellbasierte Optimierung von Festkörperbatterien

Nachdem das Modell für Festkörperbatterien mit Kompositelektroden in Kapitel 5.3 validiert wurde, bietet der physikalisch motivierte Modellierungsansatz die Möglichkeit Geometrie- ($l_{\text{Separator}}$, $l_{\text{Elektrode}}$), Mikrostruktur- (τ_{ort} , ε , ps) und Elektrochemieparameter (σ_{ion} , ρ_{CT} , D_{Diff}) gezielt zu variieren, um die Leistungsfähigkeit der in Kapitel 5.3 eingeführten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ / $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ / $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Zelle (Setup I) zu optimieren. Dazu wird zunächst das Design von Setup I durch gezielte Geometrie und Mikrostrukturänderungen von einer Laborzelle hin zu einer technisch ausgereiften Zelle optimiert (Setup IV). Auf Basis des optimierten Zeldesigns werden dann Parametervariationen durchgeführt, die aufzeigen welche Parameter die Energie- und Leistungsdichte einer Festkörperbatterie maßgeblich bestimmen und Zielwerte einzelner Batterieeigenschaften formuliert, die den Bau leistungsstarker Festkörperbatterien versprechen. Schließlich werden zwei vielversprechende Hochenergiematerialkombinationen vorgestellt, die verdeutlichen welche Energie- und Leistungsdichtesteigerungen mit Festkörperbatterien gegenüber konventionellen Batterien erzielt werden könnten.

6.1. Von der Laborzelle zur technischen Anwendung

Zunächst wird das Design der in [Kat16] eingeführten Laborzelle (Setup I), welche bereits in Kapitel 5.3 modelliert wurde, in drei Schritten (II, III, IV) hinsichtlich Separatordicke, Stromableitern und Flächenbelastung optimiert, um einen Zellaufbau zu erhalten, der sich am Batteriedesign leistungsstarker Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien orientiert (siehe Abbildung 6.1). Die detaillierten Modellparameter der einzelnen Optimierungsschritte sind im Anhang A.4 tabellarisch aufgelistet.

1. Reduzierung der Festelektrolytdicke (Setup II) Der Festelektrolytseparator erfüllt in einer Batterie „lediglich“ die Aufgabe die beiden Elektroden räumlich voneinander zu trennen, damit die Zelle nicht intern kurzgeschlossen wird und trägt nicht dazu bei Lithium aktiv zu speichern. Daher ist die schrittweise Reduzierung der Elektrolytdicke von 240 μm auf 100 μm ,

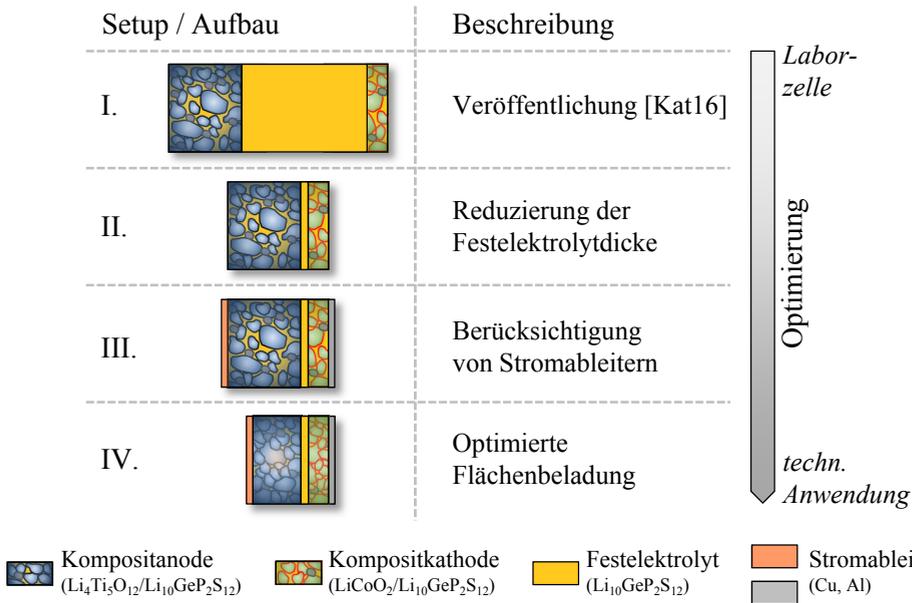


Abbildung 6.1: Schemazeichnung der modellbasierten Optimierung der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{LiCoO}_2$ (LiNbO_3 Beschichtung)- $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Zelle aus [Kat16] von der Laborzelle (Setup I) zur technischen Anwendung. Die detaillierten Modellparameter der einzelnen Optimierungsschritte sind im Anhang A.4 tabellarisch aufgelistet.

10 μm und letztlich bis hin zu 1 μm zunächst der naheliegendste Optimierungsschritt um (i) die Batteriemasse und (ii) den Innenwiderstand einer Batterie zu reduzieren, was sowohl die Energie- als auch die Leistungsdichte steigern sollte. Wie erwartet, wird durch die Reduktion der Festelektrolytdicke von 240 μm auf 10 μm sowohl eine Erhöhung der Energiedichte (Minimierung der Batteriemasse: $m_{\text{Batterie,I}} = 88 \text{ mg} \rightarrow m_{\text{Batterie,II}} = 29 \text{ mg}$) als auch der Leistungsdichte (Verringerung des Innenwiderstands: $R_{\text{Batterie,I}} = 8,6 \Omega \rightarrow R_{\text{Batterie,II}} = 6,7 \Omega$) erreicht (siehe Abbildung 6.2). Eine weitere Reduzierung der Separatordicke auf 1 μm würde jedoch nicht zu einer weiteren signifikanten Verbesserung führen (siehe Abbildung 6.2b). Dies lässt sich damit erklären, dass die Batteriemasse und der Innenwiderstand nicht weiter minimiert werden können, indem die Dicke des Separators auf 1 μm reduziert wird, da die Kompositelektroden bereits die gesamte Batteriemasse und den Innenwiderstand bestimmen. Die Variation zeigt, dass eine Schichtdickenänderung des Festelektrolytseparator von 240 μm auf 10 μm eine fünfmal höhere Leistungsdichte und eine dreimal höhere Energiedichte ermöglicht. Dies verdeutlicht, dass aus heutiger Sicht eine Zielgröße von etwa zehn Mikrometern Separatordicke notwendig erscheint, um hochleistungsfähige Festkörperbatterien mit Kom-

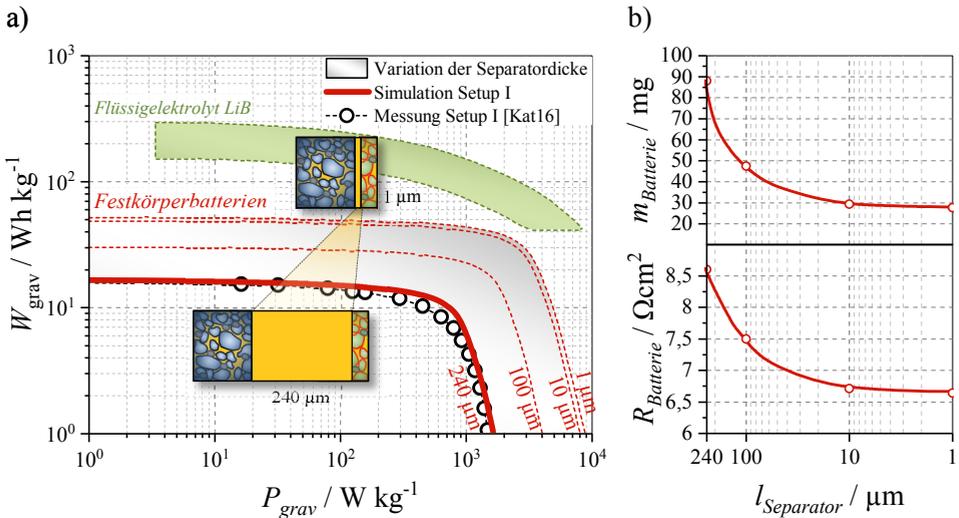


Abbildung 6.2: a) Gravimetrisches Ragone-Diagramm, das die Messdaten aus [Kat16] (schwarze Kreise, $l_{SE}=240 \mu\text{m}$), das Modellierungsergebnis dieser Zelle (Setup I, dicke rote Linie) und eine Parametervariation der Festelektrolytdicke, von $240 \mu\text{m}$ bis zu $1 \mu\text{m}$ Dicke, zeigt. Zum Vergleich ist die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik von Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien mit einer grünen Fläche angedeutet (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]). b) Abhängigkeit der Batteriemasse m_{Batterie} und des Innenwiderstands R_{Batterie} ($f = 1 \text{ Hz}$, SoC50%) von der Dicke des Festelektrolytseparators. Die Grafik a) wurde in adaptierter Form aus [Bra18] übernommen.

positelektroden zu bauen¹. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass diese Zielschichtdicke mit geeigneter Prozesstechnik realistisch herstellbar sein sollte [Liu18] [Yan18]. Daher wird für die folgenden Optimierungsschritte immer eine Separatordicke von $10 \mu\text{m}$ angenommen (siehe I \rightarrow II in Abbildung 6.3).

2. Berücksichtigung von Stromableitern (Setup III) In einem zweiten Schritt (siehe II \rightarrow III in Abbildung 6.3) werden dem Zellaufbau Stromableiter hinzugefügt, um zu berücksichtigen, dass Batterien in einer technischen Anwendung eine gute elektronische Kontaktierung benötigen, die normalerweise durch metallische Stromableiterfolien bereitgestellt wird. Die Dicke der anodenseitigen Kupferfolie und der kathodenseitigen Aluminiumfolie wird mit Hilfe von REM-Aufnahmen einer kommerziellen Lithium-Ionen Zelle abgeschätzt².

¹ Diese Zielgröße dient als Richtwert. Natürlich muss die optimale Schichtdicke des Festelektrolytseparators für jede Materialkombination individuell optimiert werden, da auf Grund von unterschiedlichen Massedichten und ionischen Leitfähigkeiten verschiedener Festelektrolytmaterialien der Zielwert um die hier ermittelte Zielgröße streuen kann.

² Die Stromableiterschichtdicke wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen einer Sony US18650VTC5 Rundzelle abgeschätzt [Gan18a].

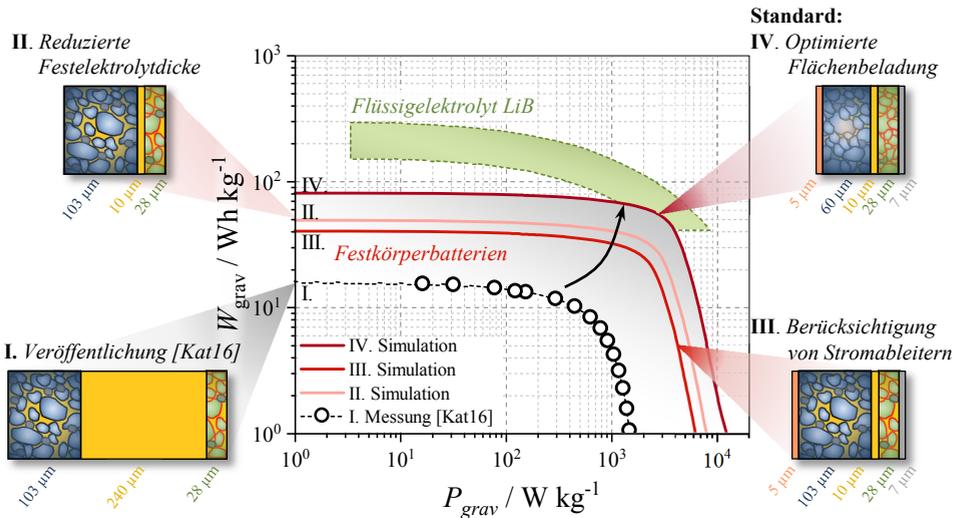


Abbildung 6.3: Gravimetrisches Ragone-Diagramm der modellbasierten Optimierung der $Li_4Ti_5O_{12}$ - $Li_{10}GeP_2S_{12}$ / $Li_{10}GeP_2S_{12}$ / $LiCoO_2$ - $Li_{10}GeP_2S_{12}$ Laborzelle welche in [Kat16] vorgestellt (Setup I) und in dieser Arbeit bereits simuliert wurde (vgl. Kapitel 5.3). Im Ragone-Diagramm ist, neben den Messdaten des ursprünglichen Zellaufbaus, das Ergebnis der drei Optimierungsschritte - 1. Reduzierung der Festelektrolytdicke, 2. Berücksichtigung von Stromableitern und 3. Optimierung der Flächenbeladung - zu sehen. Neben dem Ragone-Diagramm sind die, den Optimierungen entsprechenden Zellaufbauten, zu sehen (Setup I bis IV). Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungsdichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]). Die für Energie- und Leistungsdichte-Veränderungen verantwortlichen Parameter Batteriemasse, Innenwiderstand und Kapazität sind in Abbildung 6.4 detailliert dargestellt.

Die REM-Aufnahmen zeigen eine Aluminiumdicke von ca. $14 \mu\text{m}$ und eine Kupferdicke von ca. $10 \mu\text{m}$. Da die Stromableiter in handelsüblichen Lithium-Ionen Zellen beidseitig mit Elektroden beschichtet sind und in dem hier verwendeten Modell nur eine Einheitszelle betrachtet wird, werden die Modell-Stromableiterdicken als die Hälfte der durch REM-Bilder bestimmten Dicken angenommen ($l_{Cu}=5 \mu\text{m}$, $l_{Al}=7 \mu\text{m}$). In diesem Modellierungsansatz verursachen die Stromableiter keine Verluste, da sie als ideale elektronische Leiter betrachtet werden ($Z_{Batterie}$ ändert sich nicht), ihre Masse erhöht hingegen die Gesamtmasse der Batterie ($m_{Batterie}$ erhöht sich um 22%), was die gravimetrische Leistungsfähigkeit der Festkörperbatterie einschränkt. Dadurch wird die Energie- und Leistungsdichte um 22% verringert. Das ist allerdings eine geringe Reduzierung der Energie-/Leistungsdichte verglichen mit dem Gewinn des 1. Optimierungsschritts, der bereits ein Plus von mehreren hundert Prozent erzielte.

3. Optimierte Flächenbeladung (Setup IV) In einem dritten Schritt wird nun die Flächenbeladung, d.h. der Volumenanteil Aktivmaterial in den Elektroden, erhöht. Dadurch soll die Speicherdichte und damit die Energiedichte der Zelle erhöht werden. Vergleicht man die Aktivmaterialvolumenanteile der Festkörper-Kompositelektroden ($\epsilon_{am,Anode} = 26\%$,

$\epsilon_{am,Kathode} = 41\%$) mit dem Aktivmaterialanteil in klassischen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien (ϵ_{am} : 60%-70%, vgl. Seite 7), fällt auf, dass der Aktivmaterialanteil in den Festkörper-Kompositelektroden noch deutlich erhöht werden muss, wenn eine ähnliche Flächenbeladung wie in konventionellen Flüssigelektrolytbatterien erreicht werden soll. Daher wird der Materialanteil der Elektrodenaktivmaterialien in beiden Kompositelektroden auf $\epsilon_{am} = 65\%$ erhöht. Eine weitere Erhöhung des Aktivmaterialanteils über 65% hinaus ist nicht möglich, da gewährleistet sein muss, dass ausreichend Festelektrolyt in den Kompositelektroden vorhanden ist, damit Lithium-Ionen zur gesamten dreidimensionalen Reaktionsgrenzfläche transportiert werden können. Dies ist nur dann gegeben, wenn die Festelektrolytphase im Komposit die Perkolationsgrenze von $\sim 30\%$ nicht unterschreitet [Kir73]. Da 30% Festelektrolyt für den Lithium-Ionen Transport und 5% Leitruß für einen guten Elektronentransport in den Kompositelektroden benötigt wird (angelehnt an den Leitrußanteil in konventionellen Lithium-Ionen Batterien, siehe Seite 7), kann der Aktivmaterialanteil auf maximal 65% erhöht werden. Um sicherzustellen, dass die Kapazitäten von Anode und Kathode aufeinander abgestimmt sind, muss die Dicke der Kompositanode von 103 μm auf 60 μm verringert werden, da $\epsilon_{am,Anode}$ von 26% auf 65% und $\epsilon_{am,Kathode}$ von 41% auf 65% erhöht wird. Diese Mikrostruktur- und Elektrodendickenoptimierung ermöglicht eine 60%ige Steigerung der Flächenbeladung bei gleichzeitiger Reduzierung der Zellmasse auf 28 mg. Durch diese Optimierung entsteht ein deutlich günstigeres Verhältnis von aktiven zu passiven Komponenten in den Kompositelektroden³ was dazu führt, dass das Batteriegewicht um 22% reduziert wird (Ursache: Verringerung der Anodendicke) und die Batterieimpedanz ($Z_{Batterie}(SoC50\%, f = 1 \text{ Hz})$) um 21% reduziert werden kann (Ursache: in der Kompositanode treten geringere Verluste auf). Der kleinere Innenwiderstand und die geringere Batteriemasse in Kombination mit der höheren Flächenbeladung sorgt für eine Verdoppelung der Energie- und Leistungsdichte (siehe III \rightarrow IV in Abbildung 6.3). Setup IV, welches nun sämtliche Optimierungen von der Laborzelle zur technischen Anwendung beinhaltet, dient im Folgenden als Standard-Setup auf dessen Basis gezielt Parametervariationen durchgeführt werden. Durch die vorgestellten Optimierungsschritte kann gezeigt werden, dass mit einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{LiCoO}_2$ -Materialkombination Energiedichten von bis zu 80 Wh kg^{-1} (+390%) und Leistungsdichten von bis zu 12700 W kg^{-1} (+747%) erreicht werden können. Vergleicht man die Energie-/Leistungsdichte-Eigenschaften von Standard Setup IV mit dem grün schraffierten Bereich, der die Leistungsfähigkeit moderner Lithium-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyten repräsentiert, so wird deutlich, dass das optimierte Festkörpersystem in Bezug auf die Energiedichte nicht mit der aktuellen Lithium-Ionen-Technologie konkurrieren kann, aber in puncto Leistungsdichteigenschaften bereits ein wettbewerbsfähiges Niveau erreicht hat. Standard Setup IV soll nun die Grundlage für weitere Untersuchungen sein, die klären sollen welche Material- oder Designparameter die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien entscheidend beeinflussen und wie hoch bzw. gering diese Parameter ausfallen dürfen, damit der Bau einer leistungsfähigen Festkörperbatterie möglich ist.

³ Als passive Komponenten können alle Batteriekomponenten bezeichnet werden, welche zwar für den effizienten Betrieb der Batterie notwendig sind, wie z.B. Festelektrolyt, Stromableiter etc., aber kein Lithium speichern können und damit die Speicherdichte der Batterie nicht erhöhen.

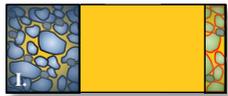
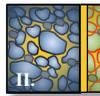
				Standard: 
<i>Masse</i>	$m_{\text{Batterie}} = 88 \text{ mg}$	$m_{\text{Batterie}} = 29 \text{ mg}$	$m_{\text{Batterie}} = 36 \text{ mg}$	$m_{\text{Batterie}} = 28 \text{ mg}$
<i>Widerstand</i>	$R_{\text{Batterie}} = 8,6 \Omega \text{cm}^2$	$R_{\text{Batterie}} = 6,7 \Omega \text{cm}^2$	$R_{\text{Batterie}} = 6,7 \Omega \text{cm}^2$	$R_{\text{Batterie}} = 5,3 \Omega \text{cm}^2$
<i>Kapazität</i>	$Q_{\text{Batterie}} = 0,6 \text{ mAh}$	$Q_{\text{Batterie}} = 0,6 \text{ mAh}$	$Q_{\text{Batterie}} = 0,6 \text{ mAh}$	$Q_{\text{Batterie}} = 1,0 \text{ mAh}$

Abbildung 6.4: Übersicht der Batteriemasse, des Innenwiderstands und der Batteriekapazität von Setup I, II, III und IV. Der Innenwiderstand wurde für SoC50% bei $f = 1 \text{ Hz}$ berechnet.

6.2. Optimierung der Leistungsdichte

Nachdem im vorherigen Kapitel das Setup I aus [Kat16] mit Hilfe des in Abschnitt 5.3 eingeführten Festkörperbatteriemodells mit logisch nachvollziehbaren Designänderungen bis hin zu einer technisch einsetzbaren Hochleistungs-Batterie optimiert wurde (Setup IV), soll in diesem Kapitel abgeschätzt werden, (i) wie hoch die maximal möglichen Leistungsdichten zukünftiger Festkörperbatterien ausfallen könnten und (ii) welche Batterieeigenschaften die Leistungsfähigkeit einer Festkörperbatterie entscheidend beeinflussen. Um dieser Frage nachzugehen werden in diesem Kapitel die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten (σ_{ion}), der spezifische Ladungstransferwiderstand an den Elektrodenmaterial/Festelektrolyt-Grenzflächen (ρ_{CT}), die Lithium-Diffusionskoeffizienten in den Elektrodenaktivmaterialien (D_{Diff}) und die Partikelgröße der Elektrodenaktivmaterialien (ps) gezielt variiert und die Simulationsergebnisse kritisch diskutiert. Diese Variationen sollen helfen realistische Zielwerte einzelner Festkörperbatterieeigenschaften zu definieren, die eine hochleistungsfähige Festkörperbatterien mit Kompositelektroden besitzen sollte.

6.2.1. Ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten

Die geringe ionische Leitfähigkeit von Lithium-Ionen leitenden Festelektrolyten galt lange Zeit als größte Schwäche der Festkörper-Lithium-Ionenleiter, da die meisten Festelektrolyte bis vor wenigen Jahren eine wesentlich geringere Leitfähigkeit als Flüssigelektrolyte ($\sigma_{\text{ion, fest}} \ll \sigma_{\text{ion, fl.}} \approx 10^{-2} \text{ Scm}^{-2}$) aufwiesen [Ada96]. Erst im Jahr 2011 entdeckte Prof. R. Kanno (*Tokyo Institute of Technology*) den $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Festelektrolyten, der mit den Leitfähigkeitswerten von Flüssigelektrolyten konkurrieren konnte ($\sigma_{\text{ion, LGPS}} = 10^{-2} \text{ Scm}^{-2}$) [Kam11]. Da allerdings die wenigsten Festelektrolyte diese außerordentlich hohen Ionenleit-

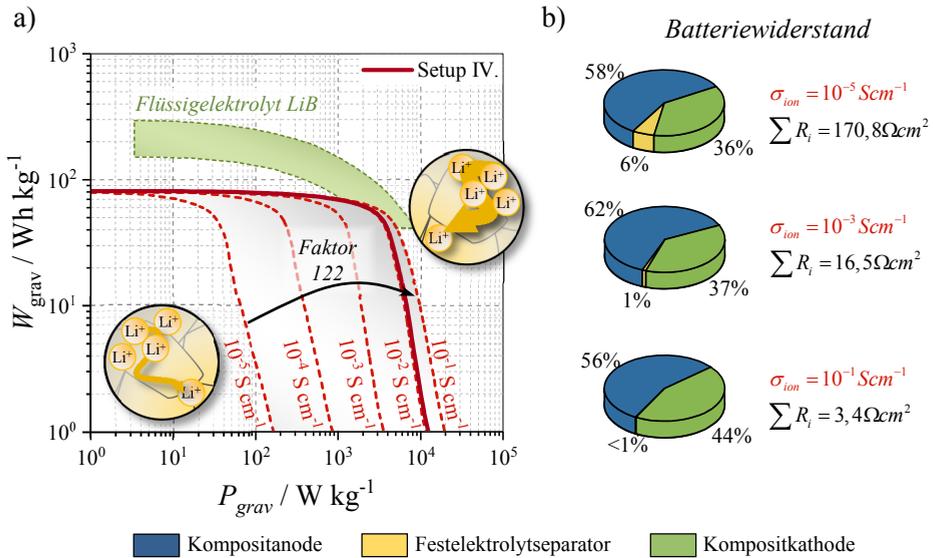


Abbildung 6.5: a) Simuliertes Ragone-Diagramm von Setup IV (durchgezogene rote Linie) und dessen Abhängigkeit von der Ionenleitfähigkeit des Festelektrolytmaterials, variiert von $10^{-5} Scm^{-1}$ bis $10^{-1} Scm^{-1}$ (von links nach rechts, gestrichelte Linien). Zum Vergleich zeigt der grün schraffierte Bereich die Energie-/Leistungs-dichte-Eigenschaften herkömmlicher Lithium-Ionen-Batterien (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]). b) Gesamtwiderstand ($\sum R_i$) und die Aufteilung in die einzelnen Widerstandsbeiträge Kompositanode, Kompositkathode und Separator (Tortendiagramm) von Setup IV unter der Annahme von drei unterschiedlichen Ionenleitfähigkeiten des Festelektrolytmaterials (von oben nach unten: $10^{-5} Scm^{-1}$, $10^{-3} Scm^{-1}$, $10^{-1} Scm^{-1}$). Die Widerstände sind beispielhaft für einen mittleren SoC von 50% bei einer Frequenz von 1 Hz berechnet.

fähigkeiten besitzen (vgl. Abbildung 4.13), soll nun das in dieser Arbeit eingeführte Festkörperbatteriemodell eingesetzt werden, um (i) die Abhängigkeit der Energie-/Leistungs-dichte von der Leitfähigkeit des Festelektrolyten zu bestimmen (siehe Abbildung 6.5a) und (ii) eine minimale Festelektrolytleitfähigkeit zu identifizieren, die Festkörperbatterien mit vergleichbarer Leistungs-dichte wie Flüssigelektrolytbatterien verspricht. Abbildung 6.5a zeigt die Energie-/Leistungs-dichte-Charakteristik von Setup IV (durchgezogene rote Linie) und eine Variationen der ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten (gestrichelte rote Linien) von $10^{-5} Scm^{-1}$ bis $10^{-1} Scm^{-1}$ (motiviert durch Abbildung 4.13). Die gestrichelten roten Linien repräsentieren Festkörperzellen, welche einen identischen Aufbau wie Setup IV besitzen und sich lediglich in der Ionenleitfähigkeit der Festelektrolytphase im Separator und den Kompositelektroden von Setup IV unterscheiden. Sämtliche Festelektrolyt-Leitfähigkeits-Szenarien zeigen die identische, maximale Energiedichte, da weder die Batteriekapazität noch die Batteriemasse durch die Veränderung der Leitfähigkeit des Festelektrolyten beeinflusst werden. Die maximale Leistungs-dichte wird jedoch stark von der ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten beeinflusst, da die Batterieverluste für geringe Leitfähigkeitswerte deutlich ansteigen. Um dieses Verhalten zu verstehen, soll nun das Festkörperbatteriemodell zur Berechnung der Batterieimpedanz verwendet werden. Abbildung 6.5b zeigt daher exemplarisch

den Widerstand der Festkörperbatterie für drei verschiedene Festelektrolytleitfähigkeiten (von oben nach unten: 10^{-5} Scm^{-1} , 10^{-3} Scm^{-1} , 10^{-1} Scm^{-1}). Dazu wird der Realteil der gesamten Batterieimpedanz ($\sum R_i$) bei einem Ladezustand von 50% und einer Frequenz von 1 Hz, sowie die prozentuale Zusammensetzung dieses Gesamtwiderstands aus den unterschiedlichen Widerstandsbeiträgen in einem Tortendiagramm dargestellt.

Wie in Abbildung 6.5b zu sehen, wird durch die Variation der Festelektrolytleitfähigkeit von 10^{-5} Scm^{-1} zu 10^{-1} Scm^{-1} der Batteriewiderstand um den Faktor 50 reduziert. Dies wird durch den Widerstandsanteil des Festelektrolytseparators (Tortendiagramm: gelb) sowie den Widerstandsbeiträgen der Kompositelektroden (Tortendiagramm: blau und grün), bestehend aus Festelektrolyt, Aktivmaterial und Leitruß, verursacht. Die Beiträge der Kompositelektroden dominieren dabei jedoch den Gesamtwiderstand, da der Festelektrolytseparator bereits auf eine Dicke von 10 μm optimiert wurde (vgl. Kapitel 6.1), weswegen der Separatorwiderstand, im Vergleich zu den Verlusten in den Kompositelektroden, geometriebedingt, vernachlässigbar ist. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, welche Festelektrolytleitfähigkeit notwendig ist, um eine konkurrenzfähige Festkörperbatterie zu bauen, soll der Vergleich der hier gezeigten Festkörperbatterieimpedanz mit der Impedanz einer konventionellen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterie herangezogen werden. Impedanzstudien unserer Arbeitsgruppe am *Institut für Angewandte Materialien (IAM-WET)* zeigen, dass der Widerstand kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigem Elektrolyten im vergleichbaren Arbeitspunkt (SoC50%, $f=1$ Hz) etwa $30 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ beträgt [III13]. Vergleicht man diesen Zielwert mit den in Abbildung 6.5b dargestellten Widerständen, so ist erkennbar, dass bereits Ionenleitfähigkeiten kleiner 10^{-3} Scm^{-1} ausreichen sollten, um dieses Ziel mit Setup IV zu erreichen. Mit Hilfe des Festkörperbatteriemodells ist es nun möglich, die minimal notwendige Ionenleitfähigkeit zu berechnen, welche benötigt wird um den aus [III13] definierten Zielwert von $30 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ zu unterbieten. Simulationen zeigen, dass bereits eine Ionenleitfähigkeit von etwa $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ausreichen sollte, um diesen Wert zu erzielen. Vergleicht man diesen Wert mit Leitfähigkeitswerten moderner Festelektrolyte (z.B. Abbildung 2.8 oder 4.13), so kann man feststellen, dass diese Anforderung bereits heute von vielen Festelektrolytklassen erfüllt wird. Nimmt man jedoch die Energie-/Leistungsdichte als Bewertungskriterium für die Konkurrenzfähigkeit von Festkörperbatterien, so stellt man fest, dass eine Festelektrolytleitfähigkeit größer 10^{-3} Scm^{-1} erforderlich ist, wenn man mit der Leistungsfähigkeit von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien konkurrieren möchte (vgl. grün schraffierte Fläche in Abbildung 6.5a mit den rot gestrichelten Simulationsergebnissen). Dies lässt sich damit erklären, dass die gravimetrische Dichte von Festelektrolytmaterialien (ausgenommen Polymere) zwei bis fünfmal so hoch wie die eines Flüssigelektrolyten ausfällt (vgl. Abbildung 2.8). Dadurch ist die Batteriemasse einer Festkörperbatterie deutlich höher als die einer vergleichbaren Flüssigelektrolytbatterie, was dafür sorgt, dass die gravimetrische Leistungsdichte einer Festkörperbatterie geringer ausfallen kann als die einer Flüssigelektrolytbatterie, auch wenn beide Batterien einen identischen Innenwiderstand besitzen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der hier gezeigten Simulationen eine untere Grenze der Lithium-Ionen Leitfähigkeit von Festelektrolyten von ca. 10^{-3} Scm^{-1} bestimmt werden kann. Dies lässt sich natürlich nicht für jedes Festkörperbatteriedesign

verallgemeinern, da wie in Kapitel 5.3 bereits vorgestellt, die Leistungsfähigkeit einer Festkörperbatterie sowohl durch die Zellgeometrie, Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Parameter bestimmt wird. Die Variation der ionischen Leitfähigkeit von Setup IV zeigt jedoch, dass, falls die Festkörperbatterie ein vorteilhaftes Batteriedesign besitzt (Setup IV ist bereits optimiert, siehe Kapitel 6.1), die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten kein Hindernis beim Bau hochleistungsfähiger Festkörperbatterien mit Kompositelektroden darstellen sollte, da viele moderne Festelektrolyte ionische Leitfähigkeiten von 10^{-3} Scm^{-1} und höher besitzen (vgl. Abbildung 4.13).

6.2.2. Ladungstransferwiderstand an der Elektrodengrenzfläche

Nachdem nun mit Hilfe des Modells die Anforderung an einen Festelektrolyten bzgl. dessen ionischer Leitfähigkeit definiert wurde, soll mit dem Modell ermittelt werden (i) welchen Einfluss der spezifische Ladungstransferwiderstand auf die Leistungsfähigkeit einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden hat und (ii) welchen Wert der spezifische Ladungstransferwiderstand besitzen sollte, damit der Bau einer konkurrenzfähigen Festkörperbatterie möglich ist. Dazu wird ausgehend von Setup IV der spezifische Ladungstransferwiderstand sukzessive variiert.

Der spezifische Ladungstransferwiderstand (ρ_{CT}), ist ein mikrostrukturunabhängiger, flächenspezifischer Widerstand, der die Verluste der Ladungstransferreaktion an der Festelektrolyt-/Aktivmaterialgrenzfläche beschreibt. In einem ersten Schritt soll ρ_{CT} in realistischen Grenzen variiert werden, um einen zuverlässigen Überblick darüber zu erhalten, wie dieser Parameter die Leistungsfähigkeit einer Festkörperbatterie beeinflusst. Um sicher zu stellen, dass ρ_{CT} innerhalb sinnvoller Grenzen variiert wird, werden die Variationsgrenzen anhand selbst gemessener und in der Literatur veröffentlichter ρ_{CT} -Werte aus Abbildung 4.16 gewählt. Die besten Literaturwerte reichen von $1 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ bis etwa $1000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ und decken damit eine Spanne von drei Größenordnungen, abhängig vom Herstellungsverfahren, der Grenzflächenchemie (d.h. Materialkombination) und der Lithium-Konzentration an der Grenzfläche, d.h. dem Ladezustand, ab (vgl. Abbildung 4.16). Führt man nun eine Variation des spezifischen Ladungstransferwiderstands am Beispiel des Zelldesigns von Setup IV durch, so erhält man die Energie-/Leistungsdichte-Kenndaten, wie sie in Abbildung 6.6 in einem gravimetrischen Ragone-Diagramm gezeigt sind. In Abbildung 6.6 ist das Simulationsergebnis von Setup IV mit einer durchgezogenen roten Linie gekennzeichnet ($\rho_{CT,Anode} = 80 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $\rho_{CT,Kathode} = 40 \text{ } \Omega\text{cm}^2$), die Ergebnisse der symmetrischen Variation von Anoden- und Kathodenladungstransfer mit rot gestrichelten Linien (d.h. $\rho_{CT,Anode} = \rho_{CT,Kathode}$) und alle Kreuzvariationen (d.h. $\rho_{CT,Anode} \neq \rho_{CT,Kathode}$) mit einer grau schraffierten Fläche gekennzeichnet.

Das bedeutet, die rot gestrichelte Linie ganz rechts im Graphen ($1 \Omega\text{cm}^2$) stellt ein „Bestcase-Szenario“ und die rot gestrichelte Linie ganz links im Graphen ein „Worstcase-Szenario“ dar ($1000 \Omega\text{cm}^2$). Beide Szenarien unterscheiden sich nicht in ihrer maximalen Energiedichte, da sich durch eine Änderung des spezifischen Ladungstransferwiderstands lediglich der Batteriewiderstand ändert, nicht jedoch die Kapazität oder die Batteriemasse. Die maximal mögliche Leistungsdichte der beiden Szenarien unterscheidet sich hingegen um den Faktor 18, was die Bedeutung einer vorteilhaft gestalteten Grenzfläche in den Kompositelektroden hervorhebt. Hier zeigt sich, dass die spezifischen Ladungstransferwiderstände, wie sie in Setup IV auftreten, nur noch geringes Optimierungspotential besitzen, da sich die von Kato und Kanno et al. [Kat16] vorgeschlagene Batterie bereits durch sehr vorteilhafte Grenzflächeneigenschaften auszeichnet. Die Berechnungen in Abbildung 6.6 zeigen jedoch auch, dass die spezifischen Ladungstransferwiderstände $100 \Omega\text{cm}^2$ nicht überschritten werden sollten, damit Festkörperbatterien, mit ähnlichem Design wie Setup IV, mit modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien konkurrieren können (vgl. grüne Fläche mit den rot gestrichelten Linien in Abbildung 6.6). Da die Ladungstransferimpedanz von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden jedoch nicht ausschließlich vom spezifischen Ladungstransferwiderstand, sondern auch von der aktiven Reaktionsgrenzfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenmaterial abhängt, wird im Folgenden der Einfluss dieser Kontaktfläche ($A_{\text{Grenzfläche}}$) diskutiert.

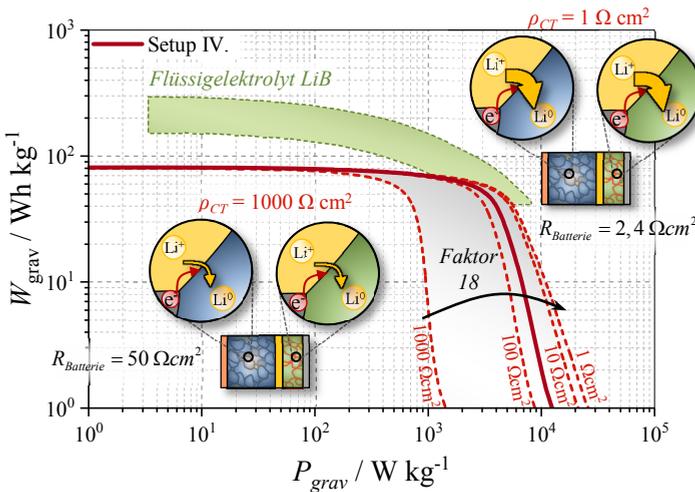


Abbildung 6.6: Simulierte Energie-/Leistungsdichtewerte des Setups IV (durchgezogene rote Linie) und Variation des spezifischen Ladungstransferwiderstands ρ_{CT} in gleicher Konfiguration. Die gestrichelten Linien zeigen Simulationsergebnisse einer symmetrischen Variation des spezifischen Ladungstransferwiderstands ($\rho_{CT,Anode} = \rho_{CT,Kathode}$) von $1000 \Omega\text{cm}^2$, $100 \Omega\text{cm}^2$, $10 \Omega\text{cm}^2$, $1 \Omega\text{cm}^2$ (von links nach rechts) und der grau schraffierte Bereich zeigt alle Kreuzvariationen ($\rho_{CT,Anode} \neq \rho_{CT,Kathode}$) zwischen $1000 \Omega\text{cm}^2$ und $1 \Omega\text{cm}^2$. Neben den beiden Extrembeispielen ist jeweils der Innenwiderstand bei SoC50% und $f = 1 \text{ Hz}$ angegeben. Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungsdichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]).

Um zu verdeutlichen, wie wichtig eine große Kontaktfläche zwischen Elektrodenmaterial und Festelektrolyt für die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden ist, wird daher als nächstes auf Basis von Setup IV eine Variation der Kontaktfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenmaterial simuliert werden. Eine Änderung der Kontaktfläche kann z.B. durch unvollständige Benetzung der Aktivmaterialpartikel bereits bei der Herstellung oder durch die Volumenänderung der Elektrodenaktivmaterialien, abhängig vom Ladezustand während des Betriebs der Festkörperbatterie, auftreten [Koe18]. Die dadurch hervorgerufene Verkleinerung der idealen Kontaktfläche (Aktivmaterialpartikel ist ideal mit Festelektrolyt benetzt) sorgt dafür, dass die Ladungstransferverluste in einer Festkörperbatterie zunehmen (siehe Gleichung 5.18 bzw. 5.19), was die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien einschränkt. Variiert man die Kontaktfläche zwischen Festelektrolyt und Elektrodenaktivmaterialien in den Kompositelektroden von Setup IV zwischen 100% und 1%, so erhält man die Energie-/Leistungsdichtedaten, welche in Abbildung 6.7 präsentiert werden. Hier wird davon ausgegangen, dass die Benetzung der Aktivmaterialpartikel in Setup IV ideal ist (vgl. Gleichung 5.19), also 100% einer Kugelfläche entspricht, was in Realität nicht zu erreichen ist, da die Kontaktfläche zwischen zwei Aktivmaterialpartikel nicht mit Festelektrolyt benetzt sein wird. Diese Variation lässt deutlich erkennen, dass mit sinkender Benetzung der Aktivmaterialpartikel die Leistungsdichte von Setup IV immer stärker einbricht. Dies bedeutet für die

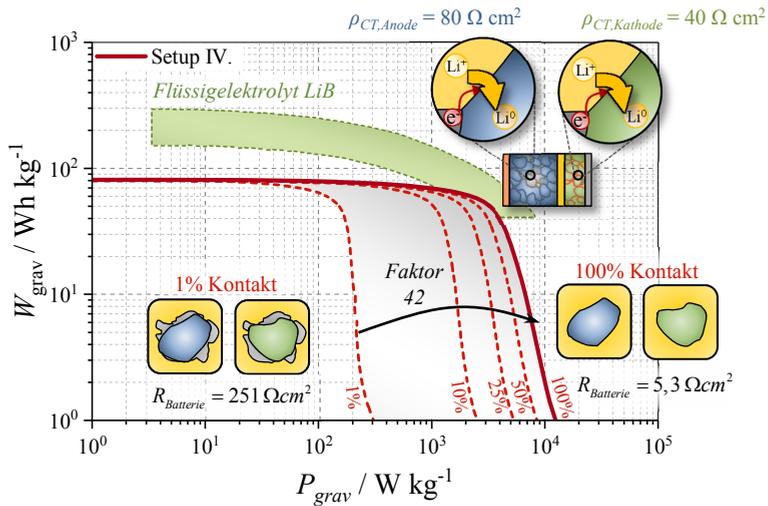


Abbildung 6.7: Gravimetrisches Ragone-Diagramm mit simulierten Energie-/Leistungsdichtedaten von Setup IV (durchgezogene rote Linie), welches nach Gleichung 5.19 100% Benetzung des Elektrodenaktivmaterials mit Festelektrolyt besitzt und Variationen von Setup IV abhängig von der Benetzung der Aktivmaterialpartikel zwischen 50% und 1% Benetzung (gestrichelte rote Linien). Neben den beiden Extrembeispielen ist jeweils der Innenwiderstand bei SoC50% und $f = 1$ Hz angegeben. Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungsdichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]).

Entwicklung von Festkörperbatterien, dass entweder (i) sehr gut elastisch verformbare Festelektrolyte entwickelt werden müssen, welche die Volumenarbeit der Aktivmaterialien aufnehmen können, (ii) hochkapazitive Elektrodenaktivmaterialien erforscht werden müssen, welche einen sehr geringen Volumenausdehnungskoeffizienten besitzen oder (iii) Festkörperbatterien durch eine externe Kraft ständig unter Druck stehen müssen, damit ein guter Kontakt zwischen Festelektrolyt und Aktivmaterial gewährleistet werden kann. Diese elektro-mechanischen Fragestellungen können mit dem in dieser Arbeit entwickelten elektrochemischen Modell nur ansatzweise aufgezeigt werden, da die elektro-mechanische Kopplung in diesem Modellierungsansatz nicht implementiert ist. Diese einfachen Abschätzungsrechnungen weisen jedoch bereits auf die Bedeutung dieser Festkörperbatterie-spezifischen Eigenschaft hin, die in dieser Form in Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien nicht auftritt, da ein Flüssigelektrolyt die Aktivmaterialpartikel immer gleich gut benetzt.

6.2.3. Lithium Diffusionskoeffizient im Elektrodenaktivmaterial

Die gleiche Vorgehensweise, welche bereits bei der Variation des spezifischen Ladungstransferwiderstands (ρ_{CT}) angewandt wurde, wird nun für die Variation der Lithium-Festkörperdiffusionskoeffizienten (D_{Diff}) eingesetzt. D.h. es wird zunächst ein sinnvoller Variationsbereich definiert, dann Simulationen auf Basis von Setup IV durchgeführt und schließlich die Simulationsergebnisse der Energie-/Leistungsdichte-Berechnung diskutiert. Der Variationsbereich der Diffusionskoeffizienten wird mit Hilfe der Zusammenstellung aus Abbildung 4.18 festgelegt. Abbildung 4.18 veranschaulicht eindrucksvoll, dass Lithium-Diffusionskoeffizienten je nach Chemie, Verarbeitung und Lithium-Konzentration im Aktivmaterial über eine Spanne von bis zu neun Größenordnungen variieren können. Um diese riesige Spanne auf einen sinnvollen Bereich zu begrenzen, werden die oberen und unteren Werte als Ausreißer vernachlässigt und lediglich der Wertebereich, in welchem die meisten Diffusionskoeffizienten liegen, berücksichtigt. Unter dieser Annahme lässt sich ein sinnvoller Variationsbereich von $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bis $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ definieren. Variiert man die Lithium-Diffusionskoeffizienten im vorgeschlagenen Bereich, so erhält man die Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik wie sie in Abbildung 6.8 zu sehen ist. Die durchgezogene rote Linie zeigt dabei das Energie-/Leistungsdichte-Verhalten von Setup IV, die gestrichelten roten Linien eine „Best- und Worstcase-Abschätzung“ für eine symmetrische Variation der Diffusionskoeffizienten von $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ($D_{Diff,Anode} = D_{Diff,Kathode}$), sowie sämtliche Kombinationen zwischen den beiden Extrema als grau schraffierte Fläche ($D_{Diff,Anode} = D_{Diff,Kathode}$ und $D_{Diff,Anode} \neq D_{Diff,Kathode}$ für $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} < D_{Diff} < 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Wie bereits bei der Variation des spezifischen Ladungstransferwiderstands, ist auch hier die maximale Energiedichte unabhängig von der Wahl der Diffusionskoeffizienten im Anoden- und Kathodenmaterial, da das Lithium-Diffusionsverhalten in den Elektrodenmaterialien keinen Einfluss auf die Zellmasse, Kapazität oder Spannung im Gleichgewichtszustand hat. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die maximale Leistungsdichte zwischen

„Best- und Worstcase-Berechnung“ ($10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) um den Faktor 22. Man erkennt deutlich, dass ein geringer Diffusionskoeffizient die maximale Leistungsdichte erheblich reduziert. Dies lässt sich damit begründen, dass der Diffusionskoeffizient die Kompositielektrodenimpedanz der Festkörperbatterie entscheidend bestimmt. Diese Eigenschaft ist jedoch kein Festkörperbatterie spezifisches Problem, da die gleichen Elektrodenmaterialien auch in heutigen Lithium-Ionen Batterien verwendet werden und bereits optimierte Diffusionseigenschaften besitzen.

Möchte man also eine Festkörperbatterie bauen, die nur geringe Lithium-Diffusionsverluste in den Elektrodenaktivmaterialien besitzt, sollten Elektrodenmaterialien, welche einen hohen Lithium-Diffusionskoeffizienten aufweisen verwendet werden (ca. $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Ist es nicht möglich, ein maßgeschneidertes, diffusionsoptimiertes Elektrodenmaterial zu beziehen bzw. herzustellen, bietet es sich an, die Partikelgröße der Aktivmaterialien klein zu wählen, was die Diffusionslänge im Elektrodenmaterial reduziert und damit die Diffusionsimpedanz gering hält (vgl. Gleichung 5.20). Da die Partikelgröße des Aktivmaterials nicht nur Auswirkungen auf die Diffusionsverluste in einer Batterie hat, wird der Einfluss der Aktivmaterialpartikelgröße im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.

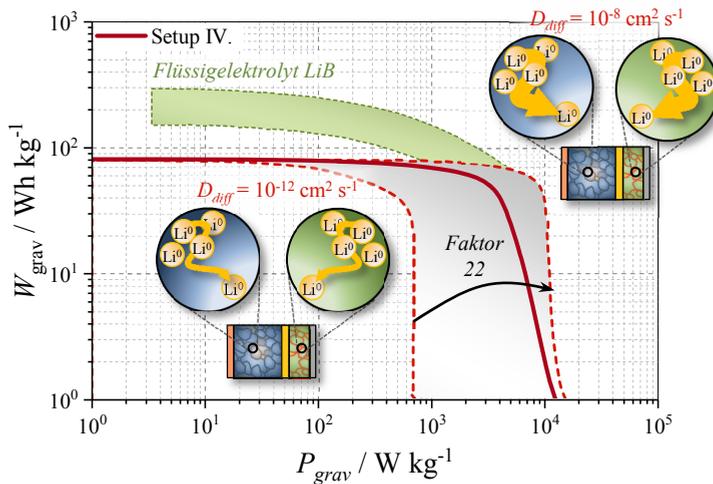


Abbildung 6.8: Gravimetrisches Ragone-Diagramm mit berechneten Energie-/Leistungsdichtewerten von Setup IV (durchgezogene rote Linie) und Variationen von Setup IV in Abhängigkeit von den Lithium-Diffusionskoeffizienten D_{Diff} in den Elektrodenmaterialien. Die gestrichelten Linien zeigen Simulationsergebnisse einer symmetrischen Variation der Diffusionskoeffizienten ($D_{Diff,Anode} = D_{Diff,Kathode}$) von $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bis $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (von links nach rechts) und der grau schraffierte Bereich zeigt sämtliche Kombinationen zwischen $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ($D_{Diff,Anode} = D_{Diff,Kathode}$ und $D_{Diff,Anode} \neq D_{Diff,Kathode}$ für $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} < D_{Diff} < 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungsdichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]).

6.2.4. Partikelgröße des Aktivmaterials

Um den im vorherigen Kapitel beschriebenen Einfluss der Aktivmaterialpartikelgröße auf die Leistungsfähigkeit einer Festkörperbatterie zu verstehen, wird in diesem Kapitel, ausgehend von Setup IV ($ps_{Anode} = 3,5 \mu\text{m}$ und $ps_{Kathode} = 3,7 \mu\text{m}$), die Partikelgröße der Aktivmaterialien von $0,1 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ variiert und das Energie-/Leistungs-dichte-Verhalten dieser Varianten berechnet. Der Variationsbereich der Partikelgrößen orientiert sich an Aktivmaterialpartikelgrößen, wie sie aktuell in Festkörper- und Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien eingesetzt werden [Bru08][End12][End14b][Str18]. Die Zusammensetzung der Komposit-elektroden (ϵ_{ion} , ϵ_{am} und ϵ_{cb}) wird dabei, unabhängig von der Aktivmaterialpartikelgröße, nicht verändert. Da die Größe der Aktivmaterialpartikel sowohl die aktive Reaktionsfläche der Ladungstransferreaktion als auch die Lithium-Diffusionslänge in den Aktivmaterialpartikeln beeinflusst, ist die Partikelgröße ein idealer Designparameter um Verluste, bedingt durch einen hohen spezifischen Ladungstransferwiderstand (ρ_{CT}) oder einen geringen Lithium-Diffusionskoeffizienten (D_{Diff}), auszugleichen. Denn „kleine“ Aktivmaterialpartikel ermöglichen (i) eine große Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Festelektrolyt (siehe Gleichung 5.19), was die Ladungstransferimpedanz reduziert (siehe Gleichung 5.18) und (ii) kurze Diffusionslängen in den Aktivmaterialpartikeln, was die Festkörper-Diffusionsimpedanz reduziert (siehe Gleichung 5.21).

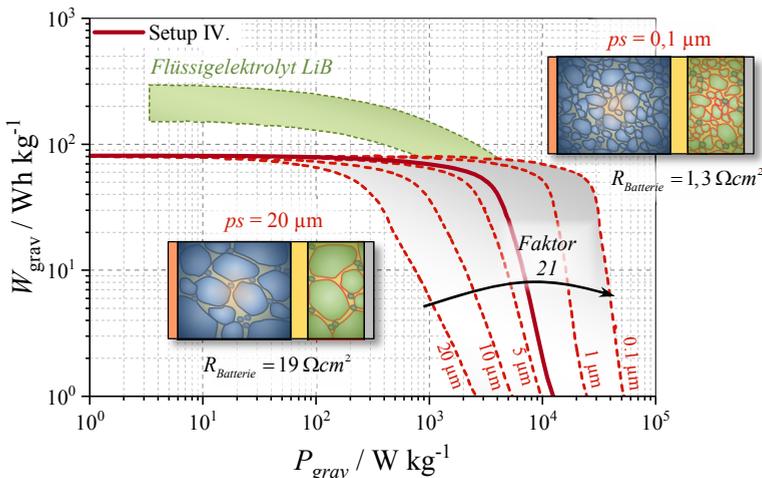


Abbildung 6.9: Simulationsergebnisse der Energie-/Leistungs-dichteigenschaften von Standard-Setup IV (durchgezogene rote Linie) und Variationen von Setup IV in Abhängigkeit der Aktivmaterialpartikelgröße (ps). Die rot gestrichelten Linien zeigen dabei die Simulationsergebnisse einer symmetrischen Variation der Partikelgröße von $20 \mu\text{m}$ bis $0,1 \mu\text{m}$ ($ps_{Anode} = ps_{Kathode}$). Die grau schraffierte Fläche deutet alle Variationsmöglichkeiten von Partikelgrößen zwischen den Extrema $20 \mu\text{m}$ und $0,1 \mu\text{m}$ an. Neben den beiden Extrembeispielen ist jeweils der Innenwiderstand bei SoC50% und $f = 1 \text{ Hz}$ angegeben. Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungs-dichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]).

Die berechneten Energie-/Leistungsdichten für unterschiedliche Aktivmaterialpartikelgrößen sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Wie bei allen bisherigen Parametervariationen dient Setup IV als Basis-Batteriedesign (durchgezogene rote Linie), die symmetrischen Variationen der Partikelgröße ($ps_{Anode} = ps_{Kathode}$) werden durch die rot gestrichelten Linien präsentiert und alle Kreuzvariationen ($ps_{Anode} \neq ps_{Kathode}$) werden mit dem grau schraffierten Bereich angedeutet. Abbildung 6.9 zeigt, dass sich die maximale Leistungsdichte für unterschiedlich große Aktivmaterialpartikel um bis zu einem Faktor von 21 unterscheidet (vgl. 20 μm mit 1 μm Kennlinie in Abbildung 6.9). Diese starke Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Aktivmaterialpartikelgröße, bietet eine ideale Möglichkeit, die durch hohe spezifische Ladungstransferwiderstände (ρ_{CT}) oder geringe Diffusionskoeffizienten (D_{Diff}) verursachten Verluste zu kompensieren. Betrachtet man die simulierten Kurven in Abbildung 6.9 mit der grün schraffierten Fläche, welche die Leistungsfähigkeit aktueller Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien repräsentiert, so kann festgestellt werden, dass lediglich Varianten von Setup IV mit Aktivmaterialpartikelgrößen kleiner 5 μm in der Lage sind mit den Leistungsdaten moderner Hochleistungs-Flüssigelektrolytbatterien⁴ zu konkurrieren.

6.2.5. Zusammenfassung

Durch die gezielte Variation der ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten (σ_{ion}), des spezifischen Ladungstransferwiderstands der Festelektrolyt/Aktivmaterial-Grenzflächen (ρ_{CT}), der Kontaktfläche von Aktivmaterial und Festelektrolyt in den Kompositelektroden ($A_{Grenzfläche}$), dem Lithium-Diffusionskoeffizienten in den Aktivmaterialien (D_{Diff}) und der Aktivmaterialpartikelgröße (ps) ist es nun möglich eine Priorisierung dieser Eigenschaften bzgl. ihrer Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden vorzunehmen. Unter Berücksichtigung realistischer Variationsgrenzen, welche auf Basis von Literatursammlungen festgelegt sind, kann nun eine Gewichtung des Unterschieds zwischen der „Best- und Worstcase-Simulation“ getroffen werden: Mit einem Unterschied von Faktor 122 zeigt die ionische Leitfähigkeit (σ_{ion}) die höchste Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Festkörperbatterie, gefolgt vom Einfluss der Kontaktfläche ($A_{Grenzfläche}$) zwischen Festelektrolyt und Elektrodenmaterial (Faktor 42). Dahinter folgen die Auswirkung des Lithium-Diffusionskoeffizienten (D_{Diff} , Faktor 22), der Aktivmaterialpartikelgröße (ps , Faktor 21) und des spezifischen Ladungstransferwiderstands (ρ_{CT} , Faktor 18). D.h. insbesondere Verluste, bedingt durch einen hohen spezifischen Ladungstransferwiderstand und einem geringen Diffusionskoeffizienten, können ideal durch eine Verringerung der Aktivmaterialpartikelgröße kompensiert werden. Die höchst mögliche Leistungsdichte von 55,5 kW kg^{-1} kann mit Aktivmaterialpartikelgrößen von 0,1 μm erzielt werden, womit man bereits in der Lage wäre mit der Leistungsfähigkeit von Superkondensatoren zu konkurrieren (vgl. [Ske18]).

⁴ z.B. Sony US18650VTC4 Rundzelle, Graphit/LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂: $W_{grav.} = 2100 \text{ Wkg}^{-1}$

Aus den hier präsentierten Simulationen lässt sich abschließend eine Empfehlung für die Batterieeigenschaften ableiten, welche notwendig sind, um eine leistungsstarke Festkörperbatterie zu bauen:

- Die Separatorschichtdicke sollte eine Dicke von $10\ \mu\text{m}$ nicht überschreiten.
- Die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten sollte größer $10^{-3}\ \text{Scm}^{-1}$ sein.
- Der spezifische Ladungstransfer an den Festelektrolyt/Aktivmaterial-Grenzflächen darf $100\ \Omega\text{cm}^2$ nicht überschreiten.
- Um eine große Grenzfläche zwischen Elektrodenaktivmaterial und Festelektrolyt zu erhalten und kurze Diffusionswege im Aktivmaterial zu gewährleisten sollte die Partikelgröße des Aktivmaterials kleiner $5\ \mu\text{m}$ sein.

Berücksichtigt man die oben genannten Empfehlungen, ist es möglich eine leistungsstarke Festkörperbatterie mit Kompositelektroden zu bauen, welche in Bezug auf ihre Leistungsdichte mit modernen Lithium-Ionen Flüssigelektrolytbatterien konkurrieren kann. Wie man jedoch sämtlichen Graphen aus den Kapiteln 6.1 und 6.2 entnehmen kann, ist es mit einem Zelldesign, basierend auf Setup IV, nicht möglich eine Festkörperbatterie zu bauen, welche unter dem Aspekt der Energiedichte, wettbewerbsfähig mit konventionellen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien ist. Daher soll im folgenden Abschnitt der Arbeit aufgezeigt werden, welche Optimierungsschritte notwendig sind damit eine Festkörperbatterie auch bzgl. ihrer Energiedichte mit konventionellen Flüssigelektrolytbatterien konkurrieren kann.

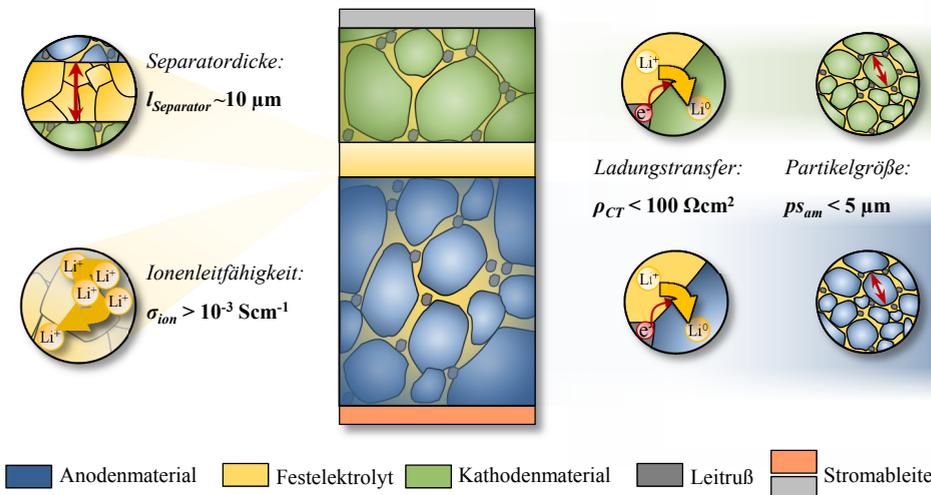


Abbildung 6.10: Grafische Zusammenfassung der Simulationsergebnisse aus Kapitel 6.2, die zeigen welche Anforderungen eine Hochleistungs-Festkörperbatterie erfüllen sollte, damit sie wettbewerbsfähig zu konventionellen Flüssigelektrolytbatterien ist.

6.3. Optimierung der Energiedichte

Nachdem die Batterieeigenschaften, welche für eine hohe Leistungsdichte verantwortlich sind, identifiziert und diskutiert wurden, sollen nun Wege aufgezeigt werden, wie die Energiedichte von Festkörperbatterien gesteigert werden kann. Denn nur wenn zukünftige Festkörperbatterien in der Lage sind, neben einer Leistungsdichtesteigerung auch höhere Energiedichten als Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien zu erzielen, hat die Festkörper-Technologie das Potential in vielen Anwendung eingesetzt zu werden. Um zu klären, wie hoch die Energiedichten zukünftiger Festkörperbatterien ausfallen könnten und welche Design- und Materialoptimierungen dazu notwendig sind, wird in diesem Kapitel eine modellbasierte Optimierung des Basisdesigns Setup IV, hin zu hohen Energiedichten, durchgeführt.

6.3.1. Dicke der Kompositelektroden

Zunächst soll auf Basis von Setup IV eine Energiedichtenoptimierung durchgeführt werden, die aufzeigt, welche maximale Energiedichte mit diesem Setup erreicht werden kann. Der naheliegendste Schritt die Energiedichte einer Festkörperbatterie zu maximieren ist die Erhöhung der Elektrodendicke. Denn durch eine Vergrößerung der Elektrodendicke ist es möglich die Masse an aktiv speichernden Komponenten, d.h. dem Elektrodenaktivmaterial, zu erhöhen, ohne dabei gleichzeitig die Masse nicht-speichernder Komponenten, wie z.B. Festelektrolytseparator und Stromableiter, zu erhöhen. Dies führt dazu, dass Festkörperbatterien mit dicken Elektroden eine höhere Energiedichte besitzen, als Festkörperbatterien mit dünnen Elektroden. Um festzustellen, welche Auswirkungen unterschiedliche Elektroden-Schichtdicken auf die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden haben, wird nun, ausgehend von Setup IV, die Dicke der Kompositelektroden sukzessive variiert. Die Schichtdicken werden dazu von $I_{Kathode} = 10 \mu\text{m}$ (Setup V) bis $I_{Kathode} = 300 \mu\text{m}$ (Setup VI) variiert. Die Anodenschichtdicken werden entsprechend der Kathodenkapazität mitverändert, was dazu führt, dass die Anode jeweils ca. zweimal so dick wie die entsprechende Kathode ausgeführt ist. Dies führt dazu, dass die Anodendicken der beiden zuvor genannten Konfigurationen entsprechend $21 \mu\text{m}$ (Setup V) und $643 \mu\text{m}$ (Setup VI) betragen. Das Szenario mit extrem dicken Elektroden ist inspiriert aus einer Veröffentlichung von Kato und Kanno et al. [Kat18], die eindrucksvoll zeigt, dass Festkörperbatterien mit Elektrodendicken von bis zu $600 \mu\text{m}$ funktionsfähig hergestellt werden können⁵. Eine detaillierte Übersicht über die Simulationsparameter von Setup V und VI kann im Anhang A.4 nachgelesen werden. Die Simulationsergebnisse der Elektrodendicken-Variation werden in Abbildung 6.11 präsentiert.

⁵ Diese extrem hohen Elektrodendicken sind bei Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien unvorstellbar, da bedingt durch Eigenschaften des binären Flüssigelektrolyts (Elektrolytverarmung) bei Schichtdicken größer $100 \mu\text{m}$ die Leistungsfähigkeit von dicken Flüssigelektrolyt-getränkten Elektroden dramatisch einbricht [Zhe12] (siehe auch Kapitel 2.2.1).

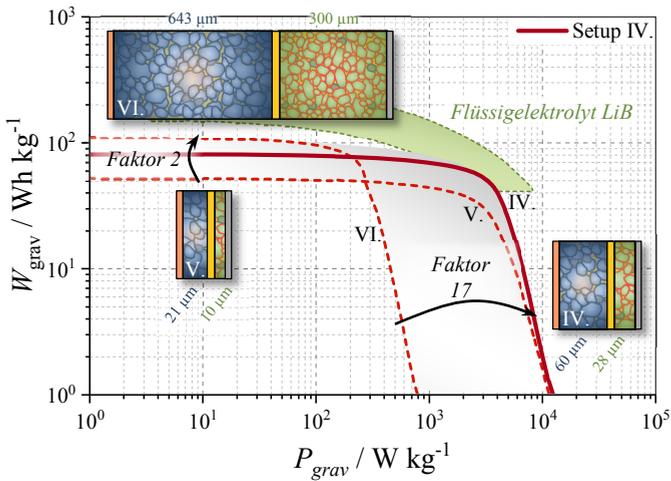


Abbildung 6.11: Simulationsergebnisse der Energie-/Leistungsdichteigenschaften von Setup IV (rote durchgezogene Linie), ein Szenario mit dünnen Elektroden (Setup V, gestrichelte Linie) und allen möglichen Kompositelektrodenstärken zwischen der dünnen und dicken Konfiguration (grau schraffierte Fläche). Die Kapazitäten der Kompositkathoden und Kompositanoden sind jeweils aufeinander abgestimmt, weswegen die Anode jeweils zwei mal dicker als die Kathode ausfällt. Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungsdichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]).

Dieser Graph zeigt die berechneten Energie-/Leistungsdichteigenschaften von Setup IV (durchgezogene rote Linie), einem Szenario mit dünnen Elektroden (Setup V) (gestrichelte Linie), einem Szenario mit sehr dicken Elektroden (Setup VI) (gestrichelte Linie) und alle Elektrodenstärken zwischen der dünnen und der dicken Elektrodenkonfiguration, gekennzeichnet mit einem grau schraffierten Bereich. Diese drei Zelldesigns (IV, V, VI) sind exemplarisch ausgewählt, um das Zusammenspiel von Impedanz und Batteriemasse (siehe Abbildung 6.12) und ihren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien mit Kompositelektroden aufzuzeigen. Zunächst soll die Änderung der Energiedichte in Abhängigkeit von der Dicke der Elektroden diskutiert werden. In Abbildung 6.11 ist zu sehen, dass die dünne Elektrodenkonfiguration (Setup V) eine 35% geringere und die dicke Elektrodenkonfiguration (Setup VI) eine 36% höhere Energiedichte als Setup IV aufweisen. Obwohl die Elektrodenstärke von Setup IV auf V um 64% reduziert und von Setup IV auf VI um ca. Faktor 10 erhöht wird, führt dies nicht zu einer linearen Änderung der Energiedichte der Batterien. Dies lässt sich mit dem unterschiedlichen Verhältnis von Massenanteil inaktiver (Stromableiter und Festelektrolytseparator) zu aktiver Komponenten (Kompositelektrode) der Festkörperbatterie erklären.

Im Fall von Setup VI (dicke Elektroden) dominieren die aktiven Komponenten die Batteriemasse, wohingegen bei Setup V (dünne Elektroden) das Verhältnis von inaktiven zu aktiven Batteriekomponenten ca. 1:1 beträgt. Diese Tatsache ist in Abbildung 6.12 in den

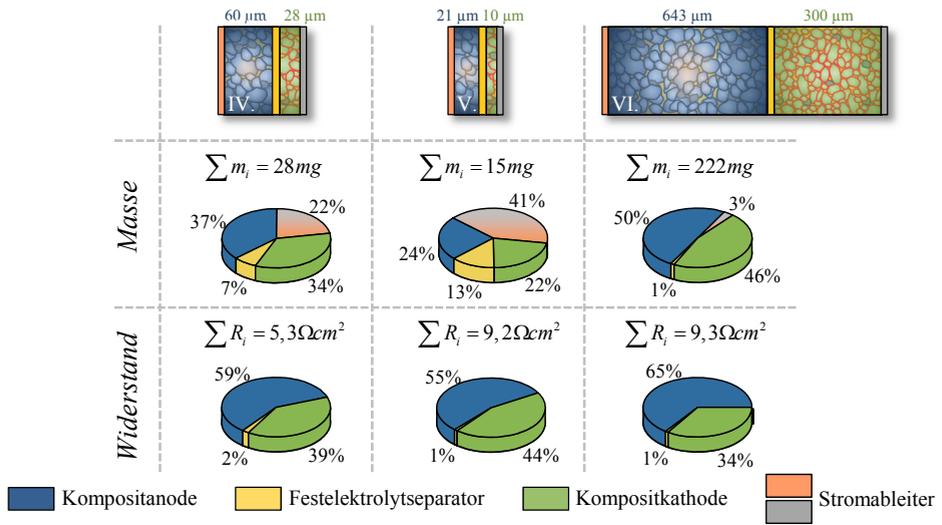


Abbildung 6.12: Tortendiagramm der Batteriemassen und der Widerstandsbeiträge, sowie Gesamtmasse und Gesamtwiderstand der Zeldesigns Setup IV, V und VI. Der Gesamtwiderstand und die Widerstandsanteile sind für einen Arbeitspunkt von SoC50% bei einer Frequenz von 1 Hz berechnet.

Batteriemassen-Tortendiagrammen dargestellt. Die Diagramme verdeutlichen, dass, je dicker eine Kompositelektrode ausgeführt wird, der Massenanteil an aktiv speichernder Masse zur Gesamtmasse höher wird, da Stromableiter und Festelektrolytseparator unabhängig von der Zelldicke nur einmal im Zellaufbau benötigt werden.

Da für die dünne Elektrodenkonfiguration die inaktiven Komponenten die Gesamtmasse der Batterie bestimmen, ist die Erhöhung der Energiedichte durch Vergrößerung der Elektrodendicke zunächst sehr stark und geht dann in eine Sättigung über, sobald die Masse der inaktiven Komponenten vernachlässigbar gering ist (siehe Abbildung 6.13a). Das Sättigungsverhalten kann damit begründet werden, dass ab einer bestimmten Elektrodendicke der Energieinhalt einer Batterie und die Masse einer Batterie ähnlich zunehmen, da die aktiven Komponenten die Gesamtmasse der Batterie dominieren, was dazu führt, dass die Energiedichte einer Festkörperbatterie nach Gleichung 2.6 in Sättigung geht. Da eine Elektrodendickenänderung jedoch nicht nur den bereits beschriebenen Einfluss auf die Energiedichte hat, sondern, wie in Abbildung 6.11 zu sehen, auch die Leistungsdichte der Festkörperbatterie bestimmt, soll nun der Einfluss der Elektrodenschichtdicke auf die Leistungsdichte der verschiedenen Zellsetups diskutiert werden. Denn wenn man einer Hochenergie-Festkörperbatterie keinen Strom entnehmen kann (d.h. die Leistungsdichte sehr gering ist), ist selbst die höchste Energiedichte nichts wert, da die entnehmbare Leistung nicht ausreicht, um eine Anwendung zu betreiben. Wie in Abbildung 6.11 zu sehen ist, unterscheidet sich die maximale Leistungsdichte von Setup IV und V nicht signifikant (-6%: IV → V), obwohl sich die Elektrodendicke um den Faktor drei unterscheidet. Die maximale Leistungsdichte von Setup IV und VI unterscheidet

sich jedoch deutlich (-94%: IV \rightarrow VI). Da die Leistungsdichte einer Festkörperbatterie stark mit der Impedanz (bzw. vereinfacht dargestellt mit dem Widerstand der Batterie) verbunden ist, soll Abbildung 6.12 helfen, die Unterschiede in der Leistungsdichte der einzelnen Zellsetups zu erklären. Analog zur Auftragung der Batteriemassen, sowie der Beiträge zur Gesamtmasse, ist in Abbildung 6.12 auch der Gesamtwiderstand der drei Zellsetups (IV, V und VI) und die dazu beitragenden Widerstandsanteile präsentiert. Bei genauerer Betrachtung der Widerstände und der entsprechenden Tortendiagramme in Abbildung 6.12 ist jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen der dünnen (V) und der dicken (VI) Elektrodenkonfiguration zu erkennen, auch wenn sie sich, in Bezug auf ihre Leistungsdichte, stark unterscheiden (vgl. Abbildung 6.11). Die Widerstände scheinen fast identisch zu sein, was auf den ersten Blick seltsam erscheint. Betrachtet man jedoch das Impedanzmodell der Festkörperbatterie, so lässt sich diese Tatsache physikalisch einfach erklären: Für die dünne Elektrodenkonfiguration ist die Grenzfläche zwischen Elektrodenmaterial und Festelektrolyt in den Compositelektroden sehr gering, weshalb die Grenzflächen-skalierenden Verluste (siehe Gleichung 5.18 und 5.20), wie Ladungstransfer und Festkörperdiffusion die Batterieleistung stark einschränken. Für die dicke Elektrodenkonfiguration sind die Wege für Lithium-Ionen bzw. Elektronen hin zur Reaktionszone sehr lang, was nach Gleichung 5.14 zu hohen Verlusten in den Elektroden führt, welche die Batterieleistung stark limitieren. Das bedeutet, dass es eine optimale Elektrodendicke in Abhängigkeit von der Mikrostruktur (d.h.: Volumenanteile, Partikelgröße, Tortuosität) und elektrochemischen (d.h.: Ionenleitfähigkeit, spez. Ladungstransferwiderstand, Festkörperdiffusionskoeffizient) Compositeigenschaften geben muss, die zu einem minimalen Batteriewiderstand führt und somit die maximale Leistungsdichte besitzt.

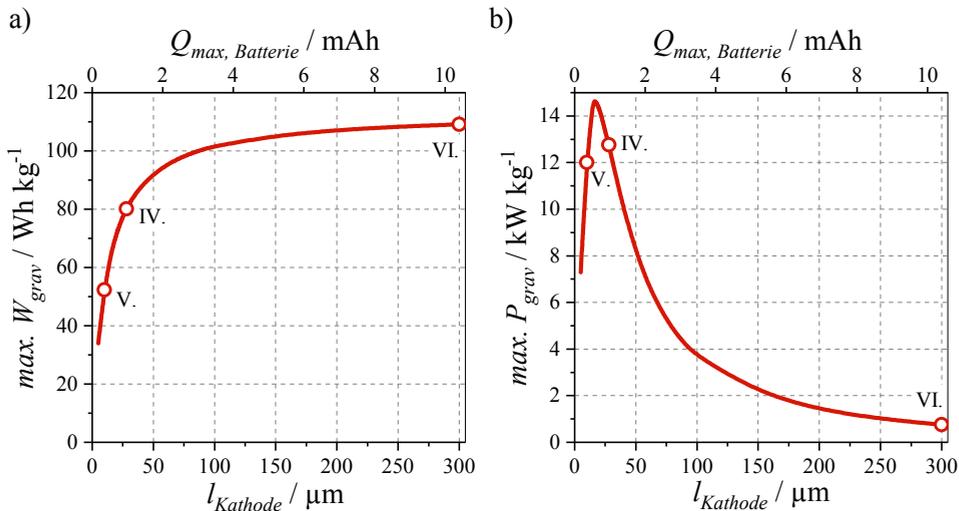


Abbildung 6.13: Die maximale Energie- und Leistungsdichte (d.h. W_{grav} ($P_{grav} = 10^0 \text{ W kg}^{-1}$) und P_{grav} ($W_{grav} = 10^0 \text{ Wh kg}^{-1}$)) abhängig von der Elektrodendicke und damit der Batteriekapazität. Hier über die Kathodendicke aufgetragen, die etwa 2,1 mal dünner ist als die Anode, da die Elektrodenkapazitäten aufeinander abgestimmt sind.

Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.13b die maximale Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Elektrodendicke gezeigt. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der maximal möglichen Leistungsdichte von Festkörperbatterien unterschiedlicher Elektrodendicken, welche jedoch gleiche Mikrostruktureigenschaften (ϵ_{am} , ϵ_{e-} , τ_{ion} , τ_{e-} , av , ps) und elektrochemische Charakteristika (ρ_{CT} , D_{Diff} , σ_{ion} , σ_{e-}) besitzen. Es ist zu erkennen, dass für eine maximale Leistungsfähigkeit der hier simulierten $Li_4Ti_5O_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}/LiCoO_2$ -Festkörperbatterie eine Kathodendicke von etwa 15 μm (bzw. 32 μm Anodendicke) benötigt wird. Natürlich gelten diese Berechnungen nur für eine Festkörperbatterie-Konfiguration, die von dem hier vorgestellten Setup IV inspiriert ist. Das Leistungsdichtemaximum verschiebt sich je nach Mikrostruktur und elektrochemischen Eigenschaften der Zelle. Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell bietet nun die Möglichkeit, die optimale Dicke von Kompositelektroden für jeden Zellaufbau und jede Anwendung individuell zu berechnen, was eine schnelle Festkörper-Batterieentwicklung ermöglicht.

6.3.2. Änderung der Elektrodenmaterialien

Wie man Abbildung 6.11 entnehmen kann, reicht eine Elektrodendickenerhöhung von Setup IV nicht aus, um mit den Energiedichteigenschaften moderner Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien zu konkurrieren. Da durch eine Schichtdickenerhöhung keine signifikante Verbesserung der Energiedichte von Setup IV erzielt werden kann, soll im Folgenden die Elektrodenchemie verändert werden, um die Energiedichte einer Festkörperbatterie zu steigern. Nach Gleichung 5.5 bzw. 2.6, kann die Energiedichte einer Zelle (i) durch eine Maximierung der Zellspannung und (ii) durch eine Maximierung der spezifischen Kapazität der Elektrodenmaterialien gesteigert werden. Daher sollen nun zwei realistische Hochenergiefestkörperzellen simuliert werden, deren Elektrodenmaterialien eine hohe Zellspannung bei gleichzeitig hoher Kapazitätsdichte besitzen. Abbildung 6.14 zeigt dazu die Ruhespannungskennlinien zweier vielversprechender Materialkombinationen, die hohe Spannungen bei gesteigerten Kapazitätsdichten versprechen. Die rote Kennlinie zeigt die Ruhespannungskennlinie einer *Graphit/LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂* und die blaue Kennlinie die Ruhespannungskennlinie einer *Lithium/LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂* Materialkombination (die Ladungsmenge ist dabei auf die Masse des Kathodenmaterials normiert). Zum Vergleich ist die Ruhespannungskennlinie der *Li₄Ti₅O₁₂/LiCoO₂* Materialkombination von Setup IV als graue Kennlinie gezeigt. Es ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass das Integral unter der roten bzw. der blauen Kennlinie (d.h. der Energieinhalt der Batterie) das von Setup IV bei weitem übertrifft. Bevor die Energie-/Leistungsdichte-Simulationsergebnisse der beiden Materialkombinationen vorgestellt werden, soll zunächst motiviert werden (i) warum diese beiden Materialkombinationen gewählt wurden und (ii) wie ein Zellaufbau dieser Materialkombinationen aussehen kann. Das Kathodenmaterial *LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂* (NMC811) wird gewählt, da es eine ca. 50% höhere Kapazitätsdichte als das *LiCoO₂* Elektrodenmaterial aus Setup IV besitzt. Hinzu kommt, dass NMC811 einen relativ geringen Anteil der teuren und begrenzt verfügbaren Ressource Kobalt enthält. Diese Eigenschaften führen dazu, dass dieses Elektrodenmaterial auch in zukünftigen

Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien wirtschaftlich eingesetzt werden kann, da es einen geringen Rohstoffpreis und eine hohe Verfügbarkeit verspricht. Für Anodenmaterialien werden zwei unterschiedliche Szenarien gewählt: (i) Graphit und (ii) metallisches Lithium. Die Wahl des Anodenmaterials *Lithium* begründet sich aus der Tatsache, dass metallisches Lithium eine enorm hohe spezifische Kapazität besitzt (3860 mAh g^{-1}) und einige Festelektrolyte den gefahrlosen Einsatz von metallischem Lithium ermöglichen können (vgl. Kapitel 2.2.3). Da einige Kritiker behaupten, dass eine Festkörperbatterie nur dann einen Vorteil gegenüber der konventionellen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterie besitzt, wenn es möglich ist metallisches Lithium als Anodenmaterial einzusetzen [Pla17], soll diese Behauptung mit dem hier eingeführten Modell überprüft werden. Die Wahl des zweiten Anodenmaterials *Graphit* begründet sich darin, dass die spezifische Kapazität von Graphit mehr als doppelt so hoch ausfällt, als die des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Elektrodenmaterials aus Setup IV. Darüber hinaus ist es das heute am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial in konventionellen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien, was verspricht, dass der Rohstoff preiswert und in guter Qualität verfügbar ist.

Nun ist es so, dass nicht jeder Festelektrolyt mit jedem Elektrodenmaterial kompatibel ist (siehe z.B. [Zhu16]), was bedeutet, dass die Wahl der Elektrodenmaterialien die Wahl des Festelektrolyten maßgeblich beeinflusst. Daher werden für die Simulationen in dieser Arbeit zwei realistische Materialkombinationen gewählt, welche auf veröffentlichten Ergebnissen an Laborzellen beruhen. Das Sulfid-Szenario ist aus einer Veröffentlichung von Kato und Kanno et al. [Kat18] motiviert und das Oxid-Szenario basiert auf Arbeiten der Gruppe E. Wachsman et al. [Hit18]. Der Aufbau und die bei der Parametrierung getroffenen Annahmen dieser beiden Szenarien werden im Folgenden detailliert erklärt.

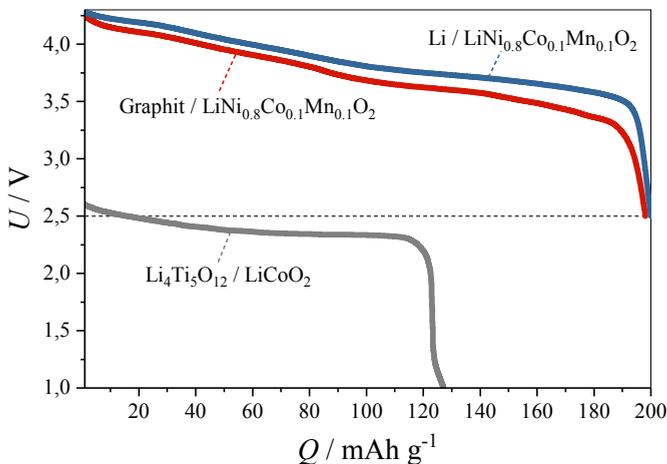


Abbildung 6.14: Ruhespannungskennlinien einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ Materialkombination (graue Kennlinie), einer $\text{Graphit}/\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ Materialkombination (rote Kennlinie) und einer $\text{Lithium}/\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ Materialkombination (blaue Kennlinie). Die Spannung ist dazu über der entnehmbaren Ladungsmenge, normiert auf die Masse des Kathodenaktivmaterials, aufgetragen.

Zellaufbau Graphit/Sulfid Szenario (Setup VII) Das *Graphit/LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂*-Hochenergieszenario wird im Folgenden als Setup VII bezeichnet. Dieses Setup ist motiviert aus einer Materialkombination, wie sie in der Veröffentlichung [Kat18] vorgeschlagen wird. Die Kompositanode der Zelle besteht aus *Graphit*, sowie einem *30LiI-70(0,75Li₂S-0,25P₂S₅)* Festelektrolyten und der Separator besteht aus einer *Li₁₀GeP₂S₁₂* Schicht. Die Kompositkathode besteht, im Unterschied zur Veröffentlichung, aus *LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂* und einem *Li₁₀GeP₂S₁₂* Festelektrolyten (in [Kat18] wird ein *LiCoO₂* Kathodenmaterial eingesetzt). Sämtliche Mikrostruktur- und Elektrochemieparameter werden aus [Kat18] übernommen bzw. aus den dort veröffentlichten Messdaten abgeschätzt. Eine Übersicht der verwendeten Modellparameter kann in Tabelle A.7 nachgelesen werden. Dieses Zelldesign ist ein ideales Beispiel für den Einsatz mehrerer Festelektrolyte in einem Zellaufbau, was eine einzigartige Festkörperbatterie-spezifische Eigenschaft ist⁶. Durch die Verwendung mehrerer Festelektrolytmaterialien ist es möglich, dass der ideale Festelektrolyt für den Anodenkomposit und der ideale Festelektrolyt für den Kathodenkomposit, unter der Bedingung, dass an der Grenzfläche beider Festelektrolyte kein nachteiliges (d.h. hochohmiges) Reaktionsprodukt entsteht, gewählt werden kann. Abschätzungen mit Hilfe von Daten aus [Kat18] zeigen, dass der Widerstand zwischen *30LiI-70(0,75Li₂S-0,25P₂S₅)* und *Li₁₀GeP₂S₁₂* vernachlässigbar gering ist, was für eine gute Kompatibilität der beiden Festelektrolyte spricht. Um einen Bereich an möglichen Energie-/Leistungsdichte-Kennwerten dieses Zellsetups, abhängig von der Elektrodendicke, aufzeigen zu können, werden die Kompositschichtdicken von 28 µm bis 700 µm variiert. Die Kapazitäten beider Elektroden sind aufeinander abgestimmt, was dazu führt, dass die Anodenschichtdicke immer um ca. 17% höher ausfällt, als die Kathodenschichtdicke. Dieses „Kapazitäts-Matching“ wird auf Basis der spezifischen Kapazitäten der Elektrodenmaterialien (siehe Tabelle A.7) und den gravimetrischen Dichten (siehe Tabelle A.10) der Aktivmaterialien bestimmt.

Zellaufbau Lithium/Oxid Szenario (Setup VIII) Das *Lithium/LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂*-Hochenergieszenario wird im Folgenden als Setup VIII bezeichnet. Diese Materialkombination benötigt einen Festelektrolyten, welcher gegenüber metallischem Lithium stabil ist. Daher soll in Setup VIII der prominenteste Vertreter der Lithium-stabilen Festelektrolyte zum Einsatz kommen - ein *Li₇La₃Zr₂O₁₂*-Granat. Der Aufbau der Kompositanode, bestehend aus metallischem Lithium und einem *Li₇La₃Zr₂O₁₂*-Festelektrolyten und ist durch eine Veröffentlichung der Gruppe um E. Wachsman et al. [Hit18] motiviert, welche eindrucksvoll die Funktionsweise von *Lithium/Li₇La₃Zr₂O₁₂*-Kompositelektroden demonstriert. Der Separator besteht aus einer 10 µm dicken, dichten *Li₇La₃Zr₂O₁₂*-Schicht, die Kompositkathode besteht aus einem *LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂*-Elektrodenmaterial und einem *Li₇La₃Zr₂O₁₂*-Festelektrolyten. Die elektrochemischen Modellparameter sind den Literaturrecherchen in Abbildung 4.13, 4.16 und 4.18 entnommen und können in Tabelle A.8 nachgeschlagen werden, wobei hier die wich-

⁶ Es ist nicht möglich unterschiedliche Flüssigelektrolyte in einer Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterie zu verwenden (diese würden sich vermischen).

tigsten Parameter erklärt und motiviert werden sollen. Die Mikrostruktur- und Geometrieparameter sind Setup IV nachempfunden, wobei auch bei der Simulation von Setup VIII die Elektrodendicke variiert wird, um einen möglichen Energie-/Leistungsichte-Bereich dieser Materialkombination aufzeigen zu können. Wie für Setup VII, sind dazu die Schichtdicken der Kompositelektroden aufeinander abgestimmt. Das bedeutet für diese Materialkombination, fällt die Anodenschichtdicke, bedingt durch die hohe Kapazitätsdichte (siehe Tabelle A.8) und geringe gravimetrische Dichte von metallischem Lithium (siehe Tabelle A.10), ca. 44% geringer als die Kathodenschichtdicke aus. Die ionische Leitfähigkeit des $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Festelektrolyten ist einer Veröffentlichung von J.A. Kilner et al. entnommen [BL14]. Der spezifische Ladungstransferwiderstand zwischen Festelektrolyt und metallischem Lithium wird einer Veröffentlichung der Gruppe E. Wachsman entnommen [Han16], die demonstriert, dass mit einer geeigneten Verfahrenstechnik extrem geringe spezifische Ladungstransferwiderstände von minimal $1 \Omega \text{ cm}^2$ erzielt werden können. Der kathodenseitige spezifische Ladungstransferwiderstand ist motiviert durch eine Veröffentlichung von Y. Iriyama et al. [Kat14].

Für diese beiden vielversprechenden Szenarien soll nun mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modellierungsansatzes berechnet werden, welche maximalen Energie-/Leistungsichten diese beiden Szenarien ermöglichen können. Dadurch soll (i) geklärt werden ob tatsächlich ausschließlich Lithium-Elektroden Hochenergie-Festkörperbatterien ermöglichen können und (ii) welche Steigerungsrate gegenüber modernen Lithium-Ionen Flüssigelektrolytbatterien, bzgl. der Energie- und Leistungsichte, durch die Festkörpertechnologie erzielt werden kann.

Zunächst sollen die Simulationsergebnisse der beiden Hochenergieszenarien mit den Werten der $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Materialkombination (Setup IV, V, VI) verglichen werden, um aufzuzeigen, welcher Energiedichtegewinn durch die Änderung der Elektrodenmaterialien erzielt werden kann. In Abbildung 6.15a ist der Vergleich der Elektrodendickenvariation von Setup IV (grau) und Setup VII (rot) zu sehen (beide mit sulfidischem Festelektrolyt). Man erkennt, dass durch den Wechsel der Elektrodenmaterialien eine Steigerung der maximalen Energiedichte von +222% möglich ist und stellt fest, dass diese Materialkombination darüber hinaus eine um +340% höhere maximale Leistungsdichte verspricht. Der Energiedichtegewinn von Setup VII gegenüber der $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Materialkombination ist auf die höhere Zellspannung und die gesteigerte Kapazitätsdichte von Setup VII zurückzuführen. Die Leistungsichte-steigerung von Setup VII gegenüber dem $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Setup kann mit den extrem geringen Ladungstransferwiderständen von Setup VII erklärt werden, die um Faktor 80 bzw. 2,7 geringer ausfallen als bei der Materialkombination von Setup IV. Hier zeigt sich, dass der Einsatz von unterschiedlichen Festelektrolyten in Kompositkathode und Kompositanode, wie in Setup VII der Fall, einen sehr positiven Einfluss auf das Leistungsichteverhalten einer Festkörperzelle haben kann, da mit Hilfe eines, dem Elektrodenmaterial angepassten Festelektrolyten, die Ladungstransferverluste in den unterschiedlichen Kompositelektroden minimiert werden können.

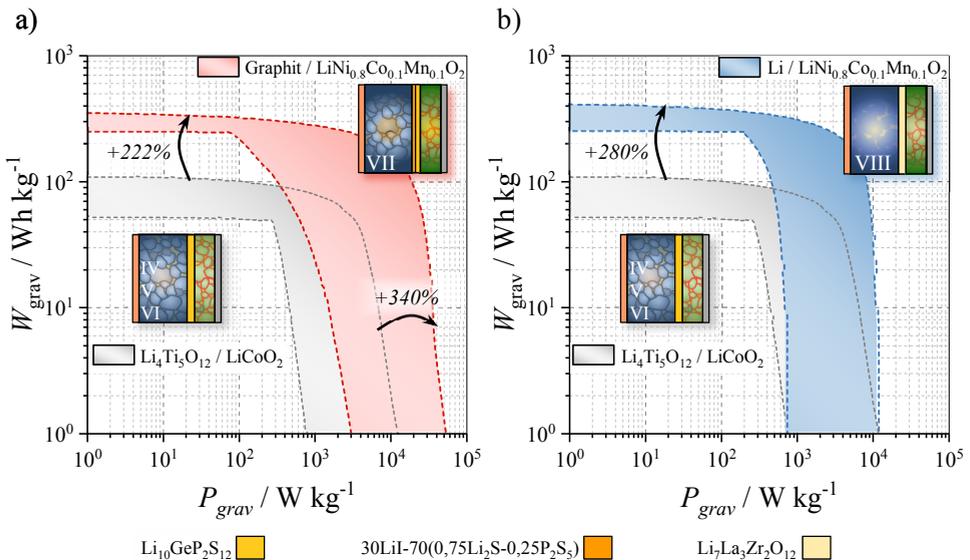


Abbildung 6.15: a) Ragone-Diagramm mit berechneten Energie-/Leistungsdichtewerten der $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Materialkombination (grau, Setup IV, V, VI), wie in Abbildung 6.11 eingeführt, und der Graphit/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Materialkombination (rot, Setup VII). b) Gravimetrisches Ragone-Diagramm der berechneten Energie-/Leistungsdichte-Werte der $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Materialkombination (grau, Setup IV, V, VI) und der Lithium/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Materialkombination (blau, Setup VIII). Die eingefärbten Flächen repräsentieren mögliche Energie-/Leistungsdichtewerte der einzelnen Materialkombinationen, abhängig von der Elektrodendicke. Die Modellparameter der Szenarien können in Anhang A.4 nachgeschlagen werden.

In Abbildung 6.15b wird der Vergleich der Simulationsergebnisse des Lithium/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Setups (VIII) (oxidischer Festelektrolyt) mit Daten der $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Materialkombination (sulfidischer Festelektrolyt) präsentiert. Man erkennt, dass die maximale Energiedichte der Materialkombination VIII eine Steigerung von +280% verspricht, in puncto Leistungsdichteigenschaften jedoch keinen Vorteil gegenüber der $Li_4Ti_5O_{12}/LiCoO_2$ -Materialkombination bietet. Die Energiedichtesteigerung des Lithium/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Setups (oxidischer Festelektrolyt) gegenüber der Materialkombination Setup IV (sulfidischer Festelektrolyt) kann mit der Steigerung der Zellspannung und Kapazitätsdichte erklärt werden. Da die kathodenseitigen Ladungstransferverluste in Setup VIII fast viermal so hoch ausfallen wie in Setup IV, ist eine Steigerung der maximalen Leistungsdichte mit Setup VIII nicht möglich.

Vergleicht man die gravimetrischen Energie-/Leistungsdichten der beiden Hochenergie-Festkörperbatterien miteinander (siehe Abbildung 6.16), so stellt man fest, dass zwar die Lithium/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Materialkombination (VIII, blau) eine höhere maximale Energiedichte als die Graphit/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Materialkombination (VII, rot) verspricht, der Unterschied allerdings sehr gering ist. Setup VIII verspricht lediglich eine 17% höhere gravimetrische Energiedichte als Setup VII. D.h. obwohl die Kapazitätsdichte von Lithium ca.

zehn mal so hoch ist, wie die spezifische Kapazität von Graphit, ist der Gewinn in Bezug auf die gravimetrische Energiedichte vergleichsweise gering. Dies lässt sich damit begründen, dass der Lithium-stabile Festelektrolyt $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ eine 2,5-fach höhere gravimetrische Dichte als die sulfidischen Festelektrolyte, welche in Setup VII eingesetzt werden, besitzt. Das bedeutet, die Vorteile des „leichten“ Lithiums, welches eine hohe spezifische Kapazität besitzt, werden in Setup VIII fast vollständig durch den erforderlichen Einsatz des „schweren“ Lithium-stabilen $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Festelektrolyten egalisiert. Dies gilt auch für den Fall, dass der *Lithium*/ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Komposit durch eine reine Lithium-Folie ausgetauscht wird, da der meiste Festelektrolyt in der Kompositkathode vorhanden ist, was die Batterie sehr schwer macht (die Kompositkathode ist deutlich dicker als die Anode, weswegen viel Festelektrolyt notwendig ist, um Lithium-Ionen zur 3D-Grenzfläche zu transportieren). Die hier gezeigten Simulationen zeigen, dass, ähnlich wie beim sulfidischen Szenario, auch für das oxidische Szenario Multilayer-Festelektrolyte entwickelt werden müssen, die anodenseitig Lithium-stabil ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$), kathodenseitig gegen das verwendete Kathodenmaterial stabil sind und gleichzeitig eine möglichst geringe Massedichte besitzen.

Vergleicht man die beiden Hochenergie-Festkörperbatterien mit dem gravimetrischen Energie-/Leistungsdichte-Bereich moderner Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien (grüne Fläche Abbildung 6.16), so stellt man fest, dass die hier simulierten Festkörperbatterien eine Steigerung der maximalen Energiedichte von +40% ermöglichen können. Das *Graphit*-Festkörperszenario erlaubt eine Vergrößerung der maximalen Leistungsdichte von +230% gegenüber konventionelle Flüssigelektrolytbatterien. Man sieht also, dass (i) eine Erhöhung der gravimetrischen Energiedichte möglich ist, diese aber keine „revolutionäre“ Steigerung darstellt, verglichen mit konventionellen Lithium-Ionen Batterien und (ii) die Festkörperbatteriebedingte Leistungsdichtesteigerung einen deutlichen Fortschritt, verglichen mit modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien darstellt.

Da nicht jede Batterieanwendung Masse-limitiert ist, sondern sehr oft der Batterie-Bauraum begrenzt ist, d.h. die volumetrische Leistungsfähigkeit einer Batterie entscheidend ist, sollen nun die volumetrischen Energie-/Leistungsdichte-Eigenschaften von Setup VII und VIII berechnet werden. Die Simulationsergebnisse der volumetrischen Energie-/Leistungsdichte-Eigenschaften der beiden Hochenergie-Festkörperbatterieszenarien sind in Abbildung 6.17 präsentiert. Die volumetrischen Ergebnisse zeichnen grundsätzlich das gleiche Bild wie die gravimetrischen Ergebnisse in Abbildung 6.16: Das *Lithium*/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Setup (VII) zeigt die höchste maximale Energiedichte und das *Graphit*/ $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ -Setup (VII) zeigt die höchste maximale Leistungsdichte. Allerdings spielt die gravimetrische Dichte der Batteriematerialien in der volumetrischen Auftragung keine Rolle, weswegen unter volumetrischen Gesichtspunkten Setup VIII nun eine 50% höhere maximale Energiedichte wie Setup VII besitzt. D.h. wenn die Batteriemasse zweitrangig ist, ist das *Lithium*-Setup dem *Graphit*-Setup vorzuziehen, falls eine maximale Energiedichte für eine Festkörperbatterieanwendung erforderlich ist. Vergleicht man die Simulationsergebnisse der volumetrischen Energie-/Leistungsdichte-Kenndaten der Festkörperzellen (rot und blau) mit der volumetrischen Leistungsfähigkeit von konventionellen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien

(grün), so stellt man fest, dass die möglichen Steigerungsraten deutlich höher ausfallen als aus der gravimetrischen Perspektive betrachtet (vgl. Abbildung 6.16 und 6.17). Die maximale volumetrische Energiedichte kann, verglichen mit modernen Flüssigelektrolytbatterien, mit Hilfe von Setup VIII verdoppelt werden, die maximale volumetrische Leistungsdichte mit Hilfe von Setup VII sogar versiebenfach. Diese Ergebnisse zeigen, dass Festkörperbatterien, insbesondere für Bauraum-limitierte Batterieanwendungen, sehr interessant sind.

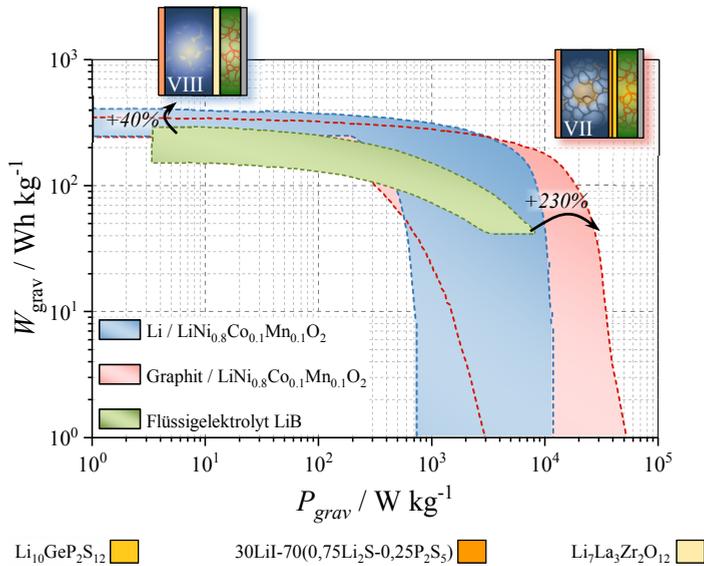


Abbildung 6.16: Simulationsergebnisse der gravimetrischen Energie-/Leistungsdichten der beiden Hochenergie-Festkörperbatterien Setup VII (rot) und VIII (blau) im Ragone-Diagramm. Die schraffierten Flächen im Ragone-Diagramm präsentieren den Bereich möglicher Energie-/Leistungsdichten, abhängig von der Elektrodenschichtdicke, wie in Abbildung 6.11 eingeführt. Die Simulationsparameter der beiden Szenarien können in Anhang A.4 nachgeschlagen werden. Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungseigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Daten aus [Van06], [Jos06] und [Jan16]). Die Steigerung der maximalen Energie-/Leistungsdichte der Festkörperbatterieszenarien gegenüber konventionellen Flüssigelektrolytbatterien ist mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

Mit Hilfe der in Abbildung 6.16 und 6.17 präsentierten Simulationsergebnisse soll nun die These, dass ausschließlich Festkörperbatterien mit Lithium-Anoden einen Vorteil gegenüber konventionellen Flüssigelektrolytbatterien bieten können, diskutiert werden: Abbildung 6.17 zeigt zwar deutlich, dass die höchste Energiedichtesteigerung nur mit Lithium-Anoden realisierbar ist, allerdings gilt dies nur für eine volumetrische Bewertung. Betrachtet man die gravimetrische Auftragung der Energie-/Leistungsdichten in Abbildung 6.16, so ist kein signifikanter Vorteil des *Lithium*-Setups gegenüber dem *Graphit*-Setup zu erkennen. Hinzu kommt, dass das *Graphit*-Setup gravimetrisch wie volumetrisch deutlich höhere Leistungsdichten

als das *Lithium*-Setup erwarten lässt. Diese Simulationen zeigen also, dass mit dem einzigen, aktuell bekannten Lithium-stabilen, hochleitfähigen Festelektrolyten ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) die gravimetrische Energiedichte ähnlich gesteigert werden kann wie mit einer *Graphit/Sulfid*-Materialkombination. Vergleicht man die *Graphit/Sulfid*-Festkörpermaterialkombination mit konventionellen Flüssigelektrolytbatterien, so sieht man, dass sowohl gravimetrisch, als auch volumetrisch eine Steigerung der Energie- und Leistungsdichte möglich erscheint, womit die These, dass ausschließlich Festkörperbatterien mit einer Lithium-Anode einen Vorteil gegenüber konventionellen Flüssigelektrolytbatterien besitzen, widerlegt ist.

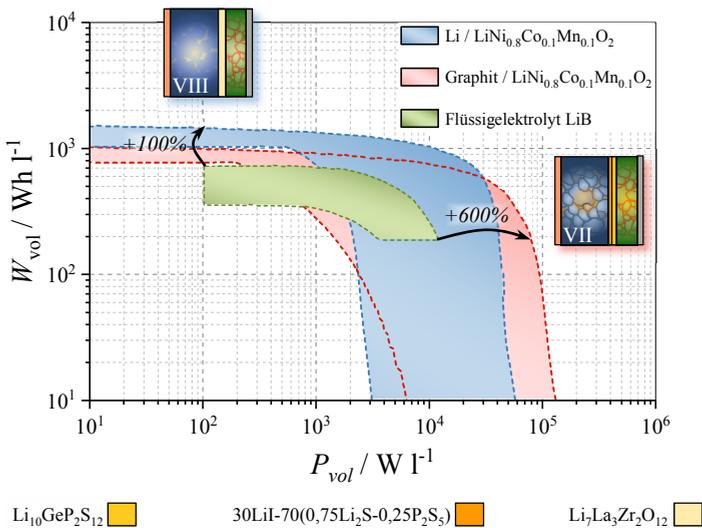


Abbildung 6.17: Simulationsergebnisse der volumetrischen Energie-/Leistungsdichten der beiden Hochenergie-Festkörperbatterien Setup VII (rot) und VIII (blau). Die schraffierten Flächen im Ragone-Diagramm präsentieren den Bereich möglicher Energie-/Leistungsdichten abhängig von der Elektrodenschichtdicke. Die Simulationsparameter der beiden Szenarien können in Anhang A.4 nachgeschlagen werden. Um die Simulationsergebnisse der Festkörperbatterien einordnen zu können, sind die Energie-/Leistungsdichteigenschaften von modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien als grüne Fläche eingefügt (abgeschätzt mit Hilfe von Messdaten aus [End14a] [Wei18]). Die Steigerung der maximalen Energie-/Leistungsdichte der Festkörperbatterieszenarien gegenüber konventionellen Flüssigelektrolytbatterien ist mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

6.4. Diskussion

Mit Hilfe des Festkörperbatteriemodells ist es möglich, wie in diesem Kapitel präsentiert, die Leistungsfähigkeit zukünftiger Festkörperbatterien realistisch abzuschätzen. Eine Vielzahl an Parametervariationen zeigen, dass sinnvolle Geometrie-, Mikrostruktur- und Materialoptimierungen an bereits heute erprobten Festkörper-Laborzellen, Energie- und Leistungsdichten versprechen, welche mit modernen Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien konkurrieren können bzw. deutliche Steigerungen gegenüber diesen ermöglichen.

Grundsätzlich zeigen die in dieser Arbeit präsentierten Simulationen, dass die Festkörperbatterie keine Technologie ist, die eine extrem hohe Energiedichtensteigerung auf Zellebene ermöglichen wird. Insbesondere die Steigerung der gravimetrischen Energiedichte wird mit Hilfe der Festkörpertechnologie nicht außerordentlich hoch ausfallen, da die gravimetrischen Dichten der Festelektrolytmaterialien deutlich größer als die von konventionellen Flüssigelektrolyten ausfallen, wodurch eine Festkörperbatterie relativ „schwer“ ist. Unter volumetrischem Gesichtspunkt betrachtet hingegen erlaubt die Festkörper-Technologie eine Energiedichtensteigerung bis hin zu einer Verdopplung der maximalen Energiedichte aktueller Flüssigelektrolyt Lithium-Ionen Batterien, da stabile Festelektrolyte den Einsatz von metallischem Lithium ermöglichen, welches eine extrem hohe volumetrische Kapazitätsdichte besitzt (siehe Abbildung 6.16 und 6.17).

Der mit Abstand größte Vorteile von Festkörperbatterien gegenüber konventionellen Flüssigelektrolytbatterien, ist jedoch ihre enorm hohe Leistungsdichte. Gravimetrisch wie volumetrisch erlaubt die Festkörpertechnologie eine Verdrei- bzw. Versiebenfachungen der Leistungsdichte, verglichen mit Flüssigelektrolytbatterien (siehe Abbildung 6.16 und 6.17), was bedeutet, dass sie Leistungsdichten ähnlich derer eines Superkondensators [Ske18] realistisch erscheinen lassen. Diese außergewöhnlich hohen Leistungsdichten sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass in den Kompositelektroden der Festkörperbatterien keine limitierende Elektrolytverarmungseffekte bei hohen Stromstärken auftreten, da Festelektrolyte eine Überführungszahl von eins besitzen (siehe Kapitel 2.2.1). Allerdings führen auch (i) geringe Ladungstransferwiderstände an fest/fest-Grenzflächen (vgl. Abbildung 4.16) und (ii) das geringe Volumen von hochkapazitiven Elektrodenmaterialien, wie z.B. Lithium, sehr dünn prozessierte Festelektrolytseparatoren und dicke Kompositelektroden zu einer effizienten Raumausnutzung und damit einer hohen Leistungsdichte.

Fasst man diese Erkenntnisse zusammen, so stellt man fest, dass Lithium-Ionen Festkörperbatterien zukünftig extrem hohe Leistungsdichten bei gleichzeitig hoher Energiedichte versprechen. Dies gilt insbesondere für die volumetrischen Dichten, was die Festkörperbatterie für Anwendungen mit limitiertem Batteriebauraum interessant macht, die in Bezug auf ihre Batteriemasse einen gewissen Spielraum zulassen. Das macht die Festkörperbatterie attraktiv für Hochleistungs-Powertools, Hybrid- und batteriebetriebene Elektrofahrzeuge. Unter der Annahme, dass zukünftige Elektrofahrzeuge ein ähnliches Batterievolumen wie die heutigen Elektrofahrzeuge besitzen, kann aus der berechneten volumetrischen Steigerung der

Energiedichte (Faktor zwei, siehe Abbildung 6.17) eine Verdopplung der Reichweite mittels Festkörperbatterien vorhergesagt werden. Dies würde einer elektrischen Reichweite von etwa 600 km entsprechen⁷, was in etwa die Reichweite aktueller Kleinwagen mit Ottomotor ist [ADA19]. Schätzt man ab, dass das Laden einer Festkörperbatterie durch die Leistungsdichtesteigerung um Faktor sieben (siehe Abbildung 6.17) auch siebenmal schneller geht, dann versprechen Festkörperbatterien Ladenzeiten kleiner 10 min⁸, was vergleichbar ist mit der Dauer, welche benötigt wird ein Verbrennungsfahrzeug zu betanken. Die Festkörperbatterie verspricht also die gleiche Mobilität und den gleichen Komfort in der Elektromobilität, wie wir es heute von unseren Verbrennungsmotoren gewohnt sind.

Neben der Prädiktion von höchsten Leistungsdichten bei gleichzeitig hohen Energiedichten, darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass die hier gezeigten Modellrechnungen sowohl (i) das mechanische Verhalten als auch (ii) die Verfahrenstechnik zur Herstellung von hochleistungsfähigen Festkörperbatterien, nicht abbilden können. Die hier gezeigten Modellrechnungen zeigen, was mit Hilfe der Festkörpertechnologie zukünftig möglich sein kann und liefern Designrichtlinien für gegebene Materialkombinationen. Die Entwicklung von zukünftigen Festkörperbatterien wird jedoch stark davon abhängen, ob sich ein wirtschaftliches Verfahren zur industriellen Festkörperzellenfertigung etablieren kann.

⁷ Abgeschätzt aus der Reichweite aktueller Elektrofahrzeuge: BMW i3 (120 Ah): 310 km (WLTP) [BMW18], Renault ZOE (Modelljahr 2018): 300 km (WLTP) [Ren18].

⁸ Abgeschätzt aus den Ladezeiten aktueller Elektrofahrzeuge: BMW i3 (120 Ah): 45 min (Gleichstrom, 50 kW bis SoC80%) [BMW18], Renault ZOE (Modelljahr 2018): 65 min (Wechselstrom, 37 kW bis SoC80%) [Ren18].

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modellierungsansatz entwickelt und validiert, welcher in der Lage ist die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Festkörperbatterien beliebigen Designs zu berechnen. Es konnte demonstriert werden, dass die Simulation der Energie- und Leistungsdichte einer Festkörperbatterie auf Basis von physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen erfolgen kann. Dazu wurde ein physikalisch motiviertes Impedanzmodell für Dünnschichtbatterien und Festkörperbatterien mit Kompositelektroden aufgestellt. Die Homogenisierung der 3D Kompositelektroden erfolgte mit einem Kettenleiteransatz, der sowohl die Geometrie- (Schichtdicke und Zellfläche) und Mikrostruktureigenschaften (Volumenanteil, Partikelgröße und Tortuosität), als auch die Elektrochemie (Ladungstransfer und Festkörperdiffusion) und Transportpfade (Leitfähigkeiten) in einer Kompositelektrode physikalisch motiviert beschreibt. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Festkörperbatterie ein realistischer Konkurrent für moderne Flüssigelektrolytbatterien ist, da Festkörperbatterien mit dreidimensional vernetzten Kompositelektroden (i) einem moderaten Energiedichtegewinn (+100%), (ii) extrem hohe Steigerungsraten der Leistungsdichte (+600%) bei (iii) gleichzeitig sehr geringem Volumen versprechen.

Diese Energie- und Leistungsdichten werden erreicht, wenn eine Festkörperbatterie folgende Eigenschaften besitzt:

- dicke Kompositelektroden (z.B. 300 μm)
- Aktivmaterialpartikel mit Durchmesser $< 5 \mu\text{m}$
- spez. Ladungstransferwiderstände $< 100 \Omega \text{ cm}^2$
- einen $\sim 10 \mu\text{m}$ dicken Festelektrolytseparator
- eine Festelektrolytleitfähigkeit $> 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$

Durch dicke Elektroden wird ausgenutzt, dass eine Festkörper-Kompositelektrode dank des Festelektrolyten (keine Verluste durch Elektrolytverarmung, da Überführungszahl = 1) deutlich dicker ausgeführt werden kann als die porösen Elektroden konventioneller Batterien (Überführungszahl Flüssigelektrolyt $\approx 0,3$), was die Energiedichte steigert. Sorgt man außerdem dafür, dass Partikelgröße, Ladungstransferwiderstand, Separatordicke, Festelektrolytleitfähigkeit und -dichte entsprechend gewählt werden, besitzen Festkörperbatterien zusätzlich sehr hohe Leistungsdichten.

Aufgrund des Ersatzschaltbildaufbaus, kann das in dieser Arbeit entwickelte Modell auf Standard-Computern gerechnet werden und ist mit geringem Aufwand zu parametrieren, was einen extrem vielseitigen Einsatz des Modells erlaubt. Dadurch kann dieses Modell von Forschern und Entwicklern verwendet werden, um unkompliziert (i) das Potential einer bestimmten Materialkombination oder eines Designs abzuschätzen und (ii) eine Festkörperbatterie-Entwicklung modellbasiert zu unterstützen bzw. zu optimieren.

Für die Entwicklung dieses Modells und die damit durchgeführte Technologiebewertung, waren diverse Schritte notwendig, die folgend noch einmal zusammengefasst beschrieben werden.

Impedanzmesstechnik Da die Impedanzdaten von Festkörperbatterien und Festelektrolyten Grundlage sämtlicher Untersuchungen dieser Arbeit und Basis des in Kapitel 5 eingeführten Modellierungsansatzes sind, wurde in dieser Arbeit intensiv an (i) einer Vielzahl von Impedanzmessbrücken und (ii) den optimalen Messbedingungen zur Impedanzcharakterisierung von Festkörperbatterien und Festelektrolyten gearbeitet (siehe Kapitel 3.3.1). Da die Relaxationszeiten von Korn- und Korngrenzprozessen in Festelektrolyten bei Frequenzen größer 1 MHz liegen (vgl. Abbildung 4.2), wurde insbesondere die Hochfrequenztauglichkeit unterschiedlicher Messbrücken untersucht, um sicherzustellen, dass Messdaten nicht durch hochfrequente Messfehler überlagert werden (siehe Seite 58). Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die impedanzspektroskopische Charakterisierung von Festelektrolytkeramiken am Besten mit einem vollkalibrierbaren Messaufbau der Firma *Keysight Technologies* (E4990A-120), welcher einen Frequenzbereich von 20 Hz bis 120 MHz abdeckt, durchgeführt werden sollte.

Die Dünnschicht-Festkörperbatterien (aktives Bauteil) wurde mit Hilfe eines *Solartron 1470E/1455 CellTest® Systems* charakterisiert, da die *Keysight* Messbrücke lediglich die Impedanzanalyse passiver Bauteile erlaubt. Um eine höchstmögliche Impedanzdatenqualität zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit ideale Messparameter für die Charakterisierung von Dünnschicht-Festkörperbatterien im Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 mHz erarbeitet. Dies beinhaltete die Identifikation und Kompensation von Hochfrequenzmessfehlern, sowie die Erarbeitung einer idealen Vorgehensweise der Einstellung eines Arbeitspunktes (Ladezustand bzw. Temperatur). Die intensive Auseinandersetzung mit der impedanzspektroskopischen Charakterisierung von Festelektrolyten und Dünnschichtbatterien bildete die Grundlage präziser quantitativer Auswertungen der Messdaten, was eine verlässliche Gewinnung von Modellparametern ermöglichte.

Quantifizierung von Grenzflächen- und Transportparametern Mit Hilfe präziser Hochfrequenz-Impedanzmesstechnik, war es in dieser Arbeit möglich, die Korn-/Korngrenzverluste in Festelektrolytkeramiken zu trennen. Am Beispiel von kommerziellen $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ -Festelektrolytkeramiken wurde eine Vorgehensweise entwickelt, welche, durch die Variation der Festelektrolytkontaktierung und des Festelektrolytgefüges, eine eindeutige Trennung

von Korn- und Korngrenzverlusten ermöglichte. Dazu wurde ein spezielles „Interface Zell-setup“ verwendet [Uhl16], welches eine nicht-blockierende Flüssigelektrolytkontaktierung von Festelektrolytkeramiken ermöglicht. Die Kombination aus nicht-blockierender „Interface Zell“-Kontaktierung und Hochfrequenz-Charakterisierung mittels blockierender Metallelektroden, ermöglichte die präzise Quantifizierung der Korn- und Korngrenz-Leitfähigkeitsbeiträge in einer LLTO-Festelektrolytkeramik. Die hohe Genauigkeit dieses Verfahrens ermöglichte es selbst feinste chemische Inhomogenitäten in einer Festelektrolytkeramik zu identifizieren [Bra17].

Durch die impedanzspektroskopische Charakterisierung einer kommerziellen *Lithium / LiPON/LiCoO₂*-Dünnschichtbatterie über einen breiten Arbeitsbereich (Ladezustand und Temperatur), war es möglich, (i) sämtliche in einer Festkörperbatterie auftretenden Verlustmechanismen zu identifizieren und (ii) eine Vielzahl von physikalischen Grenzflächen und Transportparametern zu bestimmen. Durch den einfachen geometrischen Aufbau ideal geeignet, diente die Dünnschichtbatterie als Modellsystem für die impedanzspektroskopische Charakterisierung von Festkörperbatterien. Die detaillierte Quantifizierung der ionischen Leitfähigkeit des LiPON-Festelektrolyten, des Lithium-Diffusionskoeffizienten im *LiCoO₂*-Kathodenmaterial und der spezifischen Ladungstransferwiderstände an Anode und Kathode, zeigte deutlich, dass die Leistungsfähigkeit einer Dünnschichtbatterie hauptsächlich durch den LiPON-Festelektrolyten bestimmt wird. Ein Vergleich der spezifischen Ladungstransferwiderstandswerte mit Werten konventioneller Flüssigelektrolytbatterien zeigte hingegen, dass der spezifische *LiCoO₂/LiPON*-Ladungstransferwiderstand um bis zu eine Größenordnung geringer ausfallen kann als in heutigen Flüssigelektrolytbatterien (siehe Abbildung 4.16). Das bedeutet: Fest/fest-Grenzflächen limitieren nicht per se die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien, sondern können bei geeigneter Prozesstechnik und Chemie sogar eine deutliche Verbesserung gegenüber konventionellen Flüssigelektrolytbatterien bieten.

Modellierung von Festkörperbatterien In dieser Arbeit wurde ein Festkörperbatterie-Modellierungsansatz entwickelt, der ausgehend von der Batterieimpedanz, der Ruhespannungskennlinie und der Batteriemasse bzw. dem Batterievolumen, eine physikalisch motivierte Berechnung der Energie- und Leistungsdichte ermöglicht. Dazu waren folgende Schritte notwendig: (i) Berechnung einer physikalisch motivierten Batterieimpedanz abhängig vom Batterieladezustand, (ii) Transformation der Batterieimpedanz vom Frequenzbereich in den Zeitbereich durch die Anpassung eines Verhaltensmodells, (iii) Subtraktion der so erhaltenen Überspannung von der Ruhespannungskennlinie, (iv) Integration über stromstärkenabhängige Entladekennlinien, um den Energieinhalt der Batterie zu bestimmen und (v) Normierung der Batterieenergie auf die Masse bzw. das Volumen der Batterie zur Berechnung der Energiedichte bzw. zusätzlich Normierung auf die Entladedauer zur Berechnung der Leistungsdichte (siehe Kapitel 5.1). Um den Einfluss von Separator- bzw. Elektrodenschichtdicke, Zellfläche, Partikelgröße, Volumenanteil, Tortuosität, Ladungstransfer und Festkörperdiffusion auf die Impedanz einer Kompositelektrode physikalisch sinnvoll berechnen zu können, wurde ein Kettenleitermodell für Kompositelektroden entwickelt, welches den Einfluss der genannten

Größen homogenisiert abbildet und somit die Vorhersage idealer Designs und Materialkombinationen ermöglicht. Der Modellierungsansatz konnte (i) mit eigenen Messwerten der Dünnschicht-Festkörperbatterie (*Lithium/LiPON/LiCoO₂*) und (ii) mit Hilfe von Literaturdaten einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden [Kat16] (*Li₄Ti₅O₁₂-Li₁₀GeP₂S₁₂ / Li₁₀GeP₂S₁₂ / LiCoO₂ (LiNbO₃ Beschichtung)-Li₁₀GeP₂S₁₂*) parametrieren und validiert werden [Bra18]. Die Validierungsergebnisse zeigten, dass dieser Modellierungsansatz in der Lage ist, den qualitativen Verlauf der Energie-/Leistungsdichte im Ragone-Diagramm sehr gut nachzubilden, dass allerdings quantitativ gewisse Abweichungen zwischen Simulationsergebnis und Messwerten entstehen (siehe Abbildung 5.4 bzw. 5.11). Dies lässt sich damit begründen, dass durch die Extrapolation von Impedanzdaten (Kleinsignalverhalten der Batterie) auf Entladekennlinien (Großsignalverhalten einer Batterie) stark nichtlineare Arbeitspunkte einer Festkörperbatterie nicht korrekt nachgebildet werden können. Die entscheidenden Parameter zur Abschätzung des Potentials der Festkörperbatterie-Technologie, d.h. der maximalen Energie- und Leistungsdichte eines Zelldesigns, können mit diesem Modell jedoch auch quantitativ sehr genau nachgebildet werden (maximaler Fehler <20%). Eine Fehlerbetrachtung zeigt, dass der Modellierungsansatz die Zielsetzung dieser Arbeit uneingeschränkt erfüllt (siehe Abbildung 5.11a).

Der Vorteil des in dieser Arbeit entwickelten Modellierungsansatzes zeigt sich in einer unkomplizierten Parametrierung, welche mit weniger als 30 Parametern auskommt, der universellen Einsetzbarkeit dank Implementierung in einer *MathWorks® MATLAB* Umgebung und einer geringen Rechenzeit (ca. 4 min auf einem Standard-Computer). Sämtliche Geometrie-, Mikrostruktur-, Elektrochemie- und Masseparameter können, wie in dieser Arbeit gezeigt, mit Mikroskopieverfahren, Impedanz- und Zykliererperimenten gewonnen werden, was den Einsatz des Modells sowohl im akademischen als auch dem industriellen Umfeld ermöglicht.

Modellbasierte Optimierung von Festkörperbatterien Nachdem das Festkörperbatteriemodell validiert wurde, konnte mit gezielten Parametervariationen (i) die Abhängigkeit der Energie- und Leistungsdichte von einer Vielzahl an Designparametern bestimmt und (ii) Material- und Designeigenschaften herausgearbeitet werden, die eine leistungsfähige Festkörperbatterie mit Kompositelektroden besitzen sollte:

- Separatordicke: $\sim 10 \mu\text{m}$
- Ionische Leitfähigkeit: $> 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$
- Spez. Ladungstransferwiderstand: $< 100 \Omega\text{cm}^2$
- Aktivmaterialpartikelgröße: $< 5 \mu\text{m}$

Nachdem die Leistungs-limitierenden Batterieeigenschaften identifiziert und optimiert wurden, konnte durch die Variation der Elektrodenschichtdicken aufgezeigt werden, wie das Zusammenspiel von Batteriemasse und -impedanz das Energie-/Leistungsdichte-Verhalten einer Festkörperbatterie mit Kompositelektroden beeinflusst. Dadurch konnte demonstriert werden, dass mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modells, eine optimale Elektro-

denschichtdicke, individuell für Hochenergie- oder Hochleistungsanwendungen, berechnet werden kann, was die Verwendung dieses Modells als Festkörperbatterie Design-Tool betont.

Schließlich konnten zwei für die Zukunft vielversprechende Materialkombinationen simuliert werden: Graphit/Sulfid/NMC811 (Setup VII) und Lithium/Oxid/NMC811 (Setup VIII). Ein Vergleich der beiden Materialkombinationen zeigte, dass ein relativ „schwerer“ Festelektrolyt, wie der $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Granat, zwar Lithium-stabil und hochleitfähig ist, aber bedingt durch seine hohe gravimetrische Dichte die Vorteile einer hochkapazitiven Lithium-Elektrode fast vollständig egalisiert, was dazu führt, dass man mit einer Graphit/Sulfid-Materialkombination ähnlich hohe gravimetrische Energiedichten erzielt, wie mit einer Lithium/Oxid-Materialkombination (siehe Abbildung 6.16). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der volumetrische Gewinn an Energiedichte gegenüber modernen Flüssigelektrolytbatterien deutlich höher als der gravimetrische Gewinn ausfällt, was bedeutet, dass Festkörperbatterien insbesondere für Anwendungen, welche über einen begrenzten Bauraum verfügen (z.B. im Automobil), interessant werden könnten. Ein Vergleich der maximal möglichen Energie- und Leistungsdichten der beiden Festkörperbatterie-Materialkombinationen mit den Energie-/Leistungsdichte-Daten moderner Flüssigelektrolytbatterien zeigte schließlich, dass die Festkörperbatterien insbesondere in puncto Leistungsdichte große Vorteile gegenüber der Flüssigelektrolytbatterie bieten. Dies macht die Festkörperbatterie zukünftig für Batterieanwendungen mit sehr hoher Leistungsanforderung, wie z.B. Powertools, hochinteressant.

Ausblick

Der in dieser Arbeit entwickelte Modellierungsansatz kann nun von Forschern und Entwicklern verwendet werden, um ihre individuelle Festkörperbatterie modellbasiert zu optimieren und dadurch schnell zu einem konkurrenzfähigen Produkt zu entwickeln. Da die Abweichung von Modellvorhersage zu Messwerten zwischen 5% und 20% liegt, kann man mit Hilfe des Modells bisher nur relativ grobe Aussagen darüber treffen, welche grundlegenden Design- und Materialeigenschaften notwendig sind, um eine leistungsfähige Festkörperbatterie zu bauen. Um zu präzisieren, wie man die letzten 10% aus einer Festkörperbatterie herauszuholen kann, muss die Modellabweichung minimiert werden, was durch eine genauere Berechnung der Entladekennlinien erzielt werden kann. Dazu muss eine Modellerweiterung entwickelt werden, die es ermöglicht das nichtlineare Batterieverhalten unter Last (das Abknicken der Entladekennlinie) besser abzubilden. Darüber hinaus ist ein Einsatz des Modells auch für die Optimierung von konventionellen Flüssigelektrolytbatterien vorstellbar, wobei speziell für diesen Fall die Berechnung der Überspannung aus einer Impedanz weiterentwickelt werden muss, um den stark nichtlinearen Einfluss der Elektrolytverarmung (Konzentrationspolarisation im Elektrolyten) auf das Entladeverhalten korrekt abbilden zu können.

A. Anhang

A.1. Dünnschichtbatterie

Messdatenqualität

Die Messdatenqualität der Dünnschichtbatterie-Impedanzdaten wird in dieser Arbeit mit Hilfe eines Kramers-Kronig Tests (siehe Kapitel 2.3.2) überprüft. Abbildung A.1a zeigt die Messdaten einer kommerziellen Dünnschichtbatterie (schwarze Kreise) und die entsprechende Kramers-Kronig $R||C$ -Anpassung an die Messdaten (rote Linie). Die Abweichungen zwischen der Anpassung der Kramers-Kronig transformierbaren $R||C$ -Glieder und den Messdaten ist in Abbildung A.1b zu sehen und wird nach [Sch14] mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$\Delta_{Re}(\omega) = \frac{\Re\{Z_{Messung}(\omega)\} - \Re\{Z_{R||C}(\omega)\}}{|Z_{Messung}(\omega)|} \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta_{Im}(\omega) = \frac{\Im\{Z_{Messung}(\omega)\} - \Im\{Z_{R||C}(\omega)\}}{|Z_{Messung}(\omega)|} \quad (\text{A.2})$$

$\Delta(\omega)$: Residuum; $Z_{Messung}(\omega)$: Impedanzmesswert; $Z_{R||C}(\omega)$: Impedanz des Kramers-Kronig $R||C$ -Fit

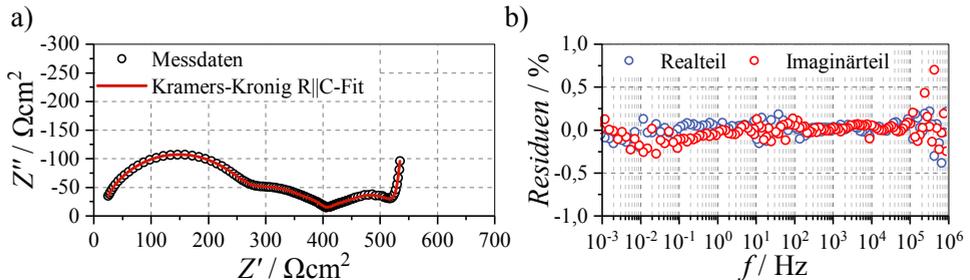


Abbildung A.1: a) Impedanzdaten im Nyquist Diagramm einer kommerziellen Dünnschichtbatterie bei $T = 25\text{ °C}$ und SoC 60%. Das Impedanzspektrum wurde mit einer Solartron 1470E/14555 CellTest® System aufgenommen (siehe Kapitel 3.3.1) und der Arbeitspunkt (Temperatur und Ladezustand) nach dem Vorgehen, welches in in Kapitel 4.1.2 beschrieben wird, angefahren. b) Residuen eines Kramers-Kronig Tests (siehe Kapitel 2.3.2) der Impedanzdaten aus a) zur Überprüfung der Messdatenqualität.

Die Kramers-Kronig Residuen der Dünnschichtbatterie-Impedanzdaten in Abbildung A.1b weisen (i) keine systematische Abweichung zwischen Messdaten und Kramers-Kronig transformierbaren $R||C$ -Gliedern und (ii) ein sehr geringes Rauschen auf. Dies verdeutlicht, dass (i) die Messdaten kausal, zeitinvariant und (ii) das Messrauschen sehr gering ist, was die Bestätigung einer hohen Messdatenqualität über den gesamten Frequenzbereich, von 1 MHz bis 1 mHz, ist. Das hier gezeigte Beispiel bestätigt, dass die in dieser Arbeit verwendeten Impedanzmessparameter (Amplitude, Einschwingzeit, Integrationszeit etc.) und die Vorgehensweise zum Einstellen eines stationären Arbeitspunktes (Temperatur und Ladezustand) korrekt erfolgt sind.

Multisine-Impedanzmessungen unter Last

Zur Untersuchung der Stromabhängigkeit unterschiedlicher Dünnschichtbatterieverluste werden in dieser Arbeit „Multisine-Impedanzmessungen“ durchgeführt. Bei dieser Art der Impedanzmessung werden, nicht wie bei der klassischen Impedanzspektroskopie (siehe Kapitel 2.3), einzelne Frequenzen nacheinander, sondern, mit Hilfe eines modulierten Signals, mehrere Frequenzen gleichzeitig angeregt. Dadurch verkürzt sich die Messdauer um ein vielfaches, allerdings ist das Signal zu Rausch Verhältnis deutlich schlechter, als bei der klassischen Impedanzspektroskopie. Da die Messdauer bei Multisine-Messungen sehr gering ist, können jedoch Impedanzmessungen unter Last durchgeführt werden, d.h. z.B. während einer Entladung aufgezeichnet werden, ohne dass die Batterie ihren Arbeitspunkt (Ladezustand) entscheidend verlässt. Man kann also mit dieser Art Messung Impedanzdaten aufzeichnen, welche der Forderung nach Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität genügen, falls die Änderung des Ladezustands der Batterie sich über die Messdauer nur minimal ändert. Um dem zu genügen, werden in dieser Arbeit Multisine-Impedanzmessungen unter Last zwischen 1 MHz

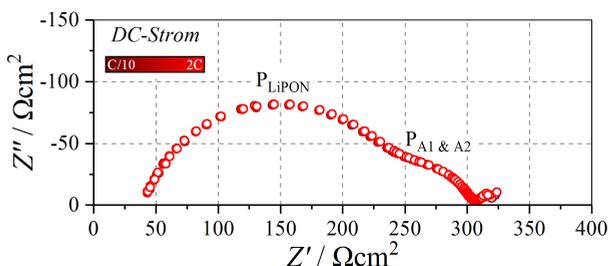


Abbildung A.2: Impedanzdaten einer Dünnschichtzelle aufgenommen mittels Multisine-Anregung unter Last für C/10, C/2, 1C und 2C Ströme bei 25 °C und SoC60% (Spektren sind deckungsgleich). Da es wichtig ist die Impedanzdaten unter Last sehr schnell aufzuzeichnen damit die Dünnschichtbatterie ihren Arbeitspunkt während der Messdauer nicht ändert, wurden die Impedanzdaten mittels Multisine-Anregung von 1 MHz bis 0,3 Hz aufgezeichnet (Maximale SoC-Änderung über der Messdauer eines Impedanzspektrums <1%).

und 0,3 Hz durchgeführt, was dafür sorgt, dass die während der Messzeit überstrichene Ladungszustandsänderung kleiner 1% SoC bleibt. Durch die begrenzte Messdauer und die damit verbundene Minimalfrequenz von 0,3 Hz, können nur der LiPON-Polarisationsprozess und die Anodenprozesse mittels Multisine-Impedanzmessungen aufgelöst werden (die Kathodenprozesse liegen bei tieferen Frequenzen, vgl. Abbildung 4.9). Ein Vergleich der Impedanzspektren in Abbildung A.2, welche bei unterschiedlichen DC-Strömen aufgezeichnet wurden, zeigt, dass keine DC-Stromabhängigkeit des LiPON- und der Anoden-Prozesse zu erkennen ist. Die Polarisationsprozesse sind, unabhängig vom DC-Strom, deckungsgleich.

A.2. Mikrostruktur Kompositelektroden

Für die Parametrierung des Festkörperbatteriemodells in Kapitel 5.3.3 werden Mikrostrukturparameter benötigt, welche aus REM-Aufnahmen der Veröffentlichung [Kat16] abgeschätzt werden müssen. Um die Partikelgröße, sowie Volumenanteil der Materialphase bestimmen zu können, werden dazu die beiden REM-Aufnahmen in Abbildung A.3 ausgewertet. Dazu werden die Aktivmaterialphasen der Originalaufnahmen aus [Kat16] (schwarz-weiß) farbig eingefärbt (Anodenmaterial: blau, Kathodenmaterial: grün). Diese händische Segmentierung ermöglicht die Bestimmung der mittleren Partikelgröße über ein kreisförmiges Flächenäquivalent der segmentierten Aktivmaterialpartikel. Mit diesem Verfahren kann die mittlere Partikelgröße des Anodenmaterials zu 3,5 μm und die mittlere Partikelgröße des Kathodenmaterials zu 3,7 μm bestimmt werden. Des weiteren ermöglichen die segmentierten REM-Aufnahmen die Plausibilisierung der aus Masseanteilen bestimmten Volumenanteile der Aktivmaterialien ($\epsilon_{am,Anode} = 0,26$, $\epsilon_{am,Kathode} = 0,41$).

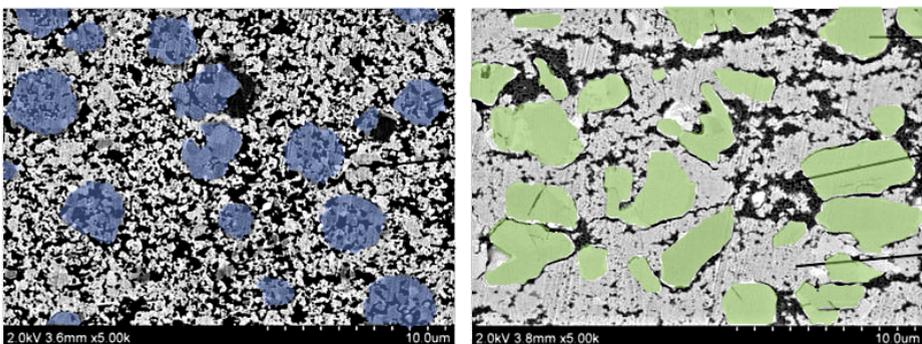


Abbildung A.3: REM-Aufnahmen der Kompositelektroden aus der Veröffentlichung [Kat16]. Rechts die Kompositkathode und links die Kompositanode. Die Aktivmaterialien der Kompositelektroden wurden farblich hervorgehoben: Das Anodenaktivmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ blau und das Kathodenaktivmaterial LiCoO_2 grün. Die graue Phase in den REM-Aufnahmen zeigt den $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Festelektrolyten und die schwarze Phase den Leitruß und die Restporosität.

A.3. Anwendungsbeispiel des Modells für Festkörperbatterien mit Kompositelektroden

Im Rahmen des BMBF geförderten Projekts FELIZIA (Förderkennzeichen: 03XP0026G) wurde in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Janek der *Justus-Liebig-Universität Gießen* (JLU) das in Kapitel 5.3 eingeführte Modell für Festkörperbatterien mit Kompositelektroden eingesetzt. Das Modell wurde verwendet, um das Energie-/Leistungsdichte-Verhalten zweier Festkörper-Laborzellen (Setup A & B) zu simulieren. Die Laborzellen bestehen aus einer Lithium-Anode, einem β - Li_3PS_4 -Festelektrolytseparator und einer β - Li_3PS_4 - $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ -Kompositkathode. Beide Zelldesigns (Zelltyp A & B) unterscheiden sich lediglich in der Dicke des verwendeten Festelektrolytseparators (Zelltyp A: 425 μm und Zelltyp B: 212 μm) und der Dicke der Kompositkathode (A: 40 μm und B: 80 μm).

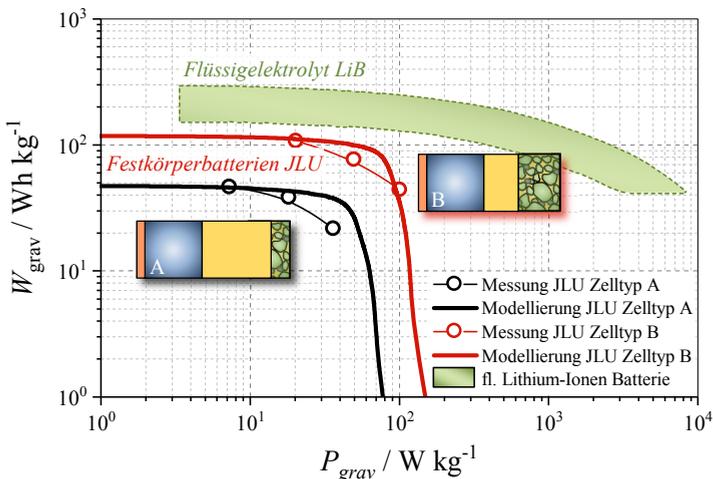


Abbildung A.4: Messdaten und Modellierungsergebnis der Energie-/Leistungsdichte-Charakteristik zweier Lithium/ β - Li_3PS_4 / $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ - β - Li_3PS_4 Laborzellen der AG Janek (*Justus-Liebig-Universität Gießen*). Beide Zellen unterscheiden sich nur in der Festelektrolytseparatordicke (A: 425 μm , B: 212 μm) und in der Dicke der Kompositkathode (A: 40 μm , B: 80 μm).

Um zu überprüfen, ob es möglich ist das gemessene Energie-/Leistungsdichte-Verhalten solch einer Festkörperbatterie mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modells zu simulieren, wurde das Modell zunächst mit Hilfe von Impedanzdaten, der Ruhespannungskennlinie und den Geometrie- (Schichtdicken, Zellfläche) bzw. Mikrostrukturdaten (Partikelgrößen und Volumenanteile), welche aus Messungen bzw. dem Zellaufbau von Setup A bekannt waren,

parametriert¹ (Modellparameter siehe Tabelle A.9). Ein Vergleich der Messdaten mit den Simulationsergebnissen in Abbildung A.4 (schwarz), zeigt, dass der in dieser Arbeit entwickelte Modellierungsansatz in der Lage ist auch da Energie-/Leistungsdichte-Verhalten solch einer Festkörperbatterie qualitativ zu beschreiben.

Ändert man im Modell nun lediglich die Schichtdicke des Festelektrolytseparators von 425 μm (Setup A) auf 212 μm (Setup B) und die Kathodenschichtdicke von 40 μm (Setup A) auf 80 μm (Setup B), so erhält man die dunkelrote Kurve in Abbildung A.4. Vergleicht man die Simulationsergebnisse von Setup B mit Messdaten dieses Zellsetups, so ist deutlich zu erkennen, dass das hier eingeführte Modell die Schichtdickenabhängigkeit der Energie-/Leistungsdichte vom Separator und der Kompositelektrode korrekt wiedergibt. Dieses Bsp. zeigt, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Modellierungsansatz mit einem sehr geringen Parametrierungsaufwand in der Lage ist das qualitative Energie-/Leistungsdichteverhalten von unterschiedlichsten Festkörperbatterien mit Kompositelektroden zu präzisieren und unterstreicht damit die Glaubwürdigkeit des physikalisch motivierten Modells.

¹ Die Zuordnung von physikalischen Verlustmechanismen zu den Polarisationsanteilen im Impedanzspektrum von Setup A und B wurde in einer gemeinsamen Publikation mit S. Randau et al. (JLU) veröffentlicht [Ran19].

A.4. Simulationsparameter

Tabelle A.1: Setup I Modellparameter einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ / $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ / LiCoO_2 (LiNbO_3 Beschichtung)- $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Zelle, wie in [Kat16] veröffentlicht.

	Parameter		Wert	
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm ²	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{\text{separator}}$	240 μm	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	103 μm	
		l_{Kathode}	28 μm	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{\text{ion,Anode}}$	0,65	
		$\epsilon_{\text{am,Anode}}$	0,26	
		$\epsilon_{\text{cb,Anode}}$	0,09	
		$\epsilon_{\text{ion,Kathode}}$	0,49	
		$\epsilon_{\text{am,Kathode}}$	0,41	
		$\epsilon_{\text{cb,Kathode}}$	0,10	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{\text{ort ion,Anode}}$	1,5	
		$\tau_{\text{ort e-Anode}}$	2,6	
		$\tau_{\text{ort ion,Kathode}}$	1,9	
		$\tau_{\text{ort e-Kathode}}$	1,8	
	<i>Partikelgröße</i>	$PS_{\text{am,Anode}}$	3,5 μm	
		$PS_{\text{am,Kathode}}$	3,7 μm	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	σ_{e-}	$4,0 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
<i>spez.</i>		$\rho_{\text{CT,Anode}}$	80 Ωcm ²	
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{\text{CT,Kathode}}$	40 Ωcm ²	
<i>Ladungstransfer-Relaxationszeit</i>		$\tau_{\text{CT,Anode}}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ s	
		$\tau_{\text{CT,Kathode}}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ s	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{\text{Diff,Anode}}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$ m ² s ⁻¹	
		$D_{\text{Diff,Kathode}}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$ m ² s ⁻¹	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	siehe Abbildung 5.7b	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{\text{spez. Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}$	172 mAh g ⁻¹	
	$c_{\text{spez. LiCoO}_2}$	127 mAh g ⁻¹		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	88 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C	

Tabelle A.2: Setup II Modellparameter einer $Li_4Ti_5O_{12}$ - $Li_{10}GeP_2S_{12}$ / $Li_{10}GeP_2S_{12}$ / $LiCoO_2$ ($LiNbO_3$ Beschichtung)- $Li_{10}GeP_2S_{12}$ Zelle.

	Parameter		Wert
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm ²
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	10 μm
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	103 μm
		$l_{Kathode}$	28 μm
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,65
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,26
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,09
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,49
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,41
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,10
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort\ ion,Anode}$	1,5
		$\tau_{Iort\ e-,Anode}$	2,6
		$\tau_{Iort\ ion,Kathode}$	1,9
		$\tau_{Iort\ e-,Kathode}$	1,8
	<i>Partikelgröße</i>	$p_{Sam,Anode}$	3,5 μm
		$p_{Sam,Kathode}$	3,7 μm
Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
	<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	σ_{e-}	$4,0 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
	<i>spez.</i>	$\rho_{CT,Anode}$	80 Ωcm ²
	<i>Ladungstransferwiderstand</i>	$\rho_{CT,Kathode}$	40 Ωcm ²
	<i>Ladungstransfer-</i>	$\tau_{CT,Anode}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ s
	<i>Relaxationszeit</i>	$\tau_{CT,Kathode}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ s
	<i>Diffusionskoeffizient</i>	$D_{Diff,Anode}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$ m ² s ⁻¹
		$D_{Diff,Kathode}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$ m ² s ⁻¹
	<i>diff. Kapazität</i>	C_0	siehe Abbildung 5.7b
	<i>spez. Kapazität</i>	$c_{spez. Li_4Ti_5O_{12}}$	172 mAh g ⁻¹
$c_{spez. LiCoO_2}$		127 mAh g ⁻¹	
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	29 mg
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C

Tabelle A.3: Setup III Modellparameter einer $Cu/Li_4Ti_5O_{12}-Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}/LiCoO_2(LiNbO_3$ Beschichtung)- $Li_{10}GeP_2S_{12}/Al$ Zelle.

	Parameter		Wert	
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm^2	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	$10 \text{ }\mu\text{m}$	
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	$7 \text{ }\mu\text{m}$	
		l_{Al}	$5 \text{ }\mu\text{m}$	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	$103 \text{ }\mu\text{m}$	
		$l_{Kathode}$	$28 \text{ }\mu\text{m}$	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,65	
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,26	
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,09	
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,49	
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,41	
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,10	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort \text{ ion},Anode}$	1,5	
		$\tau_{Iort \text{ e-},Anode}$	2,6	
		$\tau_{Iort \text{ ion},Kathode}$	1,9	
		$\tau_{Iort \text{ e-},Kathode}$	1,8	
	<i>Partikelgröße</i>	$PS_{am,Anode}$	$3,5 \text{ }\mu\text{m}$	
		$PS_{am,Kathode}$	$3,7 \text{ }\mu\text{m}$	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	σ_{e-}	$4,0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$
		<i>spez.</i>	$\rho_{CT,Anode}$	$80 \text{ }\Omega\text{cm}^2$
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Kathode}$	$40 \text{ }\Omega\text{cm}^2$	
<i>Ladungstransfer-</i>		$\tau_{CT,Anode}$	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	
<i>Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Kathode}$	$2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}$	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Anode}$	$1,0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
		$D_{Diff,Kathode}$	$1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	siehe Abbildung 5.7b	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Li_4Ti_5O_{12}}$	172 mAh g^{-1}	
	$c_{spez. LiCoO_2}$	127 mAh g^{-1}		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	36 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	

Tabelle A.4: Setup IV Modellparameter einer $Cu/Li_4Ti_5O_{12}-Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}/LiCoO_2(LiNbO_3$ Beschichtung)- $Li_{10}GeP_2S_{12}/Al$ Zelle.

	Parameter		Wert	
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm ²	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	10 μm	
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	7 μm	
		l_{Al}	5 μm	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	60 μm	
		$l_{Kathode}$	28 μm	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,05	
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,05	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort\ ion,Anode}$	3,0	
		$\tau_{Iort\ e-,Anode}$	1,4	
		$\tau_{Iort\ ion,Kathode}$	3,0	
		$\tau_{Iort\ e-,Kathode}$	1,4	
	<i>Partikelgröße</i>	$pS_{am,Anode}$	3,5 μm	
		$pS_{am,Kathode}$	3,7 μm	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	σ_{e-}	$4,0 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
<i>spez.</i>		$\rho_{CT,Anode}$	80 Ωcm ²	
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Kathode}$	40 Ωcm ²	
<i>Ladungstransfer-</i>		$\tau_{CT,Anode}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ s	
<i>Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Kathode}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ s	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Anode}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$ m ² s ⁻¹	
		$D_{Diff,Kathode}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$ m ² s ⁻¹	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	siehe Abbildung 5.7b	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Li_4Ti_5O_{12}}$	172 mAh g ⁻¹	
	$c_{spez. LiCoO_2}$	127 mAh g ⁻¹		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	28 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C	

Tabelle A.5: Setup V Modellparameter einer $Cu/Li_4Ti_5O_{12}-Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}/LiCoO_2(LiNbO_3$ Beschichtung)- $Li_{10}GeP_2S_{12}/Al$ Zelle.

	Parameter		Wert	
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm^2	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	$10 \text{ }\mu\text{m}$	
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	$7 \text{ }\mu\text{m}$	
		l_{Al}	$5 \text{ }\mu\text{m}$	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	$21 \text{ }\mu\text{m}$	
		$l_{Kathode}$	$10 \text{ }\mu\text{m}$	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,05	
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,05	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort \text{ ion},Anode}$	3,0	
		$\tau_{Iort \text{ e-},Anode}$	1,4	
		$\tau_{Iort \text{ ion},Kathode}$	3,0	
		$\tau_{Iort \text{ e-},Kathode}$	1,4	
	<i>Partikelgröße</i>	$PS_{am,Anode}$	$3,5 \text{ }\mu\text{m}$	
		$PS_{am,Kathode}$	$3,7 \text{ }\mu\text{m}$	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	σ_{e-}	$4,0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$
		<i>spez.</i>	$\rho_{CT,Anode}$	$80 \text{ }\Omega\text{cm}^2$
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Kathode}$	$40 \text{ }\Omega\text{cm}^2$	
<i>Ladungstransfer-</i>		$\tau_{CT,Anode}$	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	
<i>Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Kathode}$	$2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}$	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Anode}$	$1,0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	
		$D_{Diff,Kathode}$	$1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	siehe Abbildung 5.7b	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Li_4Ti_5O_{12}}$	172 mAh g^{-1}	
	$c_{spez. LiCoO_2}$	127 mAh g^{-1}		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	15 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	

Tabelle A.6: Setup VI Modellparameter einer $Cu/Li_4Ti_5O_{12}-Li_{10}GeP_2S_{12}/Li_{10}GeP_2S_{12}/LiCoO_2(LiNbO_3$ Beschichtung)- $Li_{10}GeP_2S_{12}/Al$ Zelle.

	Parameter		Wert	
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm ²	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	10 μm	
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	7 μm	
		l_{Al}	5 μm	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	643 μm	
		$l_{Kathode}$	300 μm	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,05	
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,05	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort\ ion,Anode}$	3,0	
		$\tau_{Iort\ e-,Anode}$	1,4	
		$\tau_{Iort\ ion,Kathode}$	3,0	
		$\tau_{Iort\ e-,Kathode}$	1,4	
	<i>Partikelgröße</i>	$p_{Sam,Anode}$	3,5 μm	
		$p_{Sam,Kathode}$	3,7 μm	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	$1,2 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	σ_{e-}	$4,0 \cdot 10^{-2}$ S cm ⁻¹
<i>spez.</i>		$\rho_{CT,Anode}$	80 Ωcm ²	
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Kathode}$	40 Ωcm ²	
<i>Ladungstransfer-</i>		$\tau_{CT,Anode}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ s	
<i>Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Kathode}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ s	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Anode}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$ m ² s ⁻¹	
		$D_{Diff,Kathode}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$ m ² s ⁻¹	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	siehe Abbildung 5.7b	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Li_4Ti_5O_{12}}$	172 mAh g ⁻¹	
	$c_{spez. LiCoO_2}$	127 mAh g ⁻¹		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	222 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C	

Tabelle A.7: Setup VII Modellparameter einer $Cu/Graphit-30Li-70(0,75Li_2S-0,25P_2S_5)/Li_{10}GeP_2S_{12}/LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2-Li_{10}GeP_2S_{12}/Al$ Zelle. Dieser Zellaufbau ist inspiriert aus der Veröffentlichung [Kat18].

	Parameter		Wert	
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm^2	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	$10 \text{ }\mu\text{m}$	
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	$7 \text{ }\mu\text{m}$	
		l_{Al}	$5 \text{ }\mu\text{m}$	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	$33 \text{ }\mu\text{m} - 700 \text{ }\mu\text{m}$	
		$l_{Kathode}$	$28 \text{ }\mu\text{m} - 600 \text{ }\mu\text{m}$	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,70	
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,00	
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,05	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{\text{tort ion,Anode}}$	3,0	
		$\tau_{\text{tort e-,Anode}}$	1,0	
		$\tau_{\text{tort ion,Kathode}}$	3,0	
		$\tau_{\text{tort e-,Kathode}}$	1,4	
	<i>Partikelgröße</i>	$pS_{am,Anode}$	$10,0 \text{ }\mu\text{m}$	
		$pS_{am,Kathode}$	$4,0 \text{ }\mu\text{m}$	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	$\sigma_{ion,Kathode}$	$3,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
			$\sigma_{ion,Anode}$	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	$\sigma_{e-,Anode}$	$0,7 \text{ S cm}^{-1}$
$\sigma_{e-,Kathode}$			$0,3 \text{ S cm}^{-1}$	
<i>spez. Ladungs- transferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Anode}$	$1 \text{ }\Omega\text{cm}^2$	
		$\rho_{CT,Kathode}$	$15 \text{ }\Omega\text{cm}^2$	
<i>Ladungstransfer- Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Anode}$	$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$	
		$\tau_{CT,Kathode}$	$5,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}$	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Anode}$	$5,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
		$D_{Diff,Kathode}$	$5,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	nach Gleichung 5.22	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Graphit}$	370 mAh g^{-1}	
		$c_{spez. NMC811}$	200 mAh g^{-1}	
Masse		<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	$26 \text{ mg} - 391 \text{ mg}$

Tabelle A.8: Setup VIII Modellparameter einer *Cu/Lithium-Li₇La₃Zr₂O₁₂/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂-Li₇La₃Zr₂O₁₂/Al* Zelle. Dieser Zellaufbau ist inspiriert aus den Veröffentlichungen [Hit18] [Liu18] [Kat14].

	Parameter	Wert		
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	1 cm ²	
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	10 μm	
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	7 μm	
		l_{Al}	5 μm	
	<i>Kompositdicke</i>	l_{Anode}	16 μm - 333 μm	
		$l_{Kathode}$	28 μm - 600 μm	
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{ion,Anode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Anode}$	0,70	
		$\epsilon_{cb,Anode}$	0,00	
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,30	
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,65	
		$\epsilon_{cb,Kathode}$	0,05	
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort\ ion,Anode}$	3,0	
		$\tau_{Iort\ e-,Anode}$	1,4	
		$\tau_{Iort\ ion,Kathode}$	3,0	
		$\tau_{Iort\ e-,Kathode}$	1,4	
	<i>Partikelgröße</i>	$p_{Sam,Anode}$	3,7 μm	
		$p_{Sam,Kathode}$	3,5 μm	
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}	1,0·10 ⁻³ S cm ⁻¹
		<i>elektr. Leitfähigkeit</i>	$\sigma_{e-,Anode}$	1,0·10 ⁵ S cm ⁻¹
$\sigma_{e-,Kathode}$			4,0·10 ⁻² S cm ⁻¹	
<i>spez.</i>		$\rho_{CT,Anode}$	1 Ωcm ²	
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Kathode}$	150 Ωcm ²	
<i>Ladungstransfer-Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Anode}$	3,0·10 ⁻³ s	
		$\tau_{CT,Kathode}$	3,0·10 ⁻⁴ s	
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Kathode}$	1,0·10 ⁻¹⁴ m ² s ⁻¹	
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	nach Gleichung 5.22	
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Lithium}$	3860 mAh g ⁻¹	
	$c_{spez. NMC811}$	200 mAh g ⁻¹		
Masse	<i>Zellmasse</i>	m_{Zelle}	27 mg - 350 mg	
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C	

Tabelle A.9: JLU Setup A & B: Modellparameter der *Cu/Lithium/β-Li₃PS₄/β-Li₃PS₄-LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O₂* Laborzelle der JLU Gießen.

	Parameter		Wert
Geometrie	<i>Zellfläche</i>	A_{Zelle}	0,785 cm ²
	<i>Festelektrolytdicke</i>	$l_{Separator}$	425 μm (A), 212 μm (B)
	<i>Stromableiter</i>	l_{Cu}	40 μm
	<i>Elektroden dicke</i>	l_{Anode}	120 μm
		$l_{Kathode}$	40 μm (A), 80 μm (B)
Mikrostruktur	<i>Volumenanteil</i>	$\epsilon_{Li,Anode}$	1,00
		$\epsilon_{ion,Kathode}$	0,53
		$\epsilon_{am,Kathode}$	0,47
	<i>Tortuosität</i>	$\tau_{Iort\ ion,Kathode}$	1,8
		$\tau_{Iort\ e-,Kathode}$	2,0
	<i>Partikelgröße</i>	$ps_{am,Kathode}$	12 μm
	Elektrochemie	<i>ion. Leitfähigkeit</i>	σ_{ion}
<i>elektr. Leitfähigkeit</i>		$\sigma_{e-,Anode}$	1,0·10 ⁵ S cm ⁻¹
		$\sigma_{e-,Kathode}$	2,4·10 ⁻⁴ S cm ⁻¹
<i>spez.</i>		$\rho_{CT,Anode}$	56 Ωcm ²
<i>Ladungstransferwiderstand</i>		$\rho_{CT,Kathode}$	388 Ωcm ²
<i>Ladungstransfer-</i>		$\tau_{CT,Anode}$	8,5·10 ⁻⁶ s
<i>Relaxationszeit</i>		$\tau_{CT,Kathode}$	1,7·10 ⁻⁴ s
<i>Diffusionskoeffizient</i>		$D_{Diff,Kathode}$	3,8·10 ⁻¹⁰ cm ² s ⁻¹
<i>diff. Kapazität</i>		C_0	nach Gleichung 5.22
<i>spez. Kapazität</i>		$c_{spez. Lithium}$	3860 mAh g ⁻¹
	$c_{spez. NMC622}$	180 mAh g ⁻¹	
Masse	<i>grav. Dichten</i>	m_{Zelle}	105 mg (A), 84 mg (B)
Temperatur	<i>Zelltemperatur</i>	T_{Zelle}	25 °C

Tabelle A.10: Gravimetrische Dichten der Zellkomponenten (ρ_m).

$Li_{10}GeP_2S_{12}$:	$2,0 \text{ gcm}^{-3}$
$30LiI - 70(0,75Li_2S - 0,25P_2S_5)$:	$2,0 \text{ gcm}^{-3}$
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$:	$4,8 \text{ gcm}^{-3}$
$LiCoO_2$:	$4,2 \text{ gcm}^{-3}$
$LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$:	$4,8 \text{ gcm}^{-3}$
$LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$:	$4,8 \text{ gcm}^{-3}$
$Li_4Ti_5O_{12}$:	$1,6 \text{ gcm}^{-3}$
Graphit:	$2,3 \text{ gcm}^{-3}$
Lithium:	$0,5 \text{ gcm}^{-3}$
Leitruß:	$1,8 \text{ gcm}^{-3}$
Al:	$2,7 \text{ gcm}^{-3}$
Cu:	$8,9 \text{ gcm}^{-3}$

A.5. Betreute Studentische Arbeiten

- Florian König, *Modellierung von Festkörperbatterien*, Masterarbeit, 2017.
- Mario Marcel Kehrer, *Hochfrequente Impedanzspektroskopie an Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2017, (Betreuung zusammen mit Michael Dippon).
- Sarah van den Hazel, *Chemische Charakterisierung von $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ und $LiCoO_2$ als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Festelektrolytbatterien*, Technikerarbeit, 2016.
- Christopher Wurst, *Modellierung von Dünnschicht Festkörperbatterien*, Masterarbeit, 2016.
- Christian Chamfort Kameni Tsamo, *Untersuchung der Schichtleitfähigkeit poröser Elektroden*, Bachelorarbeit, 2015.

A.6. Veröffentlichungen

Im Folgenden findet sich eine Auflistung von Veröffentlichungen, die während dieser Arbeit entstanden sind, unterteilt in Journal-Beiträge und Tagungsbeiträge.

Journal-Beiträge

- S. Randau, D.A. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, W. Zeier, F. Richter, J. Janek, *Benchmarking the Performance of All-Solid-State Lithium Batteries with Thiophosphate Solid Electrolyte*, in preparation, 2019.
- P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Assessment of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries*, Journal of Power Sources 393, S. 119-127, 2018.
- M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge*, Electrochimica Acta 243, S. 250-259, 2017.
- P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, *Separation of the Bulk and Grain Boundary Contributions to the Total Conductivity of Solid Lithium-Ion Conducting Electrolytes*, Journal of Electroceramics 38, S. 157-167, 2017.
- C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Interface and Grain Boundary Resistance of a Lithium Lanthanum Titanate $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ Solid Electrolyte*, Journal of Power Sources 307, S. 578-586, 2016.

Tagungsbeiträge

- E. Ivers-Tiffée, P. Braun, M. Weiss, *Performance Modeling of All-Solid-State Batteries*, The 59th Battery Symposium in Japan (Osaka, Japan), November 2018.
- P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, S. Randau, F. Richter, J. Janek, *Performance Modeling of All-Solid-State Batteries*, 3rd Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries (Frankfurt, Deutschland), November 2018.
- S. Randau, D. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W.G. Zeier, F.H. Richter, J. Janek, *All-Solid-State Battery using NCM-622 and a Lithium Metal Anode for Reference Performance and Literature Overview with Ragone Plot*, 3rd Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries (Frankfurt, Deutschland), November 2018.

- F.H. Richter, S. Randau, D. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W.G. Zeier, J. Janek, *A minimal all-solid-state battery with lithium metal*, 3rd Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries (Frankfurt, Deutschland), November 2018.
- E. Ivers-Tiffée, M. Weiss, P. Braun, *Akkutechnologie - Überzogene Erwartungen oder Wachstumsträger?*, Stihl Forschungskolloquium (Waiblingen, Deutschland), Oktober 2018.
- P. Braun, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Assessment of All-Solid-State Batteries with Different Solid Electrolytes*, 19th International Meeting on Lithium Batteries (Kyoto, Japan), Juni 2018.
- E. Ivers-Tiffée, M. Weiss, P. Braun, *Performance Analysis of Lithium-Ion Batteries: Status and Prospects*, DPG Annual Meeting (Erlangen, Deutschland), März 2018.
- P. Braun, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Assessment of All-Solid-State Batteries with Different Solid Electrolytes*, Batterieforum Deutschland (Berlin, Deutschland), Januar 2018.
- M. Weiss, P. Braun, C. Uhlmann, E. Ivers-Tiffée, *Separation of the Bulk and Grain Boundary Conductivity Contributions in Solid Electrolytes*, Batterieforum Deutschland (Berlin, Deutschland), Januar 2018.
- P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Designing All-Solid-State Batteries: a Model Approach*, 2nd Dresden Battery Days (Dresden, Deutschland), September 2017.
- P. Braun, C. Wurst, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Advanced Impedance Analysis for Solid-State Thin Film Batteries*, 21st International Conference on Solid State Ionics (Padua, Italien), Juni 2017.
- E. Ivers-Tiffée, P. Braun, *Designing All-Solid-State-Batteries: a Model Approach*, 21st International Conference on Solid State Ionics (Padua, Italien), Juni 2017.
- J. Joos, P. Braun, J. Costard, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Battery Electrode Analysis by Tomography Methods*, 21st International Conference on Solid State Ionics (Padua, Italien), Juni 2017.
- E. Ivers-Tiffée, P. Braun, M. Weiss, *Design Rules for All-Solid-State Li-ion Batteries*, Munich Battery Discussions 2017 (München, Deutschland), März 2017.
- P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, *Bulk and Grain Boundary Separation in Solid Lithium-Ion Conductors*, Advanced Automotive Battery Conference (Mainz, Deutschland), Februar 2017.
- P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, *Separation of Bulk and Grain Boundary Conductivity Contributions of Solid Lithium-Ion Conductors*, Bunsen-Kolloquium: Solid-State Batteries II (Frankfurt, Deutschland), November 2016.

- P. Braun, C. Wurst, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Quantification of the LiCoO₂/LIPON Charge-Transfer Resistance*, 2nd Graz Battery Days (Graz, Österreich), September 2016.
- P. Braun, C. Wurst, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Quantification of the LiCoO₂/LIPON Charge-Transfer Resistance*, 15th Ulm Electrochemical Talks (Blaubeuren, Deutschland), Juli 2016.
- P. Braun, M. Ender, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Assessment of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries*, 18th International Meeting on Lithium Batteries (Chicago USA), Juni 2016.
- A. Weber, P. Braun, E. Ivers-Tiffée, *Performance Modeling of All-solid-State Lithium Batteries*, European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (Kreta, Griechenland), Juni 2016.
- P. Braun, M. Ender, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Assessment of Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries*, 20th International Conference on Solid State Ionics (Keystone, USA), Juni 2015.
- C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Analysis of the Aqueous/Solid Interface in a Mixed Aprotic/Aqueous Lithium-Air Battery*, 227th Meeting of The Electrochemical Society (Chicago, USA), Mai 2015.
- C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Characterizing the Liquid/Solid Interface of a Mixed Aprotic/Aqueous Lithium-Air Battery*, Bunsen-Kolloquium - Solid-State Batteries from Fundamental to Application (Frankfurt, Deutschland), November 2014.
- P. Braun, C. Uhlmann, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Characterizing the Liquid/Solid Interface of a Mixed Aprotic/Aqueous Lithium-Air Battery*, 14th Ulm Electrochemical Talks (Ulm, Deutschland), Juni 2014.

A.7. Probenliste

In der folgenden Auflistung findet sich eine Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Proben, den daran vorgenommenen Messungen und den Abbildungen in welchen die Ergebnisse der Messungen zu sehen sind.

Dünnschichtbatterie

ID	Aufbau	Messung	Abbildung
AU-H01E-2-4431	Au/LiPON/Au	EIS	4.12
AU-H01E-3-4479	Au/LiPON/Cu	EIS	4.12
BE-A03K-10-5126	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10
BE-A03K-1-4189	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10, 4.12, 4.14, 4.15, 4.17
BE-A03K-2-4166	Li/LiPON/LCO	OCV	3.5
BE-A03K-2-4197	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10, 4.12, 4.14, 4.15, 4.17
BE-A03K-4-4256	Li/LiPON/LCO	REM, OCV, EIS	3.4, 4.8, 4.9, 4.10, 4.12, 4.14, 4.15, 4.17
BE-A03K-4-4256	Li/LiPON/LCO	OCV	3.5
BE-A03K-5-4257	Li/LiPON/LCO	EIS	A.2
BE-A03K-5-4257	Li/LiPON/LCO	OCV	3.5, 4.10
BE-A03K-6-4432	Li/LiPON/LCO	OCV	3.5
BE-A03K-7-4433	Li/LiPON/LCO	OCV	3.5
BE-A03K-8-4657	Li/LiPON/LCO	OCV	3.5
BE-A03K-9-4658	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10
BE-A04K-1-4795	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10
BE-A04K-2-4827	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10
BE-A04K-4-5325	Li/LiPON/LCO	EIS	3.8
BE-A04K-6-5381	Li/LiPON/LCO	OCV, EIS	3.5, 4.10
BE-A04K-7-5462	Li/LiPON/LCO	C-Raten, OCV, EIS	2.6, 4.14, 4.15, 4.17, 5.2, 5.3, 5.4, A.1

Festelektrolyte

ID	Aufbau	Messung	Abbildung
AT-A05-15	LLTO-Pellet	REM	3.2
AT-A05-2-III	Au/LLTO/Au	EIS	4.3, 4.11
AT-A05-2-IV	Ni/LLTO/Ni	EIS	4.3, 4.6, 4.11
AT-A05-40	LLTO-Pellet	XRD	3.1
AT-A05E-8-4667	1M LiOH/LLTO/1M LiOH	EIS	4.3, 4.6, 4.11
AT-A06-15	LLTO-Pellet	REM	3.2
AT-A06-20	LLTO-Pellet	XRD	3.1
AT-A06-2-I	Au/LLTO/Au	EIS	3.8
AT-A06-2-II	Au/LLTO/Au	EIS	4.4, 4.11
AT-A06-6-4737	1M LiOH/LLTO/1M LiOH	EIS	4.4, 4.11
BR-B01-13	LLZO-Pellet	XRD	3.3
BR-B01-3	LLZO-Pellet	REM	3.3
BR-B01E-10-6159	Ni/LLZO/Ni	EIS	4.12
BR-B01E-4-5901	Ni/LLZO/Ni	EIS	4.12

Sonstiges

ID	Aufbau	Messung	Abbildung
AC-A01E-5149	R C-Glied	EIS	3.8

A.8. Abkürzungen und Symbole

Symbole

A	Fläche
a_V	volumenspezifische Fläche
α	Transferkoeffizient Ladungstransfer
α_B	Bruggemanexponent
C	Kapazität
C_0	volumennormierte differentielle Kapazität
C_{diff}	differentielle Kapazität
c	Konzentration
$c_{spez.}$	spezifische Kapazität Elektrodenmaterial
$\chi_{1,2}$	Leitfähigkeitspfad Kettenleitermodell
D_{Diff}	Diffusionskoeffizient
E^0	Standardpotential
E_A	Aktivierungsenergie
ε	Volumenanteil
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_r	relative Permittivität
$\eta_{\text{Überspannung}}$	Überspannung
f	Frequenz
I	Strom
j	imaginäre Einheit
κ	Eindringtiefe Kettenleitermodell
L	Induktivität
l	Länge bzw. Dicke
L_{Diff}	Diffusionslänge
m	Masse
n	Konstantphasenexponent
nC	C-Rate
ω	Kreisfrequenz
$P_{grav/vol}$	gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichte
φ	Phasenwinkel
ϕ	Potential

π	Kreiszahl
ps	Partikelgröße
Q	Ladungsmenge
Q_{CPE}	Pseudokapazität Konstantphasenelement
R	Widerstand
R_g	ideale Gaskonstante
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_m	Massendichte
S	Summe der Fehlerquadrate
σ	Leitfähigkeit
T	Temperatur
t	Zeit
τ	Relaxationszeit
τ_{ort}	Tortuosität
U	Spannung
V	Volumen
$W_{grav/vol}$	gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte
z	Anzahl der umgesetzten Elektronen
Z	Impedanz
ζ	Grenzflächenimpedanz Kettenleitermodell

Abkürzungen

CNLS	complex nonlinear least square
CPE	constant phase element
DC	direct current
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	distribution of relaxation times
EC	Ethylcarbonat
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	focused ion beam
FLW	finite length Warburg
FRA	frequency response analyzer
FSW	finite space Warburg
FZJ	Forschungszentrum Jülich
HF	high frequency
IAM-WET	Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
JLU	Justus-Liebig Universität Gießen
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LAGP	$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$
LATP	$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$
LCO	$LiCoO_2$
LCP	$LiCoPO_4$
LFP	$LiFePO_4$
LiPON	lithium phosphorous oxynitride
LISICON	lithium super ionic conductor
LiTFSI	lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
LiB	Lithium-Ionen Batterie
LLTO	$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$
LLZO	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LMO	$LiMn_2O_4$
LNMO	$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$
LTO	$Li_4Ti_5O_{12}$
NASICON	Na super ionic conductor

NCA	$LiNi_xCo_yAl_zO_2$
NiMH	Nickelmetallhydrid
NMC	$LiNi_xMn_yCo_zO_2$
OCV	open circuit voltage
PC	Polycarbonat
PEO	Polyethylenoxid
ppm	parts per million
PYR	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFID	radio frequency identification
SEI	solid electrolyte interface
SoC	state-of-charge
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFB	thin film battery
TLM	transmission line model
XRD	X-ray diffraction

Literaturverzeichnis

- [Abe82] ABELARD, P. und BAUMARD, J. F.: Study of the dc and ac electrical properties of an yttria-stabilized zirconia single crystal $[(\text{ZrO}_2)_{0.88}-(\text{Y}_2\text{O}_3)]_{0.12}$. *Physical Review B* (1982), Bd. 26(2):S. 1005–1017
- [Ada96] ADACHI, Gin-ya; IMANAKA, Nobuhito und AONO, Hiromichi: Fast Li^+ Conducting Ceramic Electrolytes. *Advanced Materials* (1996), Bd. 8(2):S. 127–135
- [ADA19] ADAC: Kostenvergleich: Elektroautos oft überraschend günstig (2019), URL <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/e-mobilitaet/antrieb/elektroauto-kostenvergleich/>
- [Aga92] AGARWAL, Pankaj: Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (1992), Bd. 139(7):S. 1917–1927
- [Agu17] AGUESSE, Frederic; MANALASTAS, William; BUANNIC, Lucienne; LOPEZ DEL AMO, Juan Miguel; SINGH, Gurpreet; LLORDES, Anna und KILNER, John A.: Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2017), Bd. 9:S. 3808–3816
- [Alm19] ALMAR, L.; JOOS, J.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 427:S. 1–14
- [Arm83] ARMAND, Michel: Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ionics* (1983), Bd. 9-10(PART 2):S. 745–754
- [AT11] AGILENT-TECHNOLOGIES: Datasheet: Agilent E4991A RF Impedance / Material Analyzer, Tech. Ber. (2011)
- [AT12] AGILENT-TECHNOLOGIES: Operation Manual: AgilentE4991A RF Impedance/Material Analyzer, Tech. Ber. (2012)
- [Awa09] AWAKA, Junji; KIJIMA, Norihito; HAYAKAWA, Hiroshi und AKIMOTO, Junji: Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* (2009), Bd. 182(8):S. 2046–2052

- [Bac16] BACHMAN, John Christopher; MUY, Sokseiha; GRIMAUD, Alexis; CHANG, Hao Hsun; POUR, Nir; LUX, Simon F.; PASCHOS, Odysseas; MAGLIA, Filippo; LUPART, Saskia; LAMP, Peter; GIORDANO, Livia und SHAO-HORN, Yang: Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chemical Reviews* (2016), Bd. 116(1):S. 140–162
- [Bar05] BARSOUKOV, Evgenij und MACDONALD, J. Ross: *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2005)
- [Bas17] BASAPPA, Rajendra Hongahally; ITO, Tomoko und YAMADA, Hirotoishi: Contact between Garnet-Type Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode: Influence on Charge Transfer Resistance and Short Circuit Prevention. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(4):S. A666–A671
- [Bat92] BATES, J B; DUDNEY, N J; GRUZALSKI, G R; ZUHR, R A; CHOUDHURY, A; LUCK, C F und ROBERTSON, J D: Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics* (1992), Bd. 53-56:S. 647–654
- [Bat95] BATES, J.B.; DUDNEY, N.J.; LUBBEN, D.C.; GRUZALSKI, G.R.; KWAK, B.S.; YU, Xiaohua und ZUHR, R.A.: Thin-film rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* (1995), Bd. 54(1):S. 58–62
- [Bat00] BATES, J: Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* (2000), Bd. 135(1-4):S. 33–45
- [Bat15] BATES, Alex; MUKHERJEE, Santanu; SCHUPPERT, Nicholas; SON, Byungrak; KIM, Joo Gon und PARK, Sam: Modeling and simulation of 2D lithium-ion solid state battery. *International Journal of Energy Research* (2015), Bd. 39(11):S. 1505–1518
- [Bat18] BATTERIEFORUM DEUTSCHLAND; und SOLLMANN, Dominik: Batterie Kompendium (2018), URL <https://www.batterieforum-deutschland.de/infportal/batterie-kompendium/>
- [Bau69] BAUERLE, J.E.: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Phys. Chem. Solids* (1969), Bd. 30:S. 2657–2670
- [Bir97] BIRKE, P.; SCHARNER, S.; HUGGINS, R.A. und WEPPNER, W.: Electrolytic Stability Limit and Rapid Lithium Insertion in the Fast-Ion-Conducting $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ Perovskite-Type Compound. *Journal of The Electrochemical Society* (1997), Bd. 144(6):S. L167–169
- [Bis99] BISQUERT, Juan; GARCIA-BELMONTE, Germà; FABREGAT-SANTIAGO, Francisco und COMPTE, Albert: Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications* (1999), Bd. 1(9):S. 429–435

- [BL14] BERNUY-LOPEZ, Carlos; MANALASTAS, William; LOPEZ DEL AMO, Juan Miguel; AGUADERO, Ainara; AGUESSE, Frederic und KILNER, John A.: Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics. *Chemistry of Materials* (2014), Bd. 26(12):S. 3610–3617
- [Blo17] BLOMGREN, George E.: The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(1):S. A5019–A5025
- [BMW18] BMW: Technische Daten: BMW i3 (120 Ah), Tech. Ber. (2018)
- [Boh03] BOHNKE, Odile: Anomalies in Li^+ ion dynamics observed by impedance spectroscopy and ^7Li NMR in the perovskite fast ion conductor $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. *Solid State Ionics* (2003), Bd. 158(1-2):S. 119–132
- [Boh08] BOHNKE, Odile: The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application. *Solid State Ionics* (2008), Bd. 179(1-6):S. 9–15
- [Bou95] BOUKAMP, B.A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(6):S. 1885–1894
- [Bou04] BOUKAMP, Bernard A.: Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: Recent advances. *Solid State Ionics* (2004), Bd. 169:S. 65–73
- [Bou17a] BOUKAMP, Bernard A.: Derivation of a Distribution Function of Relaxation Times for the (fractal) Finite Length Warburg. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 252:S. 154–163
- [Bou17b] BOUKAMP, Bernard A. und ROLLE, Aurélie: Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics. *Solid State Ionics* (2017), Bd. 302:S. 12–18
- [Bra14] BRAUN, Philipp: *Untersuchung von Grenzflächenreaktionen in der Lithium-Luft-Zelle*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (2014)
- [Bra17] BRAUN, Philipp; UHLMANN, Christian; WEBER, André; STÖRMER, Heike; GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes. *Journal of Electroceramics* (2017), Bd. 38(2-4):S. 157–167
- [Bra18] BRAUN, Philipp; UHLMANN, Christian; WEISS, Michael; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 393(31):S. 119–127
- [Bru37] BRUGGEMAN, D. A G: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. III. Die elastischen Konstanten der quasiisotropen Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* (1937), Bd. 421(2):S. 160–178

- [Bru08] BRUCE, Peter G.; SCROSATI, Bruno und TARASCON, Jean-Marie: Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* (2008), Bd. 47(16):S. 2930–2946
- [Bru12] BRUCE, Peter G.; FREUNBERGER, Stefan A.; HARDWICK, Laurence J. und TARASCON, Jean-Marie: Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Materials* (2012), Bd. 11(1):S. 19–29
- [Buc17] BUCCI, Giovanna; SWAMY, Tushar; CHIANG, Yet-Ming und CARTER, W. Craig: Modeling of internal mechanical failure of all-solid-state batteries during electrochemical cycling, and implications for battery design. *Journal of Materials Chemistry A* (2017), Bd. 5(36):S. 19422–19430
- [Bus12] BUSCHMANN, Henrik; BERENDTS, Stefan; MOGWITZ, Boris und JANEK, Jürgen: Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors Li₇La₃Zr₂O₁₂ and Li_{7–x}La₃Zr_{2–x}Ta_xO₁₂ with garnet-type structur. *J. Power Sources* (2012), Bd. 206:S. 236–244
- [Bus16] BUSCHE, Martin R.; WEBER, Dominik A.; SCHNEIDER, Yannik; DIETRICH, Christian; WENZEL, Sebastian; LEICHTWEISS, Thomas; SCHRÖDER, Daniel; ZHANG, Wenbo; WEIGAND, Harald; WALTER, Dirk; SEDLMAIER, Stefan J.; HOUTARDE, Diane; NAZAR, Linda F. und JANEK, Jürgen: In Situ Monitoring of Fast Li-Ion Conductor Li₇P₃S₁₁ Crystallization Inside a Hot-Press Setup. *Chemistry of Materials* (2016), Bd. 28(17):S. 6152–6165
- [Che15] CHENG, Lei; CHEN, Wei; KUNZ, Martin; PERSSON, Kristin; TAMURA, Nobumichi; CHEN, Guoying und DOEFF, Marca: Effect of Surface Microstructure on Electrochemical Performance of Garnet Solid Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015), Bd. 7(3):S. 2073–2081
- [Col41] COLE, Kenneth S. und COLE, Robert H.: Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics* (1941), Bd. 9(4):S. 341–351
- [Dan11] DANILOV, D.; NIESSEN, R. A. H. und NOTTEN, P. H. L.: Modeling All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2011), Bd. 158(3):S. A215–A222
- [De 65] DE LEVIE, R.: The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta* (1965), Bd. 10(2):S. 113–130
- [Dok01] DOKKO, K.; MOHAMEDI, M.; FUJITA, Y.; ITOH, T.; NISHIZAWA, M.; UMEDA, M. und UCHIDA, I.: Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO₂ by AC Impedance and Potential Step Methods. *Journal of The Electrochemical Society* (2001), Bd. 148(5):S. A422–A426

- [Doy93] DOYLE, Marc; FULLER, Thomas F. und NEWMAN, John: Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (1993), Bd. 140(6):S. 1526–1533
- [Dud17] DUDNEY, Nancy J.: Evolution of the lithium morphology from cycling of thin film solid state batteries. *Journal of Electroceramics* (2017), Bd. 38(2-4):S. 222–229
- [Dul13] DULUARD, Sandrine; PAILLASSA, Aude; PUECH, Laurent; VINATIER, Philippe; TURQ, Viviane; ROZIER, Patrick; LENORMAND, Pascal; TABERNA, Pierre-Louis; SIMON, Patrice und ANSART, Florence: Lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ obtained via solution chemistry. *Journal of the European Ceramic Society* (2013), Bd. 33(6):S. 1145–1153
- [EC17] EL-CELL: EL-Cell User Manual: ECC-Ref, Tech. Ber., Hamburg (2017)
- [End11] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells. *Electrochemistry Communications* (2011), Bd. 13(2):S. 166–168
- [End12] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Quantitative Characterization of LiFePO_4 Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A972–A980
- [End13] ENDER, Moses; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* (2013), Bd. 34:S. 130–133
- [End14a] ENDER, Moses: *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2014)
- [End14b] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 269:S. 912–919
- [End15] ENDER, Moses: An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 282:S. 572–580
- [Eul60] EULER, J. und NONNENMACHER, W.: Stromverteilung in porösen elektroden. *Electrochimica Acta* (1960), Bd. 2(4):S. 268–286

- [Fin18] FINSTERBUSCH, Martin; DANNER, Timo; TSAI, Chih-Long; UHLENBRUCK, Sven; LATZ, Arnulf und GUILLON, Olivier: High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2018), Bd. 10(26):S. 22329–22339
- [Fu97] FU, Jie: Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics* (1997), Bd. 96:S. 195–200
- [Gal16] GALLAGHER, Kevin G.; TRASK, Stephen E.; BAUER, Christoph; WOHRLE, Thomas; LUX, Simon F.; TSCHECH, Matthias; LAMP, Peter; POLZIN, Bryant J.; HA, Seungbum; LONG, Brandon; WU, Qingliu; LU, Wenquan; DEES, Dennis W. und JANSEN, Andrew N.: Optimizing Areal Capacities through Understanding the Limitations of Lithium-Ion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* (2016), Bd. 163(2):S. A138–A149
- [Gan18a] GANTENBEIN, Sophia: *persönliche Kommunikation*: Stromableiterschichtdicke der Sony US18650VTC5 Batterie (2018)
- [Gan18b] GANTENBEIN, Sophia; WEISS, Michael und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 379:S. 317–327
- [Gel17] GELB, Jeff; FINEGAN, Donal P.; BRETT, Dan J.L. und SHEARING, Paul R.: Multi-scale 3D investigations of a commercial 18650 Li-ion battery with correlative electron- and X-ray microscopy. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 357:S. 77–86
- [Gol12] GOLDIN, Graham M.; COLCLASURE, Andrew M.; WIEDEMANN, Andreas H. und KEE, Robert J.: Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models. *Electrochimica Acta* (2012), Bd. 64:S. 118–129
- [Goo76] GOODENOUGH, J B; HONG, H.Y-P. und KAFALAS, J A: Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin* (1976), Bd. 11(2):S. 203–220
- [Gra19] GRAZIOLI, Davide; VERNERS, Osvalds; ZADIN, Vahur; BRANDELL, Daniel und SIMONE, Angelo: Electrochemical-mechanical modeling of solid polymer electrolytes: Impact of mechanical stresses on Li-ion battery performance. *Electrochimica Acta* (2019), Bd. 296:S. 1122–1141
- [Hag68] HAGMAN, Lars-Ove; KIERKEGAARD, Peder; KARVONEN, Pertti; VIRTANEN, Artturi I. und PAASIVIRTA, Jaakko: The Crystal Structure of $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$. *Acta Chemica Scandinavica* (1968), Bd. 22:S. 1822–1832
- [Hal13] HALLINAN, Daniel T. und BALSARA, Nitash P.: Polymer Electrolytes. *Annual Review of Materials Research* (2013), Bd. 43(1):S. 503–525

- [Han13] HANG, Tao; MUKOYAMA, Daikichi; NARA, Hiroki; TAKAMI, Norio; MOMMA, Toshiyuki und OSAKA, Tetsuya: Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 222:S. 442–447
- [Han16] HAN, Xiaogang; GONG, Yunhui; FU, Kun (Kelvin); HE, Xingfeng; HITZ, Gregory T.; DAI, Jiaqi; PEARSE, Alex; LIU, Boyang; WANG, Howard; RUBLOFF, Gary; MO, Yifei; THANGADURAI, Venkataraman; WACHSMAN, Eric D. und HU, Liangbing: Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nature Materials* (2016), Bd. 16(5):S. 572–579
- [Har15] HARUTA, Masakazu; SHIRAKI, Susumu; SUZUKI, Tohru; KUMATANI, Akichika; OHSAWA, Takeo; TAKAGI, Yoshitaka; SHIMIZU, Ryota und HITOSUGI, Taro: Negligible “Negative Space-Charge Layer Effects” at Oxide-Electrolyte/Electrode Interfaces of Thin-Film Batteries. *Nano Letters* (2015), Bd. 15(3):S. 1498–1502
- [Hay16] HAYASHI, Akitoshi; SAKUDA, Atsushi und TATSUMISAGO, Masahiro: Development of Sulfide Solid Electrolytes and Interface Formation Processes for Bulk-Type All-Solid-State Li and Na Batteries. *Frontiers in Energy Research* (2016), Bd. 4(July):S. 1–13
- [Hit18] HITZ, Gregory T; MCOWEN, Dennis W; ZHANG, Lei; MA, Zhaohui; FU, Zhezhen; WEN, Yang; GONG, Yunhui; DAI, Jiaqi; HAMANN, Tanner R; HU, Liangbing und WACHSMAN, Eric D: High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture. *Materials Today* (2018)
- [Hu13] HU, Meng; PANG, Xiaoli und ZHOU, Zhen: Review Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 237:S. 229–242
- [III13] ILLIG, J.; SCHMIDT, J.P.; WEISS, M.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO_4 -cells. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239:S. 670–679
- [III14] ILLIG, Jörg Nils: *Physically based Impedance Modelling of Lithium-ion Cells*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2014)
- [III15] ILLIG, J.; ENDER, M.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Modeling graphite anodes with serial and transmission line models. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 282:S. 335–347
- [Ina93] INAGUMA, Yoshiyuki; LIQUAN, Chen; ITOH, Mitsuru; NAKAMURA, Tetsurō; UCHIDA, Takashi; IKUTA, Hiromasa und WAKIHARA, Masataka: High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications* (1993), Bd. 86(10):S. 689–693

- [Ino17] INOUE, Takao und MUKAI, Kazuhiko: Are all-solid-state lithium-ion batteries really safe? -verification by differential scanning calorimetry with an all-inclusive microcell. *ACS Applied Materials and Interfaces* (2017), Bd. 9(2):S. 1507–1515
- [Ion18] IONICMATERIALS: Internetauftritt Ionic Materials (2018), URL <http://ionicmaterials.com/>
- [Iri05a] IRIYAMA, Yasutoshi; KAKO, Tomonori; YADA, Chihiro; ABE, Takeshi und OGUMI, Zempachi: Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface. *Solid State Ionics* (2005), Bd. 176(31-34):S. 2371–2376
- [Iri05b] IRIYAMA, Yasutoshi; KAKO, Tomonori; YADA, Chihiro; ABE, Takeshi und OGUMI, Zempachi: Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 146(1-2):S. 745–748
- [IT17] IVERS-TIFFÉE, Ellen und WEBER, André: Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times. *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2017), Bd. 125(4):S. 193–201
- [Ito14] ITO, Seitaro; FUJIKI, Satoshi; YAMADA, Takanobu; AIHARA, Yuichi; PARK, Youngsin; KIM, Tae Young; BAEK, Seung Wook; LEE, Jae Myung; DOO, Seokgwang und MACHIDA, Nobuya: A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a sulfide based electrolyte. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 248:S. 943–950
- [Jac95] JACOBSEN, Torben und WEST, Keld: Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta* (1995), Bd. 40(2):S. 255–262
- [Jan16] JANEK, Jürgen und ZEIER, Wolfgang G: A solid future for battery development. *Nature Energy* (2016), Bd. 16141:S. 1–4
- [Joo11] JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(17):S. 7302–7307
- [Jos06] JOSSEN, Andreas und WEYDANZ, Wolfgang: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, München, 1. Aufl. (2006)
- [Kai18] KAISER, N; SPANNENBERGER, S; SCHMITT, M; CRONAU, M; KATO, Y und ROLING, B: Ion transport limitations in all-solid-state lithium battery electrodes containing a sulfide-based electrolyte. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 396:S. 175–181

- [Kam11] KAMAYA, Noriaki; HOMMA, Kenji; YAMAKAWA, Yuichiro; HIRAYAMA, Masaaki; KANNO, Ryoji; YONEMURA, Masao; KAMIYAMA, Takashi; KATO, Yuki; HAMA, Shigenori; KAWAMOTO, Koji und MITSUI, Akio: A lithium superionic conductor. *Nat Mater* (2011), Bd. 10(9):S. 682–686
- [Kan04] KANNO, Ryoji; MURAYAMA, Masahiro; INADA, Taro; KOBAYASHI, Takeshi; SAKAMOTO, Kazuyuki; SONOYAMA, Noriyuki; YAMADA, Atsuo und KONDO, Shigeo: A Self-Assembled Breathing Interface for All-Solid-State Ceramic Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* (2004), Bd. 7(12):S. A455–A458
- [Kat14] KATO, Takehisa; HAMANAKA, Tadashi; YAMAMOTO, Kazuo; HIRAYAMA, Tsukasa; SAGANE, Fumihito; MOTOYAMA, Munekazu und IRIYAMA, Yasutoshi: In-situ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 260:S. 292–298
- [Kat16] KATO, Yuki; HORI, Satoshi; SAITO, Toshiya; SUZUKI, Kota; HIRAYAMA, Masaaki; MITSUI, Akio; YONEMURA, Masao; IBA, Hideki und KANNO, Ryoji: High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy* (2016), Bd. 16030:S. 1–7
- [Kat18] KATO, Yuki; SHIOTANI, Shinya; MORITA, Keisuke; SUZUKI, Kota; HIRAYAMA, Masaaki und KANNO, Ryoji: All-Solid-State Batteries with Thick Electrode Configurations. *The Journal of Physical Chemistry Letters* (2018), Bd. 9(3):S. 607–613
- [Keh17] KEHRER, Mario Marcel: *Hochfrequente Impedanzspektroskopie an Lithium-Ionen-Batterien*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2017)
- [Key16] KEYSIGHT TECHNOLOGIES: *Agilent Impedance Measurement Handbook A guide to measurement technology and techniques*, Keysight Technologies (2016)
- [Khu14] KHURANA, Rachna; SCHAEFER, Jennifer L.; ARCHER, Lynden A. und COATES, Geoffrey W.: Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *Journal of the American Chemical Society* (2014), Bd. 136(20):S. 7395–7402
- [Kim09] KIM, Ui Seong; SHIN, Chee Burm und KIM, Chi-Su: Modeling for the scale-up of a lithium-ion polymer battery. *Journal of Power Sources* (2009), Bd. 189(1):S. 841–846
- [Kir73] KIRKPATRICK, Scott: Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics* (1973), Bd. 45(4):S. 574–588
- [Kob08] KOBAYASHI, Y.; SEKI, S.; MITA, Y.; OHNO, Y.; MIYASHIRO, H.; CHAREST, P.; GUERFI, A. und ZAGHIB, K.: High reversible capacities of graphite and SiO/graphite with solvent-free solid polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2008), Bd. 185(1):S. 542–548

- [Koe17] KOERVER, Raimund; AYGÜN, Isabel; LEICHTWEISS, Thomas; DIETRICH, Christian; ZHANG, Wenbo; BINDER, Jan O.; HARTMANN, Pascal; ZEIER, Wolfgang G. und JANEK, Jürgen: Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chemistry of Materials* (2017), Bd. 29(13):S. 5574–5582
- [Koe18] KOERVER, Raimund; ZHANG, Wenbo; DE BIASI, Lea; SCHWEIDLER, Simon; KONDRAKOV, Aleksandr O.; KOLLING, Stefan; BREZESINSKI, Torsten; HARTMANN, Pascal; ZEIER, Wolfgang G. und JANEK, Jürgen: Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials – on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries. *Energy & Environmental Science* (2018), Bd. 11(8):S. 2142–2158
- [Kro26] KRONIG, R. L.: On the Theory of Dispersion of X-Rays. *Journal of the Optical Society of America* (1926), Bd. 12(6):S. 547–557
- [Kro28] KRONIG, R. de L und KRAMERS, H. A.: Zur Theorie der Absorption und Dispersion in den Röntgenspektren. *Zeitschrift für Physik* (1928), Bd. 48(3-4):S. 174–179
- [KT15] KEYSIGHT-TECHNOLOGIES: E4990A Impedance Analyzer Help, Tech. Ber. (2015)
- [KT16] KEYSIGHT-TECHNOLOGIES: Datasheet: E4990A Impedance Analyzer, Tech. Ber. (2016)
- [Küh17] KÜHNE, Matthias; PAOLUCCI, Federico; POPOVIC, Jelena; OSTROVSKY, Pavel M.; MAIER, Joachim und SMET, Jürgen H.: Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene. *Nature Nanotechnology* (2017), Bd. 12(9):S. 895–900
- [Kuw10] KUWATA, Naoaki; IWAGAMI, Naoya; TANJI, Yoshinari; MATSUDA, Yasutaka und KAWAMURA, Junichi: Characterization of Thin-Film Lithium Batteries with Stable Thin-Film Li_3PO_4 Solid Electrolytes Fabricated by ArF Excimer Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* (2010), Bd. 157(4):S. A521
- [Lac18] LACIVITA, Valentina; WESTOVER, Andrew S; KERCHER, Andrew; PHILLIP, Nathan D.; YANG, Guang; VEITH, Gabriel; CEDER, Gerbrand und DUDNEY, Nancy J.: Resolving the Amorphous Structure of Lithium Phosphorus Oxynitride (Lipon). *Journal of the American Chemical Society* (2018), Bd. 140(35):S. 11029–11038
- [Lar16] LARFAILLOU, S.; GUY-BOUYSSOU, D.; LE CRAS, F. und FRANGER, S.: Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 319:S. 139–146
- [Las14] LASIA, Andrzej: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Bd. 29, Springer New York, New York (2014)

- [Les12] LESS, G. B.; SEO, J. H.; HAN, S.; SASTRY, A. M.; ZAUSCH, J.; LATZ, A.; SCHMIDT, S.; WIESER, C.; KEHRWALD, D. und FELL, S.: Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(6):S. A697–A704
- [Lev97] LEVI, M. D. und AURBACH, D.: Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* (1997), Bd. 101(23):S. 4641–4647
- [Lev99] LEVI, M. D.: Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS. *Journal of The Electrochemical Society* (1999), Bd. 146(4):S. 1279–1289
- [Lev05] LEVI, M. D.; MARKEVICH, E. und AURBACH, D.: The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite. *The Journal of Physical Chemistry B* (2005), Bd. 109(15):S. 7420–7427
- [Li14] LI, Jie; LIN, Yue; YAO, Hehua; YUAN, Changfu und LIU, Jin: Tuning thin-film electrolyte for lithium battery by grafting cyclic carbonate and combed poly(ethylene oxide) on polysiloxane. *ChemSusChem* (2014), Bd. 7(7):S. 1901–1908
- [Li15] LI, Juchuan; MA, Cheng; CHI, Miaofang; LIANG, Chengdu und DUDNEY, Nancy J.: Solid Electrolyte: the Key for High-Voltage Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials* (2015), Bd. 5(4):S. 1401408
- [Liu18] LIU, Boyang; ZHANG, Lei; XU, Shaomao; MCOWEN, Dennis W; GONG, Yunhui; YANG, Chunpeng; PASTEL, Glenn R; XIE, Hua; FU, Kun; DAI, Jiaqi; CHEN, Chaoji; WACHSMAN, Eric D und HU, Liangbing: 3D Lithium Metal Anodes Hosted in Asymmetric Garnet Frameworks toward High Energy Density Batteries. *Energy Storage Materials* (2018), Bd. 14:S. 376 – 382
- [Luo17] LUO, Wei; GONG, Yunhui; ZHU, Yizhou; LI, Yiju; YAO, Yonggang; ZHANG, Ying; FU, Kun Kelvin; PASTEL, Glenn; LIN, Chuan-Fu; MO, Yifei; WACHSMAN, Eric D. und HU, Liangbing: Reducing Interfacial Resistance between Garnet-Structured Solid-State Electrolyte and Li-Metal Anode by a Germanium Layer. *Advanced Materials* (2017), Bd. 29(22):S. 1606042
- [Mac77] MACDONALD, J. Ross: Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids. *Journal of The Electrochemical Society* (1977), Bd. 124(7):S. 1022–1030
- [Mac87] MACDONALD, J. Ross: *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, Inc. (1987)

- [Mur07] MURUGAN, Ramaswamy; THANGADURAI, Venkataraman und WEPPNER, Werner: Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2007), Bd. 46(41):S. 7778–81
- [Mur11] MURAMATSU, Hiromasa; HAYASHI, Akitoshi; OHTOMO, Takamasa; HAMA, Signori und TATSUMISAGO, Masahiro: Structural change of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics* (2011), Bd. 182(1):S. 116–119
- [Muy18] MUY, Sokseih; BACHMAN, John C.; GIORDANO, Livia; CHANG, Hao Hsun; ABERNATHY, Douglas L.; BANSAL, Dipanshu; DELAIRE, Olivier; HORI, Satoshi; KANNO, Ryoji; MAGLIA, Filippo; LUPART, Saskia; LAMP, Peter und SHAO-HORN, Yang: Tuning mobility and stability of lithium ion conductors based on lattice dynamics. *Energy and Environmental Science* (2018), Bd. 11(4):S. 850–859
- [Nam18] NAM, Young Jin; OH, Dae Yang; JUNG, Sung Hoo und JUNG, Yoon Seok: Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 375:S. 93–101
- [NGK18] NGK: Our Stories 09: Development of solid-state batteries (2018), URL <https://www.ngkntk.co.jp/english/special/story/story09.html>
- [Ni12] NI, Jennifer E.; CASE, Eldon D.; SAKAMOTO, Jeffrey S.; RANGASAMY, Ezhil und WOLFENSTINE, Jeffrey B.: Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet. *Journal of Materials Science* (2012), Bd. 47(23):S. 7978–7985
- [Nit15] NITTA, Naoki; WU, Feixiang; LEE, Jung Tae und YUSHIN, Gleb: Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today* (2015), Bd. 18(5):S. 252–264
- [Noh13] NOH, Hyung-Joo; YOUN, Sungjune; YOON, Chong Seung und SUN, Yang-Kook: Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 233:S. 121–130
- [Nyi85] NYIKOS, L. und PAJKOSSY, T.: Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochimica Acta* (1985), Bd. 30(11):S. 1533–1540
- [Ogi15] OGIHARA, Nobuhiro; ITOU, Yuichi; SASAKI, Tsuyoshi und TAKEUCHI, Yoji: Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* (2015), Bd. 119(9):S. 4612–4619
- [Oh03] OH, B.; VISSERS, D.; ZHANG, Z.; WEST, R.; TSUKAMOTO, H. und AMINE, K.: New interpenetrating network type poly(siloxane-g-ethylene oxide) polymer electrolyte for lithium battery. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 119-121:S. 442–447

- [Oht11] OHTA, Shingo; KOBAYASHI, Tetsuro und ASAOKA, Takahiko: High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-2$). *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(6):S. 3342–3345
- [Oht12] OHTA, Shingo; KOBAYASHI, Tetsuro; SEKI, Juntaro und ASAOKA, Takahiko: Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 202:S. 332–335
- [Oht13a] OHTA, Shingo; KOMAGATA, Shogo; SEKI, Juntaro; SAEKI, Tohru; MORISHITA, Shinya und ASAOKA, Takahiko: Short communication All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 238:S. 53–56
- [Oht13b] OHTOMO, Takamasa; HAYASHI, Akitoshi; TATSUMISAGO, Masahiro; TSUCHIDA, Yasushi; HAMA, Shigenori und KAWAMOTO, Koji: All-solid-state lithium secondary batteries using the $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ glass and the $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ glass–ceramic as solid electrolytes. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 233:S. 231–235
- [Oht14] OHTA, Shingo; SEKI, Juntaro; YAGI, Yusuke; KIHIRA, Yuki; TANI, Takao und ASAOKA, Takahiko: Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 265:S. 40–44
- [Oht16] OHTA, Shingo; KIHIRA, Yuki und ASAOKA, Takahiko: Grain Boundary Analysis of the Garnet-Like Oxides $\text{Li}_{7+x-y}\text{La}_{3-x}\text{A}_y\text{Zr}_2\text{-YNb}_y\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}$ or Ca). *Frontiers in Energy Research* (2016), Bd. 4(July):S. 1–6
- [Ora08] ORAZEM, Mark E. und TRIBOLLET, Bernard: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2008)
- [Per10] PERSSON, Kristin; SETHURAMAN, Vijay A.; HARDWICK, Laurence J.; HINUMA, Yoyo; MENG, Ying Shirley; VAN DER VEN, Anton; SRINIVASAN, Venkat; KOSTECKI, Robert und CEDER, Gerbrand: Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *The Journal of Physical Chemistry Letters* (2010), Bd. 1(8):S. 1176–1180
- [Pla17] PLACKE, Tobias; KLOEPSCH, Richard; DÜHNEN, Simon und WINTER, Martin: Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2017), Bd. 21(7):S. 1939–1964
- [Pro18] PROLOGIUM: Internetauftritt Prologium (2018), URL <http://www.prologium.com.tw/index.aspx?02F0EA87FB60FF526BD81D51338B43D5>
- [Rag68] RAGONE, D V: Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, in: *Mid-Year Meeting*, SAE International

- [Ram17] RAMAKUMAR, S.; DEVIANNAPOORANI, C.; DHIVYA, L.; SHANKAR, Lakshmi S. und MURUGAN, Ramaswamy: Lithium garnets: synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications. *Progress in Materials Science* (2017), Bd. 88:S. 325–411
- [Ran19] RANDAU, Simon; WEBER, Dominik; KÖTZ, Olaf; KOERVER, Raimund; BRAUN, Philipp; WEBER, André; IVERS-TIFFÉE, Ellen; ADERMANN, Torben; ZEIER, Wolfgang G.; RICHTER, Felix H. und JANEK, Jürgen: Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries with thiophosphate solid electrolyte (2019)
- [Ren18] RENAULT: Technische Daten: Renault ZOE Modelljahrgang 2018, Tech. Ber. (2018)
- [Rez16] REZAEI NIYA, Seyed Mohammad und HOORFAR, Mina: On a possible physical origin of the constant phase element. *Electrochimica Acta* (2016), Bd. 188:S. 98–102
- [Rho04a] RHO, Young Ho und KANAMURA, Kiyoshi: Li^+ -Ion Diffusion in LiCoO_2 Thin Film Prepared by the Poly(vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method. *Journal of The Electrochemical Society* (2004), Bd. 151(9):S. A1406–A1411
- [Rho04b] RHO, Young Ho und KANAMURA, Kiyoshi: Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry* (2004), Bd. 177(6):S. 2094–2100
- [Rui98] RUIZ, A.I.; LÓPEZ, M.L.; VEIGA, M.L. und PICO, C.: Electrical properties of $\text{La}_{1.33-x}\text{Li}_{3x}\text{Ti}_2\text{O}_6$ ($0.1 < x < 0.3$). *Solid State Ionics* (1998), Bd. 112(3-4):S. 291–297
- [SA17a] SOLARTRON-ANALYTICAL: Datasheet: Impedance/gain-phase Analyzer 1260A, Tech. Ber. (2017)
- [SA17b] SOLARTRON-ANALYTICAL: Datasheet: Solartron CellTest System 1470, Tech. Ber. (2017)
- [Sak13] SAKUDA, Atsushi; HAYASHI, Akitoshi und TATSUMISAGO, Masahiro: Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery. *Scientific Reports* (2013), Bd. 3:S. 2–6
- [Sak17] SAKUDA, Atsushi; KURATANI, Kentaro; YAMAMOTO, Mari; TAKAHASHI, Masanari; TAKEUCHI, Tomonari und KOBAYASHI, Hironori: All-Solid-State Battery Electrode Sheets Prepared by a Slurry Coating Process. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(12):S. A2474–A2478
- [Šal11] ŠALKUS, T.; KAZAKEVIČIUS, E.; KEŽIONIS, A.; ORLIUKAS, A.F.; BADOT, J.C. und BOHNKE, O.: Determination of the non-Arrhenius behaviour of the bulk conductivity of fast ionic conductors LLTO at high temperature. *Solid State Ionics* (2011), Bd. 188(1):S. 69–72

- [Sch02] SCHICHLEIN, H.; MÜLLER, A.C.; VOIGTS, M.; KRÜGEL, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* (2002), Bd. 32(8):S. 875–882
- [Sch13a] SCHMIDT, Jan Philipp: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, KIT Scientific Publishing (2013)
- [Sch13b] SCHMIDT, Jan Philipp; BERG, Philipp; SCHÖNLEBER, Michael; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 221:S. 70–77
- [Sch14] SCHÖNLEBER, M.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E.: A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochimica Acta* (2014), Bd. 131:S. 20–27
- [Sch15a] SCHÖNLEBER, M. und IVERS-TIFFÉE, E.: Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications* (2015), Bd. 58:S. 15–19
- [Sch15b] SCHÖNLEBER, Michael: Kramers-Kronig Validity Test Lin-KK for Impedance Spectra (2015), URL <https://www.iam.kit.edu/wet/english/Lin-KK.php>
- [Sch15c] SCHWÖBEL, André; HAUSBRAND, René und JAEGERMANN, Wolfram: Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission. *Solid State Ionics* (2015), Bd. 273:S. 51–54
- [Sch17a] SCHÖNLEBER, M.; UHLMANN, C.; BRAUN, P.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 243:S. 250–259
- [Sch17b] SCHÖNLEBER, Michael: *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2017)
- [Sch18] SCHNELL, Joscha; GÜNTHER, Till; KNOCH, Thomas; VIEIDER, Christoph; KÖHLER, Larissa; JUST, Alexander; KELLER, Marlou; PASSERINI, Stefano und REINHART, Gunther: All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 382:S. 160–175
- [Sei14] SEINO, Yoshikatsu; OTA, Tsuyoshi; TAKADA, Kazunori; HAYASHI, Akitoshi und TATSUMISAGO, Masahiro: A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy and Environmental Science* (2014), Bd. 7(2):S. 627–631

- [Sha18] SHAO, Yuanjun; WANG, Hongchun; GONG, Zhengliang; WANG, Dawei; ZHENG, Bizhu; ZHU, Jianping; HU, Yong-sheng; GUO, Xiangxin; LI, Hong; HUANG, Xuejie; YANG, Yong; NAN, Ce-wen und CHEN, Liquan: Drawing a Soft Interface : An Effective Interfacial Modification Strategy for Garnet-type Solid-state Li Batteries. *ACS Energy Letters* (2018), Bd. 3:S. 1212–1218
- [Shi03] SHIN, Joon Ho; HENDERSON, Wesley A. und PASSERINI, Stefano: Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications* (2003), Bd. 5(12):S. 1016–1020
- [Shi18] SHIN, Hyun-Seop; RYU, Won-Gyue; PARK, Min-Sik; JUNG, Kyu-Nam; KIM, Han-sung und LEE, Jong-Won: Multilayered, Bipolar, All-Solid-State Battery Enabled by a Perovskite-Based Biphasic Solid Electrolyte. *ChemSusChem* (2018), Bd. 11(18):S. 3184–3190
- [Sho09] SHOAR ABOUZARI, M.R.; BERKEMEIER, F.; SCHMITZ, G. und WILMER, D.: On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics* (2009), Bd. 180(14-16):S. 922–927
- [Ske18] SKELETON TECHNOLOGIES GMBH: Skeleton Technologies Ultracapacitors (2018), URL <https://www.skeletontech.com/skeleton-blog/ultracapacitors-or-batteries-infographic>
- [Son08] SONN, V.; LEONIDE, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* (2008), Bd. 155(7):S. B675–B679
- [ST 14] ST MICROELECTRONICS: Datasheet: EnFilm™ - rechargeable solid state lithium thin film battery, Tech. Ber. (2014)
- [Str18] STRAUSS, Florian; BARTSCH, Timo; DE BIASI, Lea; KIM, A-Young; JANEK, Jürgen; HARTMANN, Pascal und BREZESINSKI, Torsten: Impact of Cathode Material Particle Size on the Capacity of Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *ACS Energy Letters* (2018), Bd. 3(4):S. 992–996
- [Sun17] SUN, Chunwen; LIU, Jin; GONG, Yudong; WILKINSON, David P. und ZHANG, Jiu-jun: Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* (2017), Bd. 33(January):S. 363–386
- [Tak95] TAKAMI, Norio: Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(2):S. 371–379
- [Tak11] TAKAMI, Norio; HOSHINA, Keigo und INAGAKI, Hiroki: Lithium Diffusion in $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction. *Journal of The Electrochemical Society* (2011), Bd. 158(6):S. A725–A730

- [Tak18] TAKADA, Kazunori; OHNO, Takahisa; OHTA, Narumi; OHNISHI, Tsuyoshi und TANAKA, Yoshinori: Positive and Negative Aspects of Interfaces in Solid-State Batteries. *ACS Energy Letters* (2018), Bd. 3(1):S. 98–103
- [Tha03] THANGADURAI, Venkataraman; KAACK, Heiko und WEPNER, Werner J. F.: Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). *Journal of the American Ceramic Society* (2003), Bd. 86(3):S. 437–440
- [Thi17] THIELMANN, Axel; NEEF, Christoph; TIM, Hettesheimer; DÖSCHER, Henning; WIETSCHHEL, Martin und TÜBKE, Jens: *Energiespeicher-Roadmap Hochenergie-Batterien 2030+ und Perspektiven zukünftiger Batterietechnologien*, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe (2017)
- [Tho14] THOMPSON, Travis; WOLFENSTINE, Jeff; ALLEN, Jan L.; JOHANNES, Michelle; HUQ, Ashfia; DAVID, Isabel N. und SAKAMOTO, Jeff: Tetragonal vs. cubic phase stability in Al – free Ta doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). *J. Mater. Chem. A* (2014), Bd. 2(33):S. 13431–13436
- [Tia17] TIAN, Hong-Kang und QI, Yue: Simulation of the Effect of Contact Area Loss in All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(11):S. E3512–E3521
- [Tja16] TJADEN, Bernhard; COOPER, Samuel J.; BRETT, Daniel JI; KRAMER, Denis und SHEARING, Paul R.: On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. *Current Opinion in Chemical Engineering* (2016), Bd. 12:S. 44–51
- [Toy18] TOYOTA: Pressemitteilung: Next Generation Secondary Batteries (2018), URL <https://www.toyota-europe.com/world-of-toyota/environmental-technology/next-generation-secondary-batteries>
- [Tsa16] TSAI, Chih-Long; RODDATIS, Vladimir; CHANDRAN, C. Vinod; MA, Qianli; UHLENBRUCK, Sven; BRAM, Martin; HEITJANS, Paul und GUILLON, Olivier: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Interface Modification for Li Dendrite Prevention. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2016), Bd. 8(16):S. 10617–10626
- [Uhl16] UHLMANN, C.; BRAUN, P.; ILLIG, J.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, LLTO) solid electrolyte. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 307:S. 578–586
- [Uhl17] UHLMANN, Christian: *Charakterisierung und Modellierung der wässrigen Lithium-Luft Batterie*, KIT Scientific Publishing (2017)
- [Van06] VAN DEN BOSSCHE, Peter; VERGELS, Frédéric; VAN MIERLO, Joeri; MATHEYS, Julien und VAN AUTENBOER, Wout: SUBAT: An assessment of sustainable battery technology. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 162(2):S. 913–919

- [Var18] VARDAR, Gulin; BOWMAN, William J.; LU, Qiyang; WANG, Jiayue; CHATER, Richard J.; AGUADERO, Ainara; SEIBERT, Rachel; TERRY, Jeff; HUNT, Adrian; WALUYO, Iradwikanari; FONG, Dillon D.; JARRY, Angelique; CRUMLIN, Ethan J.; HELLSTROM, Sondra L.; CHIANG, Yet-Ming und YILDIZ, Bilge: Structure, Chemistry, and Charge Transfer Resistance of the Interface between $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Electrolyte and LiCoO_2 Cathode. *Chemistry of Materials* (2018), Bd. 30(18):S. 6259–6276
- [vdB16] VAN DEN BROEK, Jan; AFYON, Semih und RUPP, Jennifer L M: Interface-Engineered All-Solid-State Li-Ion Batteries Based on Garnet-Type Fast Li^+ Conductors. *Advanced Energy Materials* (2016), Bd. 6(19):S. 1600736
- [vS07] v. SCHWEIDLER, Egon Ritter: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* (1907), Bd. 329(14):S. 711–770
- [Wag13] WAGNER, Karl Willy: Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. *Annalen der Physik* (1913), Bd. 345(5):S. 817–855
- [Wan17] WANG, C; XIE, H; ZHANG, L; GONG, Y; PASTEL, G; DAI, J; LIU, B; WACHSMAN, E D; HU, L; WANG, C; ZHANG, L; GONG, Y; LIU, B; WACHSMAN, E D und HU, L: Universal Soldering of Lithium and Sodium Alloys on Various Substrates for Batteries. *Advanced Energy Materials* (2017), Bd. 1701963:S. 1–8
- [Wan18] WANG, Michael und SAKAMOTO, Jeff: Correlating the interface resistance and surface adhesion of the Li metal-solid electrolyte interface. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 377:S. 7–11
- [Wei18] WEISS, Michel: *unpublished Data measurements, KIT, IAM-WET*, in preparation (2018)
- [Wen15] WENZEL, Sebastian; LEICHTWEISS, Thomas; KRÜGER, Dominik; SANN, Joachim und JANEK, Jürgen: Interphase formation on lithium solid electrolytes-An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics* (2015), Bd. 278:S. 98–105
- [Wep78] WEPPNER, Werner und HUGGINS, Robert A: Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids. *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1978), Bd. 8:S. 269–311
- [Wu12] WU, Shao-Ling; ZHANG, Wei; SONG, Xiangyun; SHUKLA, Alpesh K.; LIU, Gao; BATTAGLIA, Vincent und SRINIVASAN, Venkat: High Rate Capability of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Electrode for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(4):S. A438–A444
- [Wun12] WUNDE, F.; BERKEMEIER, F. und SCHMITZ, G.: Lithium diffusion in sputter-deposited $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 215:S. 109–115

- [Wur16] WURST, Christopher: *Modellierung von Dünnschicht-Festkörperbatterien*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016)
- [Xia06] XIA, Hui; LU, Li und CEDER, G.: Li diffusion in LiCoO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 159(2):S. 1422–1427
- [Xu18] XU, Shaomao; MOWEN, Dennis W.; WANG, Chengwei; ZHANG, Lei; LUO, Wei; CHEN, Chaoji; LI, Yiju; GONG, Yunhui; DAI, Jiaqi; KUANG, Yudi; YANG, Chunpeng; HAMANN, Tanner R; WACHSMAN, Eric D und HU, Liangbing: Three-Dimensional, Solid-State Mixed Electron-Ion Conductive Framework for Lithium Metal Anode. *Nano Letters* (2018), Bd. 18(6):S. 3926–3933
- [Yam03] YAMADA, Izumi; ABE, Takeshi; IRIYAMA, Yasutoshi und OGUMI, Zempachi: Lithium-ion transfer at LiMn₂O₄ thin film electrode prepared by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications* (2003), Bd. 5(6):S. 502–505
- [Yan17] YAN, Xufeng; LI, Zhuobin; WEN, Zhaoyin und HAN, Weiqiang: Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiFePO₄ all-solid-state battery with ultrathin nanoscale solid electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C* (2017), Bd. 121(3):S. 1431–1435
- [Yan18] YANG, Chunpeng; ZHANG, Lei; LIU, Boyang; XU, Shaomao; HAMANN, Tanner; MOWEN, Dennis; DAI, Jiaqi; LUO, Wei; GONG, Yunhui; WACHSMAN, Eric D und HU, Liangbing: Continuous plating/stripping behavior of solid-state lithium metal anode in a 3D ion-conductive framework. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2018), Bd. 115(15):S. 3770–3775
- [Yu97] YU, Xiaohua: A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *Journal of The Electrochemical Society* (1997), Bd. 144(2):S. 524
- [Yue16] YUE, Liping; MA, Jun; ZHANG, Jianjun; ZHAO, Jingwen; DONG, Shanmu; LIU, Zhihong; CUI, Guanglei und CHEN, Liqun: All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials* (2016), Bd. 5:S. 139–164
- [Zad12] ZADIN, Vahur; DANILOV, Dmitry; BRANDELL, Daniel; NOTTEN, Peter H.L. und AABLOO, Alvo: Finite element simulations of 3D ionic transportation properties in Li-ion electrolytes. *Electrochimica Acta* (2012), Bd. 65:S. 165–173
- [Zha11] ZHANG, Jingliang und LEE, Jay: A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(15):S. 6007–6014
- [Zha15] ZHANG, Jianjun; ZHAO, Jianghui; YUE, Liping; WANG, Qingfu; CHAI, Jingchao; LIU, Zhihong; ZHOU, Xinhong; LI, Hong; GUO, Yuguo; CUI, Guanglei und CHEN, Liqun: Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials* (2015), Bd. 5(24):S. 1501082

- [Zha17] ZHANG, Wenbo; WEBER, Dominik A.; WEIGAND, Harald; ARLT, Tobias; MANKE, Ingo; SCHRÖDER, Daniel; KOERVER, Raimund; LEICHTWEISS, Thomas; HARTMANN, Pascal; ZEIER, Wolfgang G. und JANEK, Jürgen: Interfacial Processes and Influence of Composite Cathode Microstructure Controlling the Performance of All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2017), Bd. 9(21):S. 17835–17845
- [Zhe12] ZHENG, Honghe; LI, Jing; SONG, Xiangyun; LIU, Gao und BATTAGLIA, Vincent S.: A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochimica Acta* (2012), Bd. 71:S. 258–265
- [Zhe18] ZHENG, Feng; KOTOBUKI, Masashi; SONG, Shufeng; LAI, Man On und LU, Li: Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 389:S. 198–213
- [Zhu16] ZHU, Yizhou; HE, Xingfeng und MO, Yifei: First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* (2016), Bd. 4(9):S. 3253–3266

Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

- Band 1** Helge Schichlein
Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt
Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann
Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten. 2003
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf
Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von Sr(Ti,Fe)O₃. 2005
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet
Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2005
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer
Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren. 2005
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider
Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder. 2005
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka
Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln. 2006
ISBN 3-86130-236-5

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

Fortführung als

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

bei KIT Scientific Publishing

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

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

Fortführung als

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

bei KIT Scientific Publishing

- Band 28** Christian Niedrig
**Electrochemical Performance and Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
for Oxygen Transport Membranes.** 2015
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka
Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie. 2016
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen
Lithium-Luft Batterie.** 2017
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für
Lithium-Ionen Batterien.** 2018
ISBN 978-3-7315-0821-2
- Band 34** Lana-Simone Unger
**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von
Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$** 2019
ISBN 978-3-7315-0847-2

- Band 35** Julian Tibor Szász
Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC). 2019
ISBN 978-3-7315-0861-8
- Band 36** Helge Ingolf Geisler
Finite Element Method (FEM) Model and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells. 2019
ISBN 978-3-7315-0895-3
- Band 37** Philipp Braun
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien. 2019
ISBN 978-3-7315-0929-5

IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 37

Um zukünftige Anforderungen an Batterien erfüllen zu können, müssen heutige Lithium-Ionen Batterien bzgl. ihrer Energie- und Leistungsdichte weiterentwickelt werden. Ein vielversprechender Ansatz, der die Steigerung von Energie- und Leistungsdichte verspricht, ist die Lithium-Ionen Festkörperbatterie. Dieser Batterietyp unterscheidet sich von der klassischen Flüssigelektrolytbatterie dadurch, dass ausschließlich Feststoffkomponenten verbaut werden.

Da Festkörperbatterien heute noch nicht kommerziell erhältlich sind und unterschiedlichste Materialkombinationen erforscht werden, gilt es, die vielversprechendsten Materialkombinationen und Batteriedesigns zu bestimmen. Daher wurde in dieser Arbeit erstmals ein Ersatzschaltbild-basiertes Modell entwickelt, welches in der Lage ist, die Energie-/Leistungsdichte von Festkörperbatterien physikalisch motiviert zu präzisieren. Dieses Modell stellt ein Werkzeug zur modellbasierten Batterieentwicklung dar, welches in der Lage ist (i), die besten Materialkombinationen und Batteriedesigns zu bestimmen, (ii) kritische Design-Parameter aufzuzeigen und (iii) die maximal möglichen Steigerungsraten der Festkörpertechnologie gegenüber der konventionellen Lithium-Ionen Technologie zu präzisieren.

ISSN 2365-8029
ISBN 978-3-7315-0929-5

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0929-5



9 783731 509295 >