

Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Hans Giel, M. Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2019
Hauptreferent: Prof. Dr. habil. Hans Jürgen Seifert
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Torsten Markus

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Zellen stellen eine vielversprechende Möglichkeit dar, um beispielsweise die Speicherung regenerativer Energien sowie die Elektrifizierung von Fahrzeugen deutlich zu verbessern. Zu diesem Zweck werden moderne Materialien benötigt, welche die Energiedichte, die Speicherfähigkeit und ebenso die Sicherheit erhöhen. Zur Entwicklung solcher Materialien ist die Kenntnis grundlegender thermodynamischer Eigenschaften unabdingbar, mit denen beispielsweise Zellspannungen, die Kapazität oder auch die Wärmeentwicklung während des Betriebs berechnet werden können. Um diese thermodynamischen Daten erfassen und das Materialverhalten verstehen zu können, wird zunächst ein Labor für elektrochemische und thermische Analysen aufgebaut. Des Weiteren wird die Coulometrische Titration überarbeitet und weiterentwickelt. Die Neuentwicklung umfasst hierbei hauptsächlich die Miniaturisierung der Zellen, wodurch Temperatur- und Konzentrationsgradienten verringert werden sollen. Außerdem können durch einen speziellen Aufbau drei Zellen simultan betrieben werden. Da diese elektrochemischen Messungen lange Laufzeiten aufweisen, ist damit eine Erhöhung der Datenausbeute möglich. Zur Handhabung werden verschiedene Hilfskonstruktionen entwickelt, die kommerzielle Lösungen ersetzen. Dies ist dem begrenzten Platzangebot des neuen Labors geschuldet. Neben diesem elektrochemischen Experiment werden sowohl ein neuartiges Knopfzellenkalorimeter als auch die klassische Dynamische Differenz Kalorimetrie eingesetzt, womit komplette Zellen und ihre einzelnen Werkstoffe untersucht werden.

Eine Materialgruppe, die eine deutliche Vergrößerung der Zellkapazität verspricht, sind die sogenannten intermetallischen Verbindungen. Derartige Systeme sollen besonders als Anodenwerkstoffe eingesetzt werden, um den aktuell genutzten Graphit zu ersetzen. So können Lithium-Zinn-Verbindungen beispielsweise bis zu 960 mA h g^{-1} speichern, Graphit verfügt hingegen über eine maximale spezifische Kapazität von ca. 372 mA h g^{-1} . Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst das weitgehend bekannte Li-Sn-System genutzt, um den überarbeiteten Aufbau der Coulometrischen Titration zu validieren. Zusätzlich wird eine detaillierte Untersuchung der Li_8Sn_3 -Phase durchgeführt. Bisher existieren zu dieser Phase keine systematischen experimentellen Untersuchungen in der Literatur und daher bleibt sie in den meisten Phasendiagrammen

und thermodynamischen Assessments unberücksichtigt. Neben der elektrochemischen Analyse des Zusammensetzungsbereiches, welche mit systematischem Lithiumeinbau und -ausbau im entsprechenden Konzentrationsbereich erfolgt, werden erstmals Bildungs-Gibbs-Energien, Enthalpien und Entropien im Temperaturbereich von 380 °C bis 470 °C bestimmt. Die Bestimmung der Bildungsgrößen erfolgt mit einer Messung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur.

In einem weiteren Teil wird ein neuartiges DSC-Knopfzellenkalorimeter zur genauen Analyse der Wärmeentwicklung einer kommerziellen LiCoO₂-Graphit-Zelle verwendet. Zu diesem Zweck wird die Zelle bei unterschiedlichen isothermen Temperaturstufen zwischen 30 °C und 50 °C mit Strömen von 10 mA bis 40 mA zyklert. Hierdurch ist es möglich, die Wärmeentwicklung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur und dem Strom zu bestimmen. Weiterhin kann, durch einen Vergleich mit den jeweiligen Phasendiagrammen sowie verschiedenen Literaturquellen, eine Verbindung zwischen den Phasenumwandlungen der Elektrodenwerkstoffe und dem Wärmestromprofil der Zelle hergestellt werden. Damit ist es möglich, ein detailliertes Bild der Wärmeentwicklung der Zelle während des Betriebs zu erhalten. Auch die Eignung des Knopfzellenkalorimeters zur Messung von spezifischen Wärmekapazitäten von kompletten Zellen und einzelnen Batteriekomponenten wird untersucht. Hinzu kommt eine Überarbeitung der Gerätekalibrierung mit einer eigens gefertigten Heiz-Knopfzelle.

Abschließend wird mit einer Anlage zur Simultanen Thermischen Analyse die spezifische Wärmekapazität von NMC111, einem modernen Kathodenmaterial, untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit fügen sich mit den Analysen von Partnerinstitutionen im Rahmen eines Ringversuches zusammen. Es kann damit ein Beitrag zur ersten umfassenden Untersuchung der spezifischen Wärmekapazität zwischen 40 °C und 775 °C geleistet werden. Aufbauend auf diesen Messungen wird zusätzlich noch die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität vom Ladezustand, d. h. dem Lithierungsgrad der Elektroden, ermittelt. Zu diesem Zweck werden kommerzielle Elektroden in einer speziellen Testzelle formiert und anschließend auf einen definierten Ladezustand eingestellt. Nach der Demontage und dem Entfernen der Elektrodenbeschichtung von den Stromsammelfolien werden die Proben zwischen 50 °C und 350 °C untersucht.

Mit den Ergebnissen kann zukünftig die Modellierung und Simulation von Batteriesystemen unterstützt werden. Hierdurch ist es möglich, Batterie-Management-Systeme zu verbessern und die Effizienz der Speichersysteme sowie ihre Sicherheit zu erhöhen.

Abstract

Lithium-ion cells are a promising opportunity of significantly improving, for example, the storage of renewable energies and the electrification of vehicles. For this purpose, modern materials are needed which improve energy density and storage capacity as well as safety. For the development of such materials, the knowledge of fundamental thermodynamic properties is essential, with which for example, cell voltages, cell capacities or heat generation rates can be calculated. In order to collect thermodynamic data and to understand the material behaviour, a laboratory for electrochemical and thermal analyses is initially set up. The Coulometric Titration is also revised and developed further. This new development mainly comprises of the miniaturization of the cells, whereby temperature and concentration gradients may be reduced. In addition, the special design allows the simultaneous operation of three cells. Since these electrochemical measurements have long operating times, it is possible to increase the data output by using several cells. Various auxiliary constructions are also developed which replace commercial solutions. This is due to the limited space available in the new laboratory. In addition to this electrochemical experiment, both a novel coin cell calorimeter and a classical differential scanning calorimeter are used to investigate complete cells and their individual materials.

One group of materials that promises a significant increase in cell capacity are the so-called intermetallic compounds. Such material systems may be used especially as anode materials to replace the currently used graphite. For example, lithium tin compounds can store up to 960 mA h g^{-1} , whereas graphite has a maximum specific capacity of approximately 372 mA h g^{-1} . Within the scope of this work, the widely known Li-Sn system is initially used to validate the revised setup of the Coulometric Titration. In addition, a detailed investigation of the Li_8Sn_3 phase is conducted. So far there are no systematic experimental investigations on this phase in the literature and therefore it remains disregarded in most phase diagrams and thermodynamic assessments. For the first time Gibbs energies, enthalpies and entropies of formation in the temperature range from 380°C to 470°C are determined, in addition to the electrochemical analysis of the composition range of this phase. The determination of the formation properties is carried out by measuring the open circuit voltage as a function of cell temperature,

whereas the composition analysis is performed with systematic lithium insertion and removal.

In a further part, a novel DSC coin cell calorimeter is used for the precise analysis of heat development of a commercial LiCoO_2 -graphite-cell. For this purpose, the cell is cycled at different isothermal temperature levels between 30°C and 50°C with currents from 10 mA to 40 mA. This makes it possible to determine heat generation as a function of cell temperature and current. Furthermore, a connection between the phase transformations of the electrode materials and the heat flow profile of the cell is established by comparison with the respective phase diagrams and various literature sources. This allows for a more detailed understanding of the heat development of the cell during operation. The applicability of the coin cell calorimeter for measuring the specific heat capacities of complete cells and individual components of batteries is also investigated. In addition, the device calibration is revised with a specially manufactured heating coin cell.

Finally, the specific heat capacity of NMC111, a modern cathode material, is investigated with a STA device. The results of this work are combined with the analyses of partner institutions within the framework of an interlaboratory study. Thus a contribution is made to the first comprehensive investigation of the specific heat capacity between 40°C and 775°C . Based on these measurements, the dependence of the specific heat capacity on the state of charge, i.e. the degree of lithiation of the electrodes, is also determined. For this purpose, commercial electrodes are cycled in a special test cell and then set to a defined state of charge. After disassembly and removal of the electrode coatings from the current collector foils, the samples are investigated between 50°C and 350°C .

The described results can be used to support the modeling and simulation of battery systems in the future. This makes it possible to improve battery management systems and to improve the efficiency of the storage systems as well as their safety.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IV
Symbolverzeichnis	V
Abkürzungen	VIII
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Grundlagen	6
3.1 Lithium-Ionen-Zellen	6
3.2 Elektrochemie	11
3.2.1 Thermodynamische Daten mittels elektrochemischer Verfahren .	14
3.3 Konzeption und Aufbau des Labors für Werkstoffthermodynamik	15
4 Experimentelle Methoden	18
4.1 Coulometrische Titration	18
4.1.1 Aufbau	21
4.1.2 Temperaturmessung der Zellen	36
4.1.3 Elektronik	37
4.1.4 Berechnung der benötigten Materialmengen	39
4.1.5 Auswertung der Messdaten	40
4.2 Simultane Thermische Analyse	40
4.2.1 Messprinzip	43
4.2.2 Kalibrierung	45
4.2.3 Spezifische Wärmekapazität	48
4.3 Knopfzellen-Kalorimetrie	51
4.3.1 Kalibrierung	53
4.3.2 Isotherme Zyklisierung	59
4.3.3 Spezifische Wärmekapazität	61
4.4 Messunsicherheiten	68
5 Elektrochemische Messungen intermetallischer Anoden-Systeme	71
5.1 Probenpräparation	71
5.1.1 Analytik	72
5.2 Lithium-Zinn	74
5.2.1 Literaturübersicht	74

5.2.2	Li ₈ Sn ₃ -Phase	81
5.2.3	EMK-Messungen um Li ₈ Sn ₃	93
6	Kalorimetrie	103
6.1	CR2032 LCO-Graphit	103
6.1.1	Literaturübersicht	103
6.1.2	Batterie	106
6.1.3	Isotherme Zyklierung	107
6.2	Spezifische Wärmekapazitäten von Elektrodenmaterialien	124
6.2.1	NMC111-Rohmaterial	125
6.2.2	SoC-abhängige spezifische Wärmekapazität von NMC111-Kathoden	127
7	Fazit und Ausblick	136
8	Literatur	141
A	Publikationen und Konferenzbeiträge	155
B	Hilfskonstruktionen	156
C	Probenanalyse	160
D	CC-Kalorimetrie	166
E	Danksagung	174

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zielsetzung der Arbeit	4
3.1	Prinzip eines Li-Ionen-Akkumulators	6
3.2	Kapazitäten und Potenziale verschiedener Elektrodenmaterialien	11
3.3	Galvani-Potenzial zwischen Elektrode und Elektrolyt	13
3.4	Laboraufbau: Vorher-Nachher	17
4.1	CT-Kurve und binäres Phasendiagramm	19
4.2	Vergleich des CT-Aufbaus ohne und mit Anschlussblock	25
4.3	Presse der Gegenelektrode	27
4.4	Lithium-Aluminium Phasendiagramm (Al-reiche Seite)	29
4.5	CT-Elektroden	30
4.6	CT Version 3	33
4.7	CT Version 5	34
4.8	Aufbauhilfe V2	35
4.9	GITT-Prinzip	38
4.10	Netzsch <i>STA 449 F3 Jupiter</i>	41
4.11	Pt/Rh-Probenenträger	42
4.12	STA-Prinzipskizze	44
4.13	Kalibriermessung mittels Schmelzstandard	46
4.14	STA Temperatur-Kalibrierung	48
4.15	Prinzip der spezifischen Wärmekapazitätsmessung	50
4.16	Sensorkopf der Nexus	52
4.17	Kalibrierknopfzelle mit Heizspirale	56
4.18	Enthalpie-Kalibrierung mit elektrischer Heizung	57
4.19	Kontrolle der Nexus-Temperaturkalibrierung	59
4.20	Schritte der CC- c_p -Messung	62
4.21	Wärmestromsignale der CC- c_p -Messung	65
4.22	Berechnete CC- c_p -Kurve	66
5.1	Lithium-Zinn Phasendiagramm	80
5.2	Li_8Sn_3 Hintitration	83
5.3	CT-Offset	84
5.4	Zyklisierung um das $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ - Li_8Sn_3 Zweiphasengebiet	87
5.5	Vergrößerung der GITT-Schritte	88
5.6	Zellpotenzial über Zusammensetzung der einzelnen Zyklieschritte	89
5.7	Einfluss der mech. Spannung auf die elektr. Zellspannung	92
5.8	Leerlaufspannung, Ofen- und Zelltemperatur einer EMK-Messung	94
5.9	EMK-Messung im Zweiphasengebiet Li_5Sn_2 - $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	96

Abbildungsverzeichnis

5.10 EMK-Messung im Zweiphasengebiet $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5\text{-Li}_8\text{Sn}_3$	97
5.11 EMK-Messung im Zweiphasengebiet $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{-Li}_7\text{Sn}_2$	98
5.12 Vergleich der Li-Aktivität mit Literaturwerten	100
5.13 Molare Bildungs-Gibbs-Energie im Li-Sn-System	101
6.1 Wärmestrom, Zellspannung und Lade-/Entladestrom bei 35 °C und 10 mA	108
6.2 Wärmestrom und Wärme bei 35 °C und 10 mA	109
6.3 Pseudo-Binäres Phasendiagramm des O3-LCO	110
6.4 Literaturvergleich der Wärmeentwicklung von Li-C-Halbzellen	111
6.5 Wärmestromvergleich für das Laden und Entladen mit Literaturwerten .	112
6.6 Wärmestrom im Vergleich zu $ dQ/dE $, 30 °C	113
6.7 Zellwiderstand aus $\Delta E-I$ Charakteristik	115
6.8 Lade- und Entladewärmestrom über der Zellkapazität; Parameter: Strom	118
6.9 CR2032: Peak 1: Endothermisch Laden	119
6.10 CR2032: Peak 2: Exothermisch Laden	120
6.11 CR2032: Peak 3: Exothermisch Entladen	122
6.12 Lade- und Entladewärmestrom über der Zellkapazität; Parameter: Tempe- ratur	123
6.13 Spezifische Wärmekapazität von NMC111	127
6.14 ECC-PAT-Core Testzelle	128
6.15 DSC-Analyse von PVDF	131
6.16 Spezifische Wärmekapazität des PVDF-Binders	132
6.17 Zusammengesetzte spezifische Wärmekapazität der Elektrodenbeschich- tung	134
6.18 SoC-abhängige spezifische Wärmekapazität von NMC111 Elektroden . .	135
B.1 Glovebox-Kabeldurchführung	156
B.2 Kniehebelpresse	157
B.3 Knopfzellen-Bördelpresse	158
B.4 Knopfzellen-Bördelpresse demontiert	159
C.1 XRD-Analyse von $\text{Li}_{2,55}\text{Sn}$	160
C.2 XRD-Analyse von $\text{Li}_{2,75}\text{Sn}$	161
C.3 XRD-Analyse von $\text{Li}_{40}\text{Al}_{60}$	162
C.4 REM Aufnahme der LCO-Kathode	163
C.5 REM Aufnahme der LCO-Partikel	164
C.6 EDX Energien der LCO-Kathode	165
D.1 Maximale Kapazität bei verschiedenen Temperaturen und Strömen . . .	166
D.2 Kapazität beim Wärmestrommaximum für verschiedene Temperaturen und Ströme	167

Abbildungsverzeichnis

D.3	Maximaler Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Ströme	168
D.4	Maximaler Wärmestrom in Abhängigkeit vom Strom für verschiedene Temperaturen	169
D.5	Wärmestrom im Vergleich zu $ dQ/dE $, 35 °C	170
D.6	Wärmestrom im Vergleich zu $ dQ/dE $, 40 °C	171
D.7	Wärmestrom im Vergleich zu $ dQ/dE $, 45 °C	172
D.8	Wärmestrom im Vergleich zu $ dQ/dE $, 50 °C	173

Tabellenverzeichnis

4.1	Kalibriersubstanzen STA	46
4.2	Kalibriersubstanzen Nexus	53
4.3	Massen der Knopfzellenkomponenten	63
4.4	Versuchsübersicht: c_p -Messungen an Knopfzellen	63
5.1	Übersicht der Temperaturabhängigkeit der EMK	99
5.2	Thermodynamische Daten untersuchter Li-Sn-Verbindungen	102
6.1	Teilzyklus-Wirkungsgrade der Knopfzelle	116
6.2	Wh-Effizienz	116
6.3	Übersicht der Gesamtwärme der Knopfzelle	124
6.4	Koeffizienten der c_p -Potenzreihe von PVDF	132

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Aktivität	-
a	Reales Potenzial	J mol^{-1}
\mathcal{C}	Anzahl der Komponenten	-
C	Kapazität	Ah
c_p	Isobare spez. Wärmekapazität	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
E	Spannung, Potenzial	V
\mathcal{F}	Anzahl der Freiheitsgrade	-
F	Faraday Konstante	C mol^{-1}
G	Gibbs-Energie	J
H	Enthalpie	J
I	Strom	A
k	Erweiterungsfaktor	-
l	Grenzspannung	V h^{-1}
M	Molare Masse	g mol^{-1}
m	Masse	g
n	Population	-
n	Stoffmenge	mol
\mathcal{P}	Anzahl der Phasen	-
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
\dot{Q}	Wärmestrom	W
Q	Wärme	J
R	Universelle Gaskonstante	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	Widerstand	Ω
S	Entropie	J
s	Empirische Standardabweichung	
T	Absolute Temperatur	K
t	Transferzahl	-
t	Zeit	s
U	Erweiterte Standardunsicherheit	
u	Standardunsicherheit	
W	Arbeit	J
w	Gewichtsanteil	%
\bar{x}	Arithmetischer Mittelwert	
x	Stoffmengenanteil	-

Symbolverzeichnis

\bar{z}	Partielle Größe	-
z	Anzahl der ausgetauschten Elektronen	-

Griechische Buchstaben

α	Phasenbezeichnung	-
β	Phasenbezeichnung	-
χ	Oberflächenpotenzial	V
η	Wirkungsgrad	-
γ	Phasenbezeichnung	-
$\bar{\mu}$	Elektrochemisches Potenzial	J mol^{-1}
μ	Chemisches Potenzial	J mol^{-1}
ν	Stöchiometriekoeffizient	-
Φ	DSC-Wärmestrom	μV
φ	Galvani-Potenzial	V
σ	Leitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
σ	Mechanische Spannung	N m^{-2}

(hochgestellte) Indizes

\ominus	Standardzustand
-----------	-----------------

Indizes

0	Leerlauf
Bl	Basislinie
ch	Laden
disch	Entladen
e	Elektron
el	Elektrisch
end	Ende
endo	Endotherm
exo	Exotherm
f	Formation, Bildung
fus	Fusion, Schmelzen
i	Innen
i	Laufindex
irrev	Irreversibel
iso	Isotherm
korr	Korrektur

Symbolverzeichnis

m	Molar
max	Maximal
mess	Gemessen
mix	Mischung
N	Nenn
OP	Ofen-Probe
OR	Ofen-Referenz
Pr	Probe
r	Reaktion
rev	Reversibel
st	Start
Std	Standard
t	Titriert
w	Wahr
Wh	Wattstunden

Abkürzungen

ARC	Accelerating Rate Calorimeter
BMS	Batterie-Management-System
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CT	Coulometrische Titration
DC	Disordered Carbon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Dynamische Differenz Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Differenzthermoanalyse
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)
EMK	Elektromotorische Kraft
GCPL	Galvanostatische Zyklisierung mit Potenzialbegrenzung (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)
GEFTA	Gesellschaft für Thermische Analyse
GITT	Galvanostatisch intermittierende Titrationsmethode (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)
GUM	Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)
HTCC	Hochtemperatur Knopfzelle (High Temperature Coin Cell)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv eingekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KEMS	Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
LMO	LiMnO_2 / LiMn_2O_4
MCMB	Mesocarbon-Microbead
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMC	$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$
NTC	Heißleiter (Negative Temperature Coefficient Thermistor)
OCV	Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop

Abkürzungen

RTD	Widerstandsthermometer (Resistance Temperature Device)
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SoC	Ladezustand (State of Charge)
SoH	Gesundheitszustand (State of Health)
STA	Simultane Thermische Analyse
STC	Proben-Temperatur-Regler (Sample Temperature Controller)
TG	Thermogravimetrie
TMS	Thermisches-Management-System
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)

1 Einleitung

Eine wachsende Weltbevölkerung und die fortschreitende Entwicklung der Industrienationen, besonders aber der zunehmende technische Fortschritt von Schwellen- und Entwicklungsländern, lässt den Bedarf nach Energie stark steigen. Um die Folgen für die Umwelt und das Klima durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die damit verbundene Gefahr für das gesamte Ökosystem zu verringern, wird der Einsatz regenerativer Energien immer wichtiger. Daher ist der Umstieg auf erneuerbare Energien sowie deren massiver Ausbau und eine effiziente Nutzung begrenzter Rohstoffe eine zentrale Aufgabe unserer Zeit.

Eines der Hauptprobleme erneuerbarer Energien, wie beispielsweise Solar- und Windenergie, ist der Umstand, dass sie nicht immer dann zur Verfügung stehen, wenn die Netzlast es erfordert. Daher wäre es essentiell für die flächendeckende Anwendbarkeit dieser Energieformen, wenn sie gespeichert werden könnten. Wenn Wind oder Sonne nicht verfügbar sind, können diese Speicher die benötigte Energie zur Verfügung stellen [1].

Neben der stationären Energieversorgung ist der Mobilitätssektor einer der Hauptproduzenten klimaschädlicher Treibhausgase sowie gesundheitsschädlicher Feinstäube. Wie die aktuelle Dieselpolitik zeigt, wird es für die Hersteller immer schwieriger die steigenden Grenzwerte auf legalem Wege einzuhalten. Eine Möglichkeit die Emissionen zu reduzieren ist beispielsweise der flächendeckende Einsatz von elektrifizierten Fahrzeugen im städtischen Nahverkehr [2], bei denen konventionelle Antriebsformen in einem ungünstigen Teillastbereich arbeiten. So hat die Deutsche Post AG im Jahr 2014 die StreetScooter GmbH gekauft, um E-Nutzfahrzeuge zu bauen und zu vertreiben [3]. Im Gegensatz zur Energiespeicherung im stationären Bereich sind bei mobilen Anwendungen, neben der Leistung, vor allem das Gewicht sowie das Volumen von zentraler Bedeutung [4]. Grundlegende Forderungen an elektrochemische Energiespeicher sind neben einer hohen Energiedichte Zyklfestigkeit bzw. Langlebigkeit sowie Zuverlässigkeit und Sicherheit [5, 6].

Lithium-Ionen-Batterien können hier ihre Vorteile ausspielen. Lithium ist das drittleichteste Element und verfügt gleichzeitig über das negativste Elektrodenpotenzial [7, 8]. Aufgrund dieser Eigenschaften können Zellen mit hoher Spannung wie auch

hoher Energiedichte hergestellt werden. Um diese Anforderungen erfüllen zu können, ist die genaue Kenntnis der zu Grunde liegenden Materialien von zentraler Bedeutung. Durch das Verstehen und die Weiterentwicklung der Materialien, wobei im Allgemeinen neben den Elektrodenmaterialien auch Separatoren und Elektrolyte betrachtet werden, kann eine sichere Energieversorgung gewährleistet werden. Daneben sind auch die Großserienfertigung sowie das Recycling von Bedeutung [9].

Nicht nur die Entwicklung und Herstellung von Batterien und Akkumulatoren erfordert ein umfassendes Verständnis der Materialeigenschaften, auch der sichere und effiziente Betrieb solcher Zellen kann nur erfolgen, wenn ihr Zustand überwacht, interpretiert und gesteuert werden kann [9]. Hier kommen die Batterie-Management-Systeme (BMS) zum Einsatz. Sie sorgen dafür, dass Zellen oder Batterie-Packs innerhalb ihrer spezifizierten Strom- und Spannungsparameter arbeiten. Auch die gleichmäßige Belastung der Zellen kann mit ihnen gesteuert werden [10]. Ein Teilsystem des BMS ist das Thermische-Management-System (TMS). Hier werden sowohl die Wärmeentwicklung als auch die Zelltemperatur erfasst bzw. mit Hilfe von Modellen berechnet. Diese Daten dienen dazu, eine Überhitzung oder Unterkühlung der Zellen zu vermeiden, um eine hohe Lebensdauer sowie Sicherheit zu gewährleisten [11]. Besonders die Gefahr von Thermal-Runaways, also dem thermischen Durchgehen der Zellen, welche zu Bränden und Explosionen führen können, ist ein Problem, dem in der praktischen Anwendung begegnet werden muss [12]. Zurzeit werden diese Systeme überdimensioniert [13], um eine maximale Sicherheit gewährleisten zu können. Dies geschieht allerdings auf Kosten der nutzbaren Energie und reduziert daher die Effizienz der eingesetzten Batteriesysteme.

Da es in großen Zellpaketen nahezu unmöglich ist, jede einzelne Zelle mit Messsystemen zu versehen, werden Modelle entwickelt, die die Wärmeentwicklung in Abhängigkeit verschiedener Batterieparameter (z. B. Ladezustand, Alterung, Zellspannung, etc.) vorhersagen können [12]. Diese Modelle basieren auf grundlegenden thermodynamischen sowie elektrochemischen Überlegungen. Daher sind Materialdaten, welche mit der Wärmeentwicklung direkt oder indirekt verknüpft sind, von zentraler Bedeutung. Hier wären z. B. die spezifische Wärmekapazität zu nennen oder die Umwandlungsenergien, welche bei Phasenänderungen auftreten. Sind die Materialeigenschaften ebenso wie die Prozesse der Wärmeentwicklung verstanden, können Berechnungsmodelle verfeinert und möglicherweise die Sicherheitsgrenzen enger gesteckt werden.

2 Aufgabenstellung

Eine Möglichkeit, die Kapazität von Lithium-Ionen-Zellen zu erhöhen, ist der Einsatz intermetallischer Anoden. Diese können ein Vielfaches der Lithiummenge im Vergleich zu herkömmlichen, auf Kohlenstoff basierenden Elektroden aufnehmen. Gleichzeitig verhindert die Anwendung von Lithium-Verbindungen, anstelle elementaren Lithiums, die Ausbildung sicherheitskritischer Dendriten [14]. Der große Nachteil dieser Werkstoffe ist die enorme Volumenzunahme beim Einbau von Lithium [7]. Aufgrund der hohen mechanischen Belastung werden diese Elektroden in kürzester Zeit zerstört, weshalb die Zyklenfestigkeit ein elementares Problem darstellt. Es gibt verschiedene Ansätze, dieser Problematik zu entgegnen. Möglich ist beispielsweise das Einbringen in eine steife Matrix, welche die mechanischen Spannungen aufnehmen und eine Zerstörung verhindern kann. Ebenso sind eine Verkleinerung in Nano-Skalen oder das Einbringen von makro- und mikroskopischen Strukturen in die Elektrodengeometrie mögliche Wege, die Zyklenfestigkeit in praktisch anwendbare Größenordnungen zu bringen. Trotz der Schwierigkeiten des produktiven Einsatzes von intermetallischen Anoden sind Werkstoffkennwerte, insbesondere thermodynamische Zusammenhänge, von grundlegender Bedeutung. Mit diesen können batteriespezifische Parameter, wie beispielsweise die theoretische Zellspannung, die Kapazität oder auch die Wärmeentwicklung im Voraus berechnet werden. Des Weiteren dienen sie als Grundlage für die Modellierung.

Um diese grundlegenden thermodynamischen Parameter bestimmen zu können, soll zunächst ein Werkstoffthermodynamik-Labor konzipiert und eingerichtet werden. Weiterhin befasst sich die vorliegende Arbeit mit der experimentellen Untersuchung ebendieser thermodynamischen Zusammenhänge. In Abbildung 2.1 ist eine Übersicht des geplanten Vorgehens angegeben. Nach dem Laboraufbau soll die Coulometrische Titration (CT) überarbeitet werden, wodurch eine Erhöhung des Probendurchsatzes bei gleichzeitiger Verbesserung der Messqualität angestrebt wird. Die CT soll anschließend zur Bestimmung von thermodynamischen Daten intermetallischer Anodensysteme bei Temperaturen zwischen 380 °C und 470 °C eingesetzt werden. Des Weiteren sollen ergänzende Phasendiagramm-Charakteristika ermittelt werden. Hierzu sollen vor allem Messungen im Lithium-Zinn-System durchgeführt werden, da es durch seine umfang-

2 Aufgabenstellung

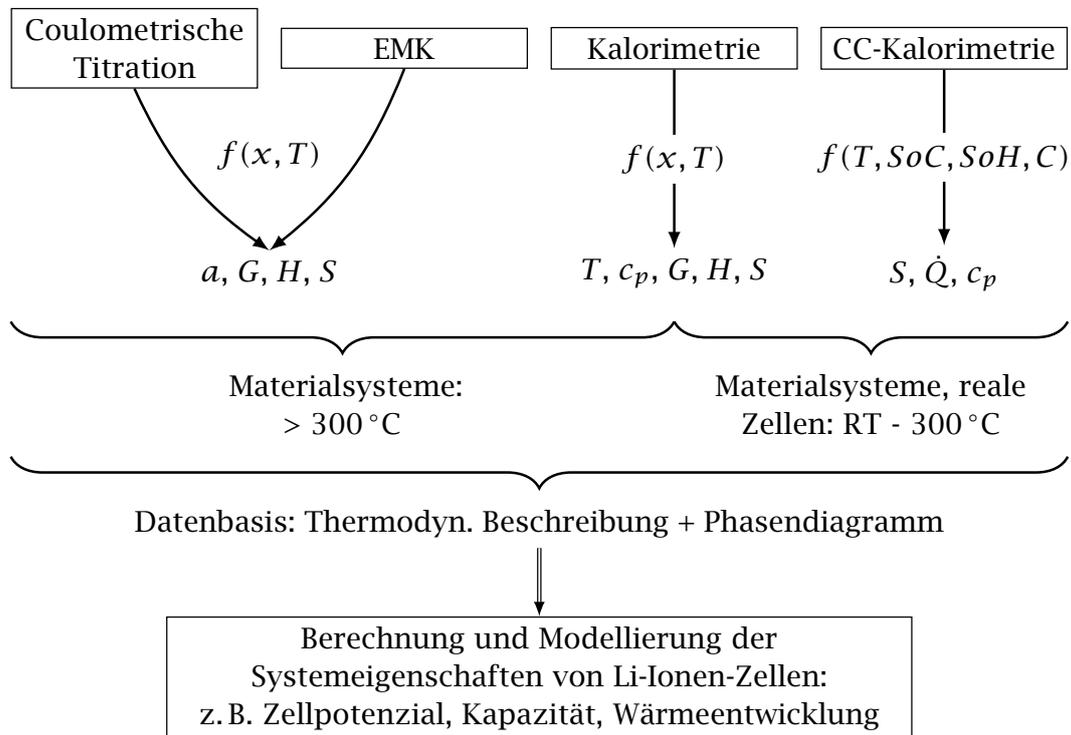


Abbildung 2.1: Zielsetzung der Arbeit.

reiche Dokumentation in der Literatur zur Validierung des neuen Aufbaus geeignet ist. Daher sollen zunächst vollständige Titrations, ausgehend von reinem Zinn, bis hin zu einer Zusammensetzung von $x_{\text{Li}} = 0,75$ durchgeführt werden. Danach sind systematische Untersuchungen des Zusammensetzungsbereiches der Li_8Sn_3 -Phase geplant. Der letzte Schritt der CT-Messungen soll die Bestimmung der thermodynamischen Bildungsgrößen der Li_8Sn_3 -Phase sowie der beiden angrenzenden Phasengebiete ($\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_2) sein. Zu diesem Zweck sollen vorgefertigte LiSn Verbindungen zwischen $x_{\text{Li}} = 0,71$ und $x_{\text{Li}} = 0,733$ zum Einsatz kommen.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen mit Hilfe eines neuartigen Knopfzellen-Kalorimeters die energetischen Eigenschaften kompletter Lithium-Ionen-Zellen messtechnisch untersucht werden. Zu diesem Zweck ist der Einsatz handelsüblicher LiCoO_2 (LCO)-Graphit-Knopfzellen geplant. Diese sollen zwischen 30 °C und 50 °C zyklert werden, wobei simultan die Wärmeentwicklung analysiert wird. Dabei sind neben den verschiedenen Einflussfaktoren der Wärmeentwicklung auch die energetischen Wirkungsgrade sowie der Einfluss von Phasenumwandlungen auf die Wärmesignatur von Interesse.

Im letzten Teil der Arbeit soll mittels Dynamischer Differenz Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) die spezifische Wärmekapazität von $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC)111, einem modernen Kathodenwerkstoff, untersucht werden. Auch der Einfluss des Ladezustandes, d. h. des Lithiierungsgrades, von NMC111-Elektroden auf die spezifische Wärmekapazität soll analysiert werden. Zu diesem Zweck sollen kommerzielle Elektroden zyklisiert und auf drei verschiedene Ladezustände (0%, 50%, 100%) eingestellt werden. Daran schließt sich die c_p -Analyse von 50 °C bis 325 °C an.

Durch das Erforschen grundlegender Materialeigenschaften und des Verhaltens der Materialien in realen Zellen, soll ein Beitrag zum Verständnis und zur Verbesserung der Lithium-Ionen-Technologie geleistet werden. Das Ziel besteht darin, den Grundstein zur thermodynamischen Untersuchung von Werkstoffen an der Hochschule Mannheim zu legen und gleichzeitig erste Messungen in einem speziell konzipierten Labor durchzuführen. Die gewonnenen Messwerte dienen dazu, die Datenbasis für die Modellierung und die Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien zu vergrößern.

3 Grundlagen

3.1 Lithium-Ionen-Zellen

Zunächst muss bei der Beschreibung von elektrochemischen Zellen unterschieden werden, ob es sich um Primär- oder Sekundärzellen handelt. Primärzellen sind nicht wiederaufladbar [15] Sekundärzellen, die auch als Akkumulatoren bezeichnet werden, können hingegen wieder aufgeladen werden [16]. Im Folgenden werden hauptsächlich die Prozesse und Charakteristika von Lithium-Ionen-Sekundärzellen behandelt.

Lithium-Ionen Akkumulatoren bestehen im Prinzip nur aus drei Komponenten: einer Anode, einer Kathode und dem Elektrolyten. Alle weiteren Bestandteile dienen der praktischen Umsetzung einer Zelle. Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle. Die Anode (negativer Pol bei der Entladung) besteht bei

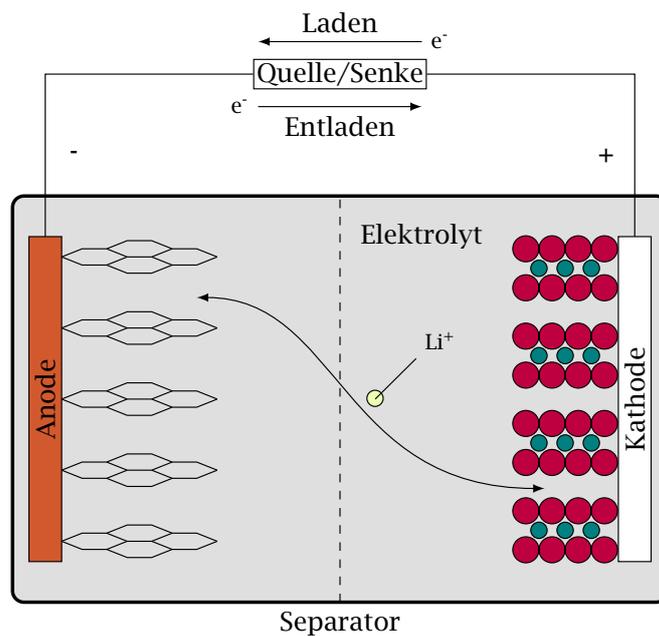


Abbildung 3.1: Prinzip eines Li-Ionen-Akkumulators.

den kommerziell erhältlichen Zellen zum überwiegenden Teil aus Kohlenstoff (meist Graphit), der auf einer Kupferfolie aufgebracht ist [4]. Als Kathodenmaterial (positiver

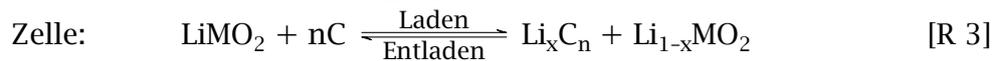
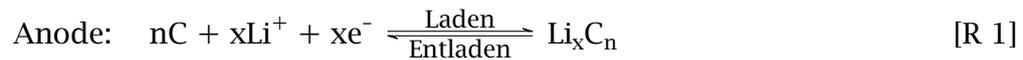
Pol bei der Entladung) kommen verschiedene Materialien zum Einsatz, die sich durch ihre Spannung, Kapazität sowie ihre Zyklenfestigkeit und Sicherheit unterscheiden. Die Kathoden werden auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Dabei dienen die Folien an den Elektroden als Trägermaterial und als Stromsammler, die an die äußeren Kontaktstellen angeschlossen sind. Aufgrund der unterschiedlichen Halbzellen-Potenziale und der damit verbundenen Korrosionsgefahr werden für die Stromsammel-Folien verschiedene Metalle verwendet. Dabei richtet sich die Auswahl nach der elektrochemischen Stabilität und der möglichen Ausbildung von passivierenden Schichten [17].

Zwischen den Elektroden befindet sich der Separator, welcher mit dem Elektrolyten versetzt ist. Er dient dazu, einen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden zu verhindern. Moderne Separatoren sollen auch die Sicherheit bei einer Fehlfunktion erhöhen. So werden Shut-Down-Separatoren bei einer kritischen Temperatur weich, wodurch sich die Diffusionspfade des Lithiums verschließen [18]. Folglich stoppt die Zellreaktion und eine Zerstörung wird eventuell verhindert. Damit der Weg für die Lithium-Ionen im normalen Betrieb allerdings frei bleibt, muss eine gewisse Porosität vorhanden sein, da der Separator einen Beitrag zur ionischen Leitfähigkeit und somit zum Innenwiderstand der Zelle leistet [19]. Als Materialien kommen hier z. B. Kunststofffolien (Polypropylen, Polyethylen) zum Einsatz [8]. Zusätzlich können auch keramische oder Glasfaserseparatoren eingesetzt werden, wobei die Materialverträglichkeit, besonders mit dem Elektrolyten, beachtet werden muss.

Aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium mit Wasser und Luft muss der Elektrolyt wasserfrei sein. Der Elektrolyt erfüllt in einer Lithium-Ionen-Zelle zwei Hauptaufgaben: Erstens transportiert er die Li^+ -Ionen und zweitens liefert er durch seine teilweise Zersetzung die Bausteine für die Solid Electrolyte Interphase (SEI) [8]. Zurzeit werden überwiegend organische Flüssigkeiten, wie beispielsweise Ethylencarbonat, in denen verschiedene Lithiumsalze gelöst sind, eingesetzt. Da Ethylencarbonat alleine bei tiefen Temperaturen eine zu hohe Viskosität aufweist, werden niedrigviskose Stoffe (z. B. Dimethylcarbonat) hinzugefügt [2]. Ein Nachteil dieser Lösungsmittel ist, dass sie brennbar sind und im Falle einer Fehlfunktion das Gefahrenpotenzial erhöhen. Als Leitsalz kommt unter anderem LiPF_6 zum Einsatz [1]. Bei den in Lithium-Ionen-Zellen auftretenden Potenzialen sind die meisten der eingesetzten Werkstoffe elektrochemisch instabil. Durch die Bildung passivierender Schichten wird eine anhaltende Korrosion allerdings unterbunden. So bildet sich an der Anode die sogenannte SEI aus Zersetzungsprodukten

des Elektrolyten. Diese Schicht verhindert den weiteren direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode, ermöglicht aber gleichzeitig die Passage von Lithium-Ionen. Des Weiteren verhindert die SEI die Kointerkalation der Solvathülle der Lithium-Ionen. Würde die Hülle ebenfalls in die Kohlenstoffstruktur eingelagert werden, würde dies, aufgrund starker Ausdehnung, zu einer Zerstörung der Elektrode führen. Ohne Solvathülle hingegen tritt nur eine geringe Volumenzunahme der Graphit-Elektrode ($\approx 10\%$) auf [2, 6].

Belastet man die Zelle mit einem elektrischen Verbraucher, findet an der Anode eine Oxidation statt und Lithium-Ionen wandern zur Kathode (s. [R 1]). Gleichzeitig fließen Elektronen als elektrischer Strom über den äußeren Stromkreis und verrichten elektrische Arbeit. An der Kathode läuft entsprechend eine Reduktion ab (s. [R 2]). Beim Laden vertauschen sich die Vorgänge und die Oxidation findet am Pluspol statt, d. h. Anode und Kathode wechseln ihre Rollen. Eine Besonderheit bei Lithium-Ionen-Zellen sind die redoxaktiven Elemente, da nicht Li^+ oxidiert bzw. reduziert wird, sondern die Wirtsstrukturen die Ladung aufnehmen. Bei Lithium-Ionen-Zellen kommen verschiedene Reaktionsmechanismen vor. Der nach wie vor häufigste Reaktionsmechanismus in kommerziellen Zellen ist die sogenannte Interkalation, bei der Lithium-Ionen reversibel auf Zwischengitterplätze ein- und ausgelagert werden [6, 20, 21]. [R 3] zeigt eine solche Reaktion, wobei M für verschiedene Übergangsmetalle (z. B. Co, Mn) steht.



Die beiden anderen Mechanismen lassen sich als Rekonstitutionsreaktionen zusammenfassen [22], wobei zunächst die Konversionsreaktion nach [R 4] genannt sei [21].



Während des Entladens reduziert Lithium reversibel eine Übergangsmetallverbindung. Ein Beispiel ist Cu_2O , das zu Cu reduziert wird, wobei gleichzeitig Li_2O gebildet wird. Es wird erwartet, dass mit diesem Reaktionsmechanismus in Zukunft höhere Energiedichten sowie angepasste Zellspannungen erreichbar sein werden [21, 23]. Allerdings haben

verschiedene Nachteile den Einsatz in kommerziellen Zellen bisher verhindert. Zum einen tritt zwischen dem Lade- und Entladevorgang eine ausgeprägte Spannungshysteresis auf, die zu einer Verringerung der Zell-Effizienz führt und zum anderen führt die starke Veränderung der Partikelstruktur zu einer schlechten Zyklenstabilität [21].

Der letzte Mechanismus ist in [R 5] dargestellt [22].



Bei diesem Prozess bildet das Lithium mit einem zweiten Metall eine Verbindung. Elektroden dieser Art werden als möglicher Ersatz für die herkömmlichen Graphit-Anoden betrachtet [24]. Graphit verfügt über eine theoretische Kapazität von 372 mA h g^{-1} [8]. Dabei werden Lithium-Ionen zwischen die einzelnen Graphen-Schichten eingelagert. Je nach Ladezustand, d. h. des Lithiierungsgrades des Graphits, unterscheidet man verschiedene Anordnungen des Lithiums innerhalb der Graphit-Struktur, die sogenannten Stackings. Im Gegensatz dazu bildet ein Repräsentant der Reaktion [R 5], das Lithium-Zinn-System, intermetallische Phasen mit einer jeweils weitgehend fixen Stöchiometrie aus [25]. Der Vorteil dieser Verbindungen, im Vergleich zu kohlenstoffbasierten Elektroden, liegt in der deutlich höheren theoretischen Kapazität. So kann Zinn eine theoretische Kapazität von bis zu 994 mA h g^{-1} in der $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ -Phase erreichen [24, 26]. In der Literatur wird $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, mittlerweile als $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ bezeichnet [27]. Dies reduziert die maximale Kapazität geringfügig auf 960 mA h g^{-1} . Zur Berechnung der theoretischen Kapazität kann Gleichung (3.1) genutzt werden. Der Faktor $\frac{1}{3,6}$ dient zur Umrechnung der Einheit Coulomb in mA h.

$$\frac{C}{m_{\text{Sn}}} = \frac{n_{\text{Li}} \cdot z_{\text{Li}} \cdot F}{n_{\text{Sn}} \cdot M_{\text{Sn}}} \cdot \frac{1}{3,6} \quad (3.1)$$

Neben Zinn eignen sich weitere Materialien für diese Elektrodenart, wie Silizium, Antimon oder Germanium [25, 26].

Der Nachteil dieser Elektroden ist ihre große Volumenänderung, die bis zu 300% betragen kann und mit der De-/Lithiierung einhergeht [7]. Gleichzeitig weisen die Lithium-Verbindungen einen hohen ionischen Charakter auf, weshalb sie recht spröde sind [7]. In Kombination mit der mechanischen Begrenzung in Batteriegehäusen und den daraus resultierenden mechanischen Spannungen, neigen diese Elektroden zum

Zerbröckeln. Die Folgen sind eine geringe Zyklfestigkeit durch den Kontaktverlust zwischen den Partikeln und eine durch Bruchstellen hervorgerufene Neubildung von SEI-Schichten [24]. Um diesen Problemen zu begegnen, werden verschiedene Ansätze in der Literatur vorgeschlagen. Zunächst kann die Partikelgröße in den Nanometerbereich verkleinert werden. Zusätzlich kann eine Strukturierung der Elektroden, z. B. mit Nanotubes und Nanosheets helfen, die Volumenausdehnung zu kompensieren und mechanische Spannungen aufzunehmen [26]. Des Weiteren kann eine Kombination von Metallen und Kohlenstoff mit Nanostrukturierung zu einer Erhöhung der Zyklfestigkeit beitragen [24]. Auch möglich ist die Einbettung in eine inerte Matrix, die zwar die Volumenausdehnung kompensiert, an der elektrochemischen Reaktion allerdings nicht teilnimmt. Ein Beispiel hierzu ist Zinn, welches in einer CuSn-Legierung fein verteilt vorliegt [7]. Um praktikable Stromdichten realisieren zu können, ist es denkbar, die Matrix aus einer intermetallischen LiSn-Verbindung herzustellen und als aktive Komponente beispielsweise Silizium zu verwenden. Hierbei wird neben der Stabilisierung der Elektrode auch eine große Oberfläche in Verbindung mit der hohen Li^+ -Mobilität innerhalb der Matrix-Phase ausgenutzt [7, 28].

Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Anoden- sowie Kathodenmaterialien, die bei ihrer Kombination verschiedene Zellspannungen und Kapazitäten ergeben. In Abbildung 3.2 ist ein Überblick über verschiedene Materialien und den, aus der Kombination resultierenden Spannungen und Kapazitäten gegeben.

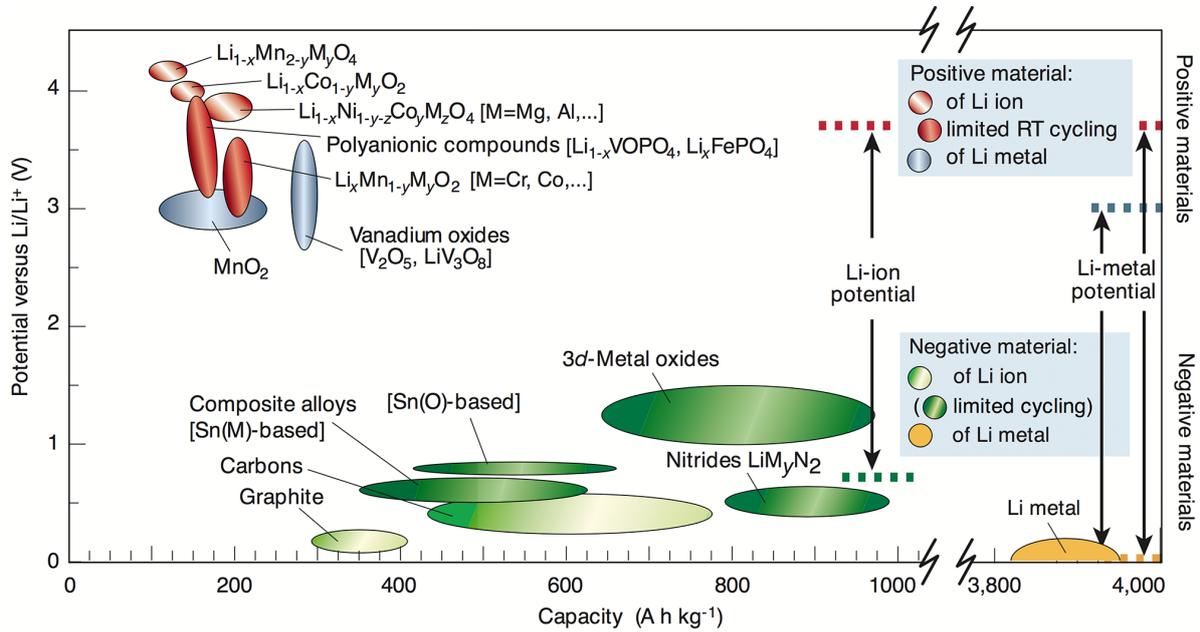


Abbildung 3.2: Kapazitäten und Potenziale verschiedener Elektrodenmaterialien [20].

3.2 Elektrochemie

Im Folgenden sollen die grundlegenden Zusammenhänge bei der Entstehung eines Potentials in einer elektrochemischen Zelle diskutiert werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um einen herkömmlichen Akkumulator oder einen allgemeinen elektrochemischen Aufbau, wie beispielsweise die CT, handelt.

Die Triebkraft einer chemischen Reaktion ist der negative Gradient ($-\nabla\mu$) des chemischen Potentials [29], wobei das chemische Potenzial die Grundlage für die elektrische Spannung zwischen zwei Elektroden bildet. Gleichung (3.2) verknüpft das chemische Potenzial mit der thermodynamischen Aktivität der einzelnen Komponenten. Im Standardzustand ($a_i = 1, p = 10^5 \text{ Pa}$) wird das chemische Potenzial mit μ_i^\ominus bezeichnet.

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \tag{3.2}$$

Wird eine Elektrode in einen Elektrolyten getaucht, erfolgt zwischen den beiden Phasen ein Stofftransport und gleichzeitig laden sie sich gegenseitig auf, bis das elektrochemische Potenzial der aktiven Komponente i in beiden Phasen gleich ist, bis also

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta \quad (3.3)$$

erreicht ist. Dabei erweitert das elektrochemische Potenzial $\bar{\mu}$ das chemische um den Einfluss elektrischer Felder auf geladene Partikel, s. Gleichung (3.4).

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (3.4)$$

Setzt man nun die Definition des elektrochemischen Potentials (Gleichung (3.4)) in Gleichung (3.3) ein

$$\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta \quad (3.5)$$

und berücksichtigt man außerdem das chemische Potenzial (Gleichung (3.2)) ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\mu_i^{\ominus\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^{\ominus\beta} + RT \ln a_i^\beta + z_i F \varphi^\beta \quad (3.6)$$

Gleichung (3.6) kann nun umgestellt werden, woraus mit $\Delta\varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta$ Gleichung (3.7) folgt.

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\ominus} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Nernst-Gleichung für eine Halbzelle und wird auch als Galvani-Spannung bezeichnet [30]. Abbildung 3.3 verdeutlicht das Auftreten der Galvani-Potentiale und das daraus resultierende Halbzellen-Potenzial. Es ist prinzipiell nicht möglich, dieses Halbzellen-Potenzial zu messen, da bei der Kontaktierung des Elektrolyten eine weitere Phasengrenze und damit Galvani-Spannung entsteht. Lediglich der Unterschied zwischen zwei Halbzellen kann messtechnisch erfasst werden. Zu diesem Zweck werden zwei Halbzellen kombiniert, erst dann ist es gemäß Gleichung (3.8) möglich, eine Zellspannung aufzuzeichnen.

$$\Delta E = \Delta\varphi(II) - \Delta\varphi(I) \quad (3.8)$$

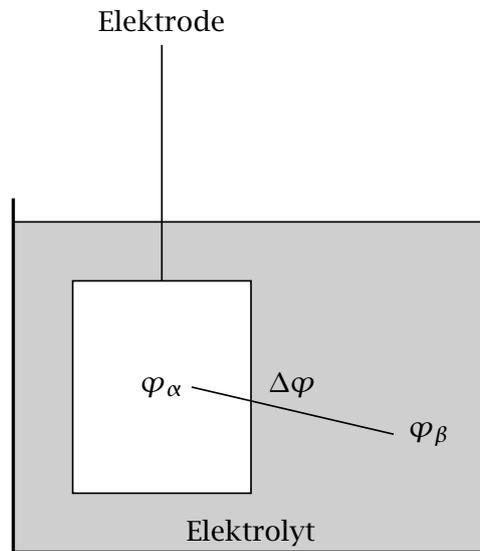


Abbildung 3.3: Galvani-Potenzial zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Spannung, welche von einem Messgerät (z. B. einem Voltmeter) angezeigt wird, dem Unterschied des elektrochemischen Potentials der Elektronen ($\bar{\mu}_{e^-}$) in den beiden gleichartigen Messleitungen entspricht [31]. Das bedeutet, dass auf diese Weise nur Spannungen zwischen zwei Phasen (Metallen) mit identischer Zusammensetzung gemessen werden können [29].

Betrachtet man die Kombination zweier Halbzellen [Z 1], mit der linken Elektrode α , dem Elektrolyten β und der rechten Elektrode γ , muss zum Schließen des Stromkreises ein weiterer Kontakt hergestellt werden (hier α'). Dieser muss aus dem gleichen Material bestehen, aus dem die Kontaktleitung an der linken Elektrode gefertigt ist, wobei der Strich einen abweichenden elektrischen Zustand kennzeichnet [32].



Aus dieser Betrachtung folgt, dass eine zusätzliche Galvani-Spannung bei der Messung auftritt, ausgelöst durch den Kontakt zwischen γ und α' . Gleichung (3.8) lässt diese zusätzliche Potentialdifferenz nicht erkennen. Da es in der praktischen Anwendung meist nicht vorkommt, dass die Anschlussleitungen aus dem selben Material wie eine der beiden Elektroden bestehen, kann man mit Hilfe des realen Potentials $a_i = \mu_i + z_i F \chi$ sowie dem Oberflächenpotential χ zeigen, dass Zelle [Z 1] äquivalent zu Zelle [Z 2]

ist [30]. Dabei steht Me für ein beliebiges Metall der Messleitungen, wie beispielsweise Kupfer oder Platin.



Bei den Messungen tritt somit eine zusätzliche Galvani-Spannung auf, die in der Praxis indirekt berücksichtigt wird, da sie in die Standardwerte der Halbzellen-Potenziale (Elektrochemische Spannungsreihe) integriert ist.

3.2.1 Thermodynamische Daten mittels elektrochemischer Verfahren

Basierend auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann, bei isobarer und isothermer Prozessführung, die reversible Arbeit mit der elektrischen verknüpft werden [33].

$$dG = dW_{\text{el}} \quad (3.9)$$

Daraus folgt in Gleichung (3.10), dass die Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage, OCV) ΔE einer Zelle mit der molaren Gibbs-Energie der Zellreaktion korreliert.

$$\Delta_r G_m = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (3.10)$$

Ersetzt man in Gleichung (3.10) die Gibbs-Energie mit $\Delta_r G_m = \sum_i \nu_i \mu_i$ mit μ_i nach Gleichung (3.2) und stellt geeignet um, erhält man mit Gleichung (3.11) die Nernst-Gleichung in einer allgemeinen Form.

$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.11)$$

Damit ist es möglich, aus der Spannungsmessung auch die thermodynamische Aktivität der an der Reaktion beteiligten Spezies bzw. aus den Aktivitäten die Zellspannung zu berechnen. Ist zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Gibbs-Energie bekannt, ergibt sich nach Gleichung (3.12) die molare Reaktionsentropie.

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p \quad (3.12)$$

Durch den Zusammenhang zwischen $\Delta_r G_m$ und ΔE kann die Entropie auch mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung berechnet werden. Hat man ΔG sowie ΔS bestimmt, kann die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (3.13)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m \quad (3.13)$$

umgestellt (3.14) und zur Berechnung der Reaktionsenthalpie verwendet werden.

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m \quad (3.14)$$

Es ist also mit Hilfe von einfach durchführbaren Spannungsmessungen (als Funktion der Temperatur) möglich, ein breites Spektrum thermodynamischer Daten zu erfassen.

3.3 Konzeption und Aufbau des Labors für Werkstoffthermodynamik

Die erste Teilaufgabe dieser Arbeit bestand in der Konzeption, dem Aufbau und der Inbetriebnahme eines geeigneten Labors für Werkstoffthermodynamik in den Räumlichkeiten des Instituts für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik der Hochschule Mannheim. Ein abgetrennter Bereich des Strömungsmaschinenlabors war hierfür vorgesehen. Damit hier ein moderner Arbeitsplatz entstehen konnte, wurden zunächst die äußeren Bedingungen geschaffen. Dies beinhaltete die Renovierung des Raumes sowie die Installation einer Lüftungsanlage mit Bodenabsaugung, einer Klimaanlage und eines kleinen Gasversorgungsnetzes. Letzteres wurde durch Flaschen in einem Schrank außerhalb des Laborraumes gespeist.

Im Hinblick auf die geplanten experimentellen Arbeiten wurden verschiedene Geräte verglichen, ausgewählt und beschafft. Die Ausstattung beinhaltete zunächst zwei Kalorimeter, einen Potentiostaten/Galvanostaten und eine Glovebox. Hinzu kamen diverse Eigenentwicklungen, die zur alltäglichen Arbeit benötigt wurden und gleichzeitig dem eingeschränkten Platzangebot angepasst waren. Die Hauptgeräte waren eine Simultane Thermische Analyse (STA)-Anlage der Fa. Netzsch Gerätebau sowie ein, zum Zeitpunkt der Anschaffung, in Europa einzigartiges Knopfzellenkalorimeter (MMC

274 *Nexus*), welches ebenfalls von der Fa. Netzsch vertrieben wird. Zur Durchführung elektrochemischer Experimente und zum Zyklieren von Batterien diente ein *VMP-300* Potentiostat/Galvanostat der Fa. Bio-Logic. Arbeiten an empfindlichen Materialien, wie beispielsweise Lithium-Proben, wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Fa. M. Braun durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt eine Vorher-Nachher-Darstellung des neuen Werkstoff-Thermodynamik-Labors.

Aufgrund des eingeschränkten Raumangebotes, besonders innerhalb der Glovebox, konnten für viele Arbeitsschritte keine kommerziellen Geräte und Hilfsmittel verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Presse zum Verschließen der Knopfzellen und zum Stanzen der Elektroden. Da derartige Pressen normalerweise relativ groß sind, wurden eine kleine Kniehebelpresse beschafft und verschiedene Module konstruiert (s. Abbildung B.2 im Anhang). Das Bördel-Modul zum Verschließen der Knopfzellen ist in Abbildung B.3 und Abbildung B.4 im Anhang dargestellt. Daneben wurden Stanzwerkzeuge entwickelt und gefertigt, die das präzise Ausstanzen von Elektroden- und Separatorfolien erlauben (s. Abbildung B.2). Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Qualität der Kanten gelegt, um ein Abblättern und Einreißen der Beschichtung zu verhindern. Die Durchmesser der Werkzeuge wurden so gewählt, dass sie sich optimal mit den verwendeten Knopfzellen kombinieren ließen. Mit diesem modularen System wird eine hohe Flexibilität und gleichzeitig die optimale Ausnutzung des begrenzten Platzes gewährleistet.

3 Grundlagen



Abbildung 3.4: Laboraufbau: Vorher-Nachher.

4 Experimentelle Methoden

4.1 Coulometrische Titration

Wagner [34] entwickelte die CT und wendete sie 1953 zum ersten Mal im System Ag_2S an. Seit dem wird diese Methode immer weiter verfeinert und zur Untersuchung diverser Materialsysteme verwendet. Die CT zeichnet sich dadurch aus, dass Spannung und Strom mit hoher Genauigkeit gemessen werden können und damit auch die ausgetauschte Ladung präzise erfasst werden kann. Des Weiteren kann, durch kleine Strominkremente, die Zusammensetzung der Arbeitselektrode in sehr feinen Abstufungen verändert werden. Damit ist es möglich, die Phasen verschiedener Legierungen und deren Zusammensetzung zu ermitteln, wobei auch enge Phasengebiete aufgelöst werden, wie beispielsweise der Konzentrationsbereich intermetallischer Phasen (vgl. Abbildung 4.1). Gleichzeitig werden Proben in der angestrebten Zusammensetzung in-situ hergestellt, was etwaige Fehler bei der Präparation reduziert. Mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes (Gleichung (4.1)) lässt sich die ausgetauschte Masse anhand des Stroms und der Zeit berechnen.

$$m_A = \frac{M_A \cdot I \cdot t}{z_A \cdot F} \quad (4.1)$$

Es liegt dabei die Annahme eines Faraday'schen Wirkungsgrades von $\approx 100\%$ zu Grunde. Trifft dies nicht zu, wird nur ein Teil des fließenden Stroms für die tatsächliche Reaktion genutzt und ein systematischer Fehler beeinträchtigt die Messung. Wird neben dem Strom gleichzeitig auch die OCV, z. B. mit intermittierenden Verfahren, sowie die Temperatur erfasst, ist es möglich, eine Vielzahl thermodynamischer Daten zu gewinnen.

Beim Durchlaufen des Zusammensetzungsbereiches der Elektroden weist die Spannungs-Zusammensetzungs-Kurve verschiedene Charakteristika auf. Abbildung 4.1 zeigt ein Beispiel einer CT-Kurve. Links ist ein fiktives, binäres Phasendiagramm mit einem Eutektikum, einem Peritektikum sowie der intermetallischen Phase AB dargestellt. Die Temperatur befindet sich auf dem durch die rote Horizontale gekennzeichneten Niveau. Zu Beginn besteht die Arbeitselektrode aus der reinen Komponente A . Nun wird durch Stromfluss die Komponente B sukzessive hinzugefügt, wodurch die Zusammensetzung

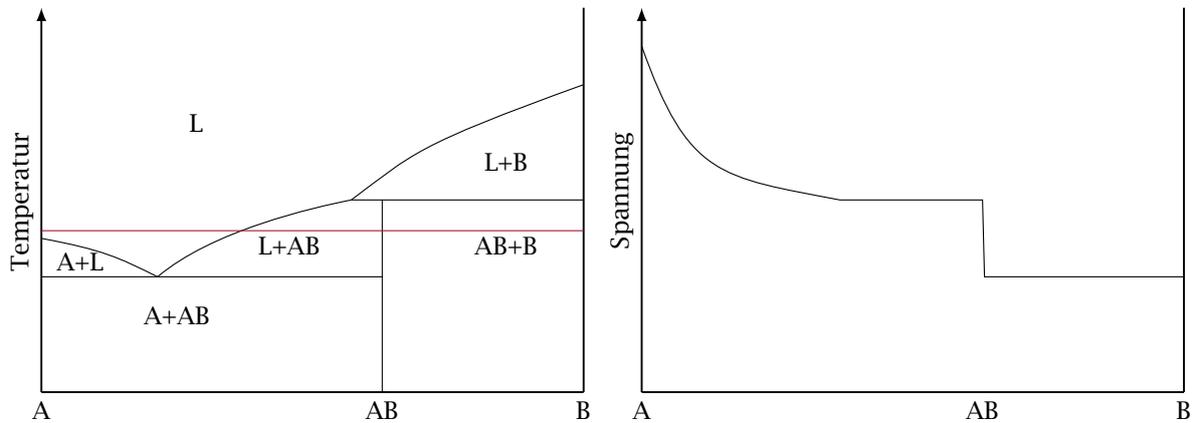


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen einer CT-Kurve und einem binären Phasendiagramm.

der Elektrode verändert wird. Dabei wird die Spannungskurve, welche rechts dargestellt ist, aufgezeichnet. Es sind eine gekrümmte Kurve, Plateaus und Flanken im Spannungsverlauf zu erkennen. Diese Charakteristika lassen sich mit Hilfe des Gibbs'schen Phasengesetzes erklären. Gleichung (4.2) stellt den formalen Zusammenhang dar.

$$\mathcal{F} = \mathcal{C} - \mathcal{P} + 2 \quad (4.2)$$

Sie beschreibt die Anzahl der Freiheitsgrade \mathcal{F} , in Abhängigkeit von den vorhandenen Komponenten \mathcal{C} und Phasen \mathcal{P} . Demnach sind in einem binären System in Zweiphasengebieten keine Freiheitsgrade mehr übrig, sodass sich die Spannung mit der Zusammensetzung nicht ändert. In Einphasengebieten hingegen bleibt genau ein Freiheitsgrad übrig, weshalb die Spannung mit der Zusammensetzung variiert. Dabei ist zu beachten, dass sowohl der Druck als auch die Temperatur konstant sind und jeweils einen Freiheitsgrad beanspruchen.

Im Folgenden wird eine Reaktion ähnlich [R 5] betrachtet, die in einer Zelle gemäß [Z 3] abläuft [35–37].



Für diese Zelle wird die freie molare Mischungs-Gibbs-Energie¹ für A_yB mit Gleichung (4.3) beschrieben.

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}} = RT (x_{\text{A}} \ln a_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln a_{\text{B}}) \quad (4.3)$$

Unter Berücksichtigung der partiellen Gibbs-Energien folgt aus Gleichung (4.3) Gleichung (4.4).

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}} = x_{\text{A}}\Delta\bar{G}_{\text{A}} + x_{\text{B}}\Delta\bar{G}_{\text{B}} \quad (4.4)$$

Dies ist nützlich, da die Zellspannung mit der partiellen molaren Gibbs-Energie der elektrochemisch aktiven Spezies verknüpft ist (s. Gleichung (4.5)).

$$\Delta\bar{G}_{\text{m,A}} = -z_{\text{A}}F\Delta E_{\text{A}} \quad (4.5)$$

Daraus folgt zunächst, dass aus der Messung der Zellspannung die partiellen Größen einer Komponente in einem binären System ermittelt werden können. Um nun die integralen Größen zu bestimmen, bzw. die partiellen Größen der zweiten Komponente, gibt es verschiedene Wege. Zunächst sei die Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung (4.6) genannt.

$$\sum_i x_i d\Delta\bar{G}_i = 0 \quad (4.6)$$

Daraus lassen sich mit $\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i$ Ausdrücke für die Aktivität der einen Komponente in Abhängigkeit der zweiten gewinnen, wie in Gleichung (4.7) dargestellt.

$$\ln a_{\text{B}} = - \int_{x_{\text{A}}=1}^{x_{\text{A}}=x_{\text{A}}} \frac{x_{\text{A}}}{x_{\text{B}}} d \ln a_{\text{A}} \quad (4.7)$$

Zur Lösung dieser Gleichung gibt es verschiedene Möglichkeiten, z. B. die grafische oder numerische Integration. Dabei müssen jedoch verschiedene Nachteile beachtet werden. In der dargestellten Form von Gleichung (4.7) ist es schwierig, geeignete Integrationsgrenzen festzulegen, da sie für $x_{\text{A}} \rightarrow 0$ und $x_{\text{A}} \rightarrow 1$ gegen unendlich geht [35]. Dies kann zumindest für den Bereich $x_{\text{A}} \rightarrow 0$ durch Einführen der Aktivitätskoeffizienten behoben werden. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Anwesenheit von zusätzlichen Phasen, bei denen der Zusammenhang zwischen chemischem Potenzial und der Zusammensetzung komplex sein kann [36, 37].

¹Wird auch als freie molare Bildungs-Gibbs-Energie bezeichnet, je nachdem, auf was die Größe bezogen ist.

Eine Alternative, die es erlaubt die Mischungs-Gibbs-Energie bzw. die partiellen Größen der sekundären Spezies direkt aus den CT-Messungen zu bestimmen, soll im Folgenden vorgestellt werden. Ausgehend von den Gleichungen (4.4) und (4.6) wird durch Differentiation und geeignetes Einsetzen zunächst Gleichung (4.8) abgeleitet [35].

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}} = x_{\text{B}} \int_0^{\frac{x_{\text{A}}}{x_{\text{B}}}} \Delta \bar{G}_{\text{A}} d \left(\frac{x_{\text{A}}}{x_{\text{B}}} \right) \quad (4.8)$$

Mit den Gleichungen (4.4) und (4.8) erfolgt die Berechnung der partiellen Gibbs-Energie der sekundären Komponente. Setzt man Gleichung (4.5) in Gleichung (4.8) ein und führt, in Übereinstimmung mit [Z 3], folgende Substitutionen durch $x_{\text{A}} = \frac{y}{y+1}$, $x_{\text{B}} = \frac{1}{y+1}$ und $y = \frac{x_{\text{A}}}{x_{\text{B}}}$, ergibt sich mit Gleichung (4.9) ein direkter Bezug zu den Werten einer CT-Messung (Ladung (y) und Leerlaufspannung (ΔE)).

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}} = \frac{zF}{1+y} \int_0^y \Delta E dy \quad (4.9)$$

Basierend auf diesen Daten können weitere thermodynamische Größen, wie beispielsweise die Entropie und die Enthalpie, analog zu Abschnitt 3.2.1 bestimmt werden. Daraus folgen die Entropie und die Enthalpie mit den Gleichungen (4.10) und (4.11).

$$\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}} = \frac{zF}{1+y} \int_0^y \frac{\partial \Delta E}{\partial T} dy \quad (4.10)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}} = \frac{zF}{1+y} \left[\int_0^y \Delta E dy - T \int_0^y \frac{\partial \Delta E}{\partial T} dy \right] \quad (4.11)$$

4.1.1 Aufbau

Es existieren verschiedene Konzepte zur praktischen Umsetzung der Coulometrischen Titration von denen hier drei beispielhaft vorgestellt seien: Der Aufbau von Becker et al. [38] verfügt über zwei Elektroden und wird lediglich innerhalb einer Glovebox montiert, um anschließend außerhalb der Box betrieben zu werden. Die Proben befinden sich in metallischen Tiegeln (Fe) die über eine Vielzahl kleiner Bohrungen (0,3 mm) mit dem Elektrolyten verbunden sind.

Muñoz-Rojas et al. [39] verwendeten modifizierte Swage-Lok® Zellen mit ebenfalls zwei Elektroden. Durch die Modifikationen und den Einsatz von organischen Lithiumsal-

zen als Elektrolyt können diese Zellen bei Temperaturen bis zu 300 °C arbeiten. In der Praxis sind sie, aufgrund von Reaktionen der Zellkomponenten, auf ca. 250 °C begrenzt. Ein Einsatz von Festelektrolyten kann die mögliche Einsatztemperatur allerdings erweitern. Diese Zellen sind, nach der Montage, ebenfalls für einen Betrieb außerhalb einer Schutzgasatmosphäre geeignet und werden durch einen Bandheizer, der um die Zelle angebracht ist, geheizt.

Als letztes und für den hier verwendeten Aufbau maßgebliches Beispiel sei der Versuchsaufbau von Huggins [36, 40] genannt. Neben der Verwendung einer dritten Elektrode verbleibt der Aufbau zu jeder Zeit innerhalb der Glovebox. Aufgrund der verwendeten Referenzelektrode und dem Verbleib unter Schutzgas, was zu einem erhöhten Schutz gegen Kontamination der Zellen beiträgt, wurde der Aufbau nach Huggins der hier durchgeführten Neu- beziehungsweise Weiterentwicklung zu Grunde gelegt. Der genaue Aufbau ist aus den Quellen nicht ersichtlich, allerdings sind grundlegende Aspekte, wie z. B. verwendete Materialien, beschrieben. In der Arbeit von Liebert [35], der ebenfalls mit Huggins zusammengearbeitet hat, ist ein schematischer Zellaufbau dargestellt.

Mit der Neuentwicklung des CT-Aufbaus sollten verschiedene Verbesserungen eingeführt werden. Zunächst sei hier die Größe der Zellen und die damit benötigte Elektrolytmenge genannt. Neben den vergleichsweise großen Mengen an Chemikalien sind sowohl Temperatur- als auch Konzentrationsgradienten innerhalb großer Zellen möglich. Zur Verringerung dieser Gradienten wurde eine signifikante Verkleinerung der Zellen angestrebt. Des Weiteren erlaubt es eine Miniaturisierung, mehrere Zellen parallel in einem Ofen zu betreiben. Prinzipbedingt liegen die Laufzeiten der Titrationsexperimente im Bereich von einigen Wochen, wodurch nur langsam Daten gewonnen werden. Ein simultaner Betrieb mehrerer Zellen erhöht die Datenausbeute.

Das Hauptziel der Entwicklung war somit die Miniaturisierung und daraus folgend die Möglichkeit zum parallelen Betrieb mehrerer Zellen. Durch die Verkleinerung der Zellen ergaben sich neue Herausforderungen, was die Gestaltung der Zellen und insbesondere die der Elektroden betraf. Auf möglichst kleinem Raum mussten drei Elektroden inklusive ihrer Anschlussleitungen sowie ein Thermoelement platziert werden. Ein zusätzlicher Aspekt war die zerstörungsfreie² Demontierbarkeit, d. h. die Zellen mussten

²Bezieht sich nur auf die Elektroden.

innerhalb der Glovebox möglichst einfach zusammengebaut und nach erfolgter Messung zerstörungsfrei demontiert werden können. Letzteres ermöglicht die nachgelagerte Untersuchung der Elektrodenmaterialien.

Neben der Überarbeitung des Zellaufbaus wurde auch die Peripherie des Experiments neu entwickelt, um eine einfache Kontaktierung zu ermöglichen und eine gute Abschirmung zu gewährleisten.

Ofen

Die Auswahl eines geeigneten Ofens richtete sich zunächst nach seinem Fassungsvermögen und anschließend nach seinen äußeren Abmessungen. Zum einen mussten die Zellen genügend Platz im Inneren des Ofens finden, zum anderen sollte der Ofen möglichst kompakt sein, damit er in der Glovebox nicht zu viel Platz beanspruchte. Letzteres ermöglichte es, mehrere Öfen gleichzeitig zu betreiben.

Aufgrund möglicher elektrischer Einflüsse wurde zunächst die Verwendung eines Gleichstromofens angestrebt, welcher seine Heizelemente nicht mittels Wechselstrom betreibt. Es konnte allerdings kein Ofen beschafft werden, der die genannten Eigenschaften in sich vereinigte. Alternativ wurde daher ein Standard-Schmelzofen, wie er zum Schmelzen von Gold benutzt wird, verwendet. Obgleich dieser mittels Wechselstrom betrieben wird, ist er kompakt und bietet ausreichend Raum für mehrere Zellen. Der Ofen verfügt über einen PID-Regler, welcher die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K regelt. Durch den experimentellen Aufbau innerhalb des Ofens besteht ein Offset zwischen der eingeregelter Temperatur und der tatsächlichen Zelltemperatur von ≈ 20 K. Details zur Temperaturstabilität finden sich in Abschnitt 5.2.3.

Um den elektrischen Feldern zu entgegnen, wurde ein Faraday'scher Käfig zur Abschirmung der Zellen vorgesehen. Dieser besteht aus einem einseitig geschlossenen Stahlrohr, in welches ein Träger für die Zellen eingeschoben werden kann. Gleichzeitig dient dieser Becher zum Schutz des Ofens, vor womöglich austretendem Elektrolyten. Nach dem Zusammenbau wird ein metallischer Deckel mit Durchführungen für die Leitungen aufgesetzt und schließt somit den Käfig ab (vgl. Abbildung 4.7 (a)). Die Kontaktierung des Käfigs wurde über eine separate Leitung zum Gehäuse der Glovebox hergestellt.

Anschlussblock

Die Drähte der einzelnen Zellen werden durch Al_2O_3 -Kapillaren, welche in einem Stahlzylinder fixiert sind, aus dem Ofen herausgeführt (s. Abbildung 4.6, #9). Außerhalb des Ofens werden die Leitungen gebündelt zu einem Anschlussblock mit Goldkontakt-Klemmen geführt. Die Bündelung der Drähte erfolgt ebenfalls in Kapillaren und dient dem Schutz vor einem Kurzschluss der Zellen. An diesen Klemmen sind Buchsen angeschlossen, welche eine einfache Verbindung zum Potentiostaten herstellen. Alle Kontaktstellen außerhalb der Zellen sind mit vergoldeten Kontakten versehen, um eine Oxidation der Kontakte und damit das Auftreten von Kontaktwiderständen zu vermeiden.

Des Weiteren steht der gesamte Aufbau, d. h. inklusive des Ofens, auf diesem Gestell. Die Füße sind aus einem Gleitlager-Polymer (iglidur® J4) gefertigt. Hierdurch kann der gesamte Aufbau einfach und ohne Erschütterungen, welche durch Stick-Slip Effekte hervorgerufen werden, auf dem Stahlboden der Glovebox verschoben werden. Somit sind die Handhabung während des Auf- und Abbaus sowie Positionswechsel vereinfacht. Abbildung 4.2 zeigt einen Vergleich des CT-Aufbaus mit und ohne Anschlussblock. Der Aufbau ist deutlich kompakter und weniger anfällig gegenüber äußeren Störungen.

Zellen

Pro Ofen wurden drei Zellen vorgesehen. Diese Anzahl ergab sich als bester Kompromiss zwischen Montageaufwand und Raumnutzung. Prinzipiell haben die Zellen eine zylindrische Form und sind auf einem Träger im Winkel von 120° angeordnet. Die Zellgefäße können aus verschiedenen Werkstoffen bestehen, die für die jeweils beteiligten Materialien geeignet sein müssen. Innerhalb der Gehäuse befinden sich die Elektroden, der Elektrolyt und verschiedene Keramikkomponenten, die zur Führung von Leitungen, Isolation und Positionierung dienen.

Elektroden

Es stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, um die Elektroden herzustellen. Zunächst können die Materialien titriert werden, d. h. die geforderte Zusammensetzung der Materialien wird ebenfalls elektrochemisch erreicht. Hierbei kann die Zusammen-

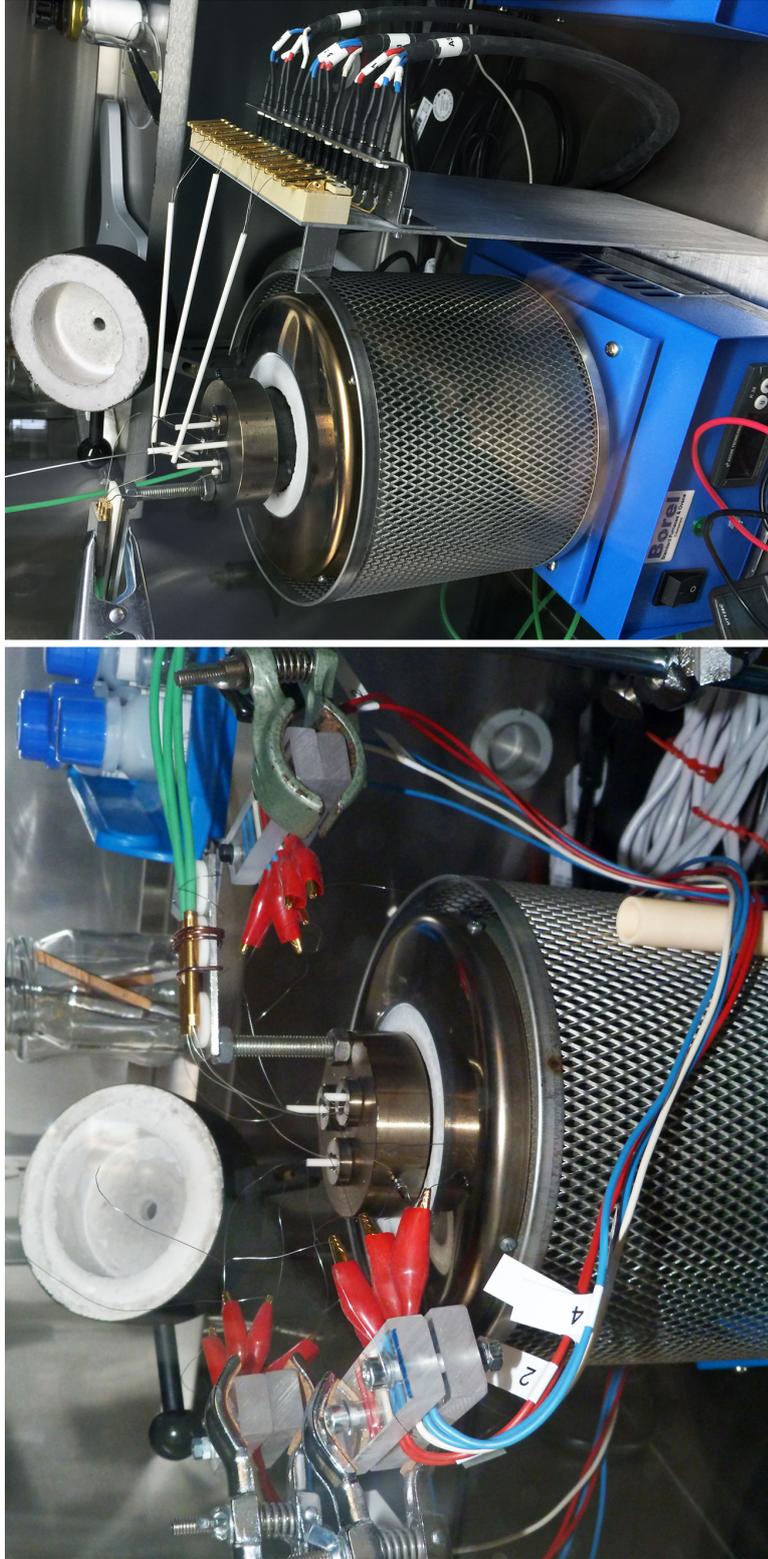


Abbildung 4.2: Vergleich des CT-Aufbaus ohne (links) und mit Anschlussblock (rechts).

setzung sehr genau durch die ausgetauschte Ladung eingestellt werden. Da Lithium sehr reaktiv ist, können Verunreinigungen und Reaktionsprodukte die Qualität der Elektrodenlegierungen negativ beeinflussen. Durch die elektrochemische Herstellung findet ein Reinigungsprozess statt, da bei der Titration reines Lithium übertragen wird [41]. Allerdings benötigt dieses Vorgehen einen vergleichsweise hohen Aufwand, da die Herstellungs-Titration vorbereitet und durchgeführt werden muss. Im Anschluss müssen die Komponenten gereinigt und neu zusammengebaut werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Materialien zu gießen bzw. unter Einsatz von Unterdruck in eine feste, homogene und beliebige Form zu bringen [14]. Auch der Gießprozess und das Unterdruckformen benötigen zusätzliche Komponenten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erstellt wurden. Bei der letzten Methode handelt es sich um das Pressen von Rohmaterial (Pulver) in eine vorgegebene Form. Da dies am einfachsten erschien und auf die spezielle Konstruktion des hier verwendeten Aufbaus angepasst werden konnte, wurden die Elektroden auf diese Art hergestellt. Ein weiterer Vorteil dabei ist, dass die Materialien bei Raumtemperatur verarbeitet und somit mögliche Reaktionen unterdrückt werden können. Des Weiteren können diese Elektroden um die Al_2O_3 -Kapillaren gepresst werden und reduzieren dadurch den benötigten Bauraum (vgl. Abbildung 4.5). Abbildung 4.3 zeigt zwei der verwendeten Pressen. Teilbild (a) stellt eine Schnittdarstellung der Anodenpresse dar. Sie besteht aus vier Teilen, die mit einer zentralen Bohrung versehen sind. In dieser Bohrung wird die Mehrfachkapillare während des Pressens geführt. Um die korrekte Position der Elektrode auf der Kapillare einstellen zu können, ist im Fixierblock (4) eine Gewindebohrung eingebracht, in der sich ein Gewindestift befindet. Sowohl in der Aufnahme (3) als auch im Fixierblock (4) befindet sich außermittig eine weitere Bohrung. Das Ende dieser Bohrung besitzt zur Matrize hin einen Durchmesser von 0,3 mm, so dass nur der Draht hindurch passt, aber kein Pulver austreten kann. Da in der Glovebox kein Platz für eine Presse war, die den notwendigen Druck aufbringen konnte, wurden die Pressen nach der Montage in einen kleinen Schraubstock gespannt. Dieser besteht aus zwei Stahlplatten, die mit vier M8 Schrauben verbunden sind. Mit Hilfe von zwei Maulschlüsseln kann ausreichend Kraft auf den Stempel ausgeübt werden, sodass die Elektroden eine hohe mechanische Festigkeit erreichen. Abbildung 4.3 (b) zeigt eine Kathodenpresse im eingespannten Zustand.

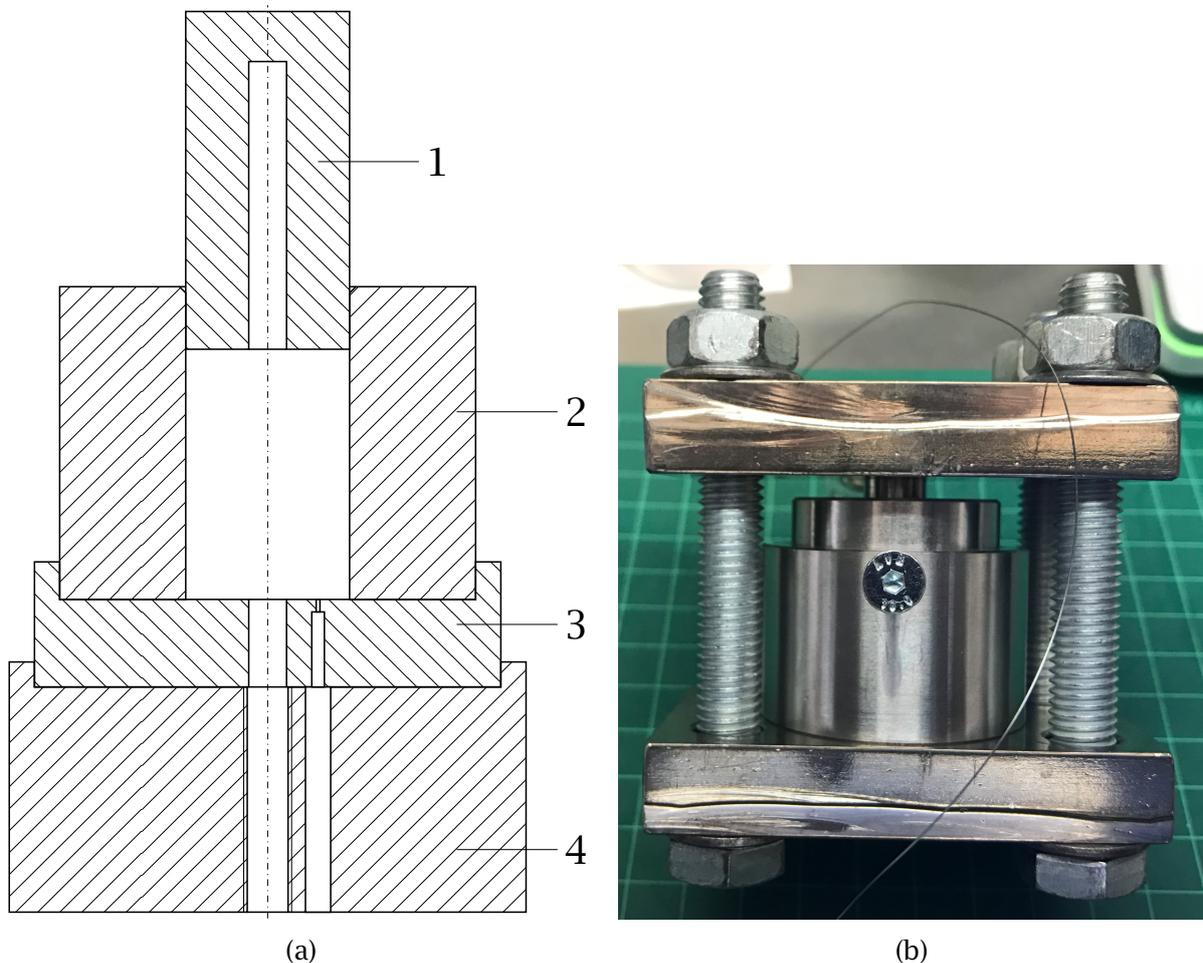


Abbildung 4.3: Presse der Gegenelektrode: (a) Schnittdarstellung: 1: Stempel, 2: Matrize, 3: Aufnahme, 4: Fixierblock. (b) Presse in Schraubstock eingespannt.

Eine Abschätzung³ basierend auf Tests und dem Anzugdrehmoment der Schrauben [42] lieferte eine Kraft von ≈ 60 kN. Dies entspricht bei der größten Elektrode einem Druck von ca. 474 MPa.

Für die Referenzelektroden, welche einen Durchmesser von 3 mm aufweisen, reicht die Kraft (≈ 10 kN), die die in der Glovebox verfügbare Kniehebelpresse (K0095.0600, Heinrich Kipp Werk, Sulz am Neckar, Deutschland) aufbringen kann. Bei den Arbeitselektroden können sowohl gepresste Materialien, als auch loses Pulver oder Granulat in einem metallischen Tiegel eingesetzt werden. Letzteres birgt allerdings Probleme

³Eine Messung war, wegen des Fehlens passender Sensorik, nicht möglich.

mit der Stromverteilung (s. u.). Wird die CT mit einem Reinstoff gestartet, können die Arbeitselektroden aus Folien oder dünnen Blechen der jeweiligen Materialien gefertigt werden.

Um dünne Elektroden zu stabilisieren und um eventuell abbrechende Stücke nicht durch Kontaktverlust zu verlieren, können sowohl Netze als auch Folien verwendet werden. Die Netze werden mit dem Rohmaterial verpresst und stabilisieren somit die Struktur. Gleichzeitig dienen sie als Stromsammelner. Bei flüssigen Proben verhindern diese die Bildung einer Schmelzkugel, da durch die Oberflächenspannung die Maschen benetzt werden. Hierzu ist es allerdings notwendig, vorab Versuche durchzuführen, um sicherzustellen, dass die Benetzung tatsächlich gewährleistet ist.

Eine ähnliche Funktion können Folien bzw. dünne Bleche erfüllen, die unter der Elektrode sitzen und mit dem Leitungsdraht verbunden sind. Lösen sich Partikel ab, sind sie durch die Folie weiterhin mit den stromführenden Teilen verbunden, einer Verfälschung der Zusammensetzung wird entgegengewirkt. Zu diesem Zweck können auch metallische Tiegel eingesetzt werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass lose, im Tiegel liegende Partikel zum Kriechen (vermutlich durch den Elektrolyten induziert) neigen. Dadurch wird die gleichmäßige Stromverteilung verschlechtert. In Kombination mit den gepressten Elektroden haben sich die Netze und Folien hier als praktikabel erwiesen und wurden daher hauptsächlich verwendet.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen kam für die Gegen- und Referenzelektroden dasselbe Material, eine $\text{Li}_{40}\text{Al}_{60}$ -Legierung, zum Einsatz. In Abbildung 4.4 ist der aluminiumreiche Teil des binären Li-Al Phasendiagramms dargestellt. Der Vorteil dieser Legierung ist das ausgedehnte Zweiphasengebiet, in dem die α -Phase und die β -Phase nebeneinander vorliegen. Dadurch ist eine konstante Lithiumaktivität gegeben und auch eine Phasenumwandlung ausgeschlossen. Das hat den Vorteil, dass auftretende Effekte eindeutig der Arbeitselektrode zugeordnet werden können. Bei der Auslegung einer Messung werden die benötigten Materialmengen, basierend auf der notwendigen Lithiummasse, so gewählt, dass die Zusammensetzung der Gegenelektrode niemals den schraffierten Bereich des in Abbildung 4.4 dargestellten Phasendiagramms verlässt. Zusätzlich ist das Material im angestrebten Temperaturbereich zwischen $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ fest. Etwaige Nebenreaktionen und chemische Instabilitäten des Elektrolyten werden durch die verringerte Lithiumaktivität innerhalb der Legierung ebenfalls verhindert. Viele Arbeiten (z. B. [14, 28, 36, 40, 44]) nutzen dieses System, weshalb seine Eigen-

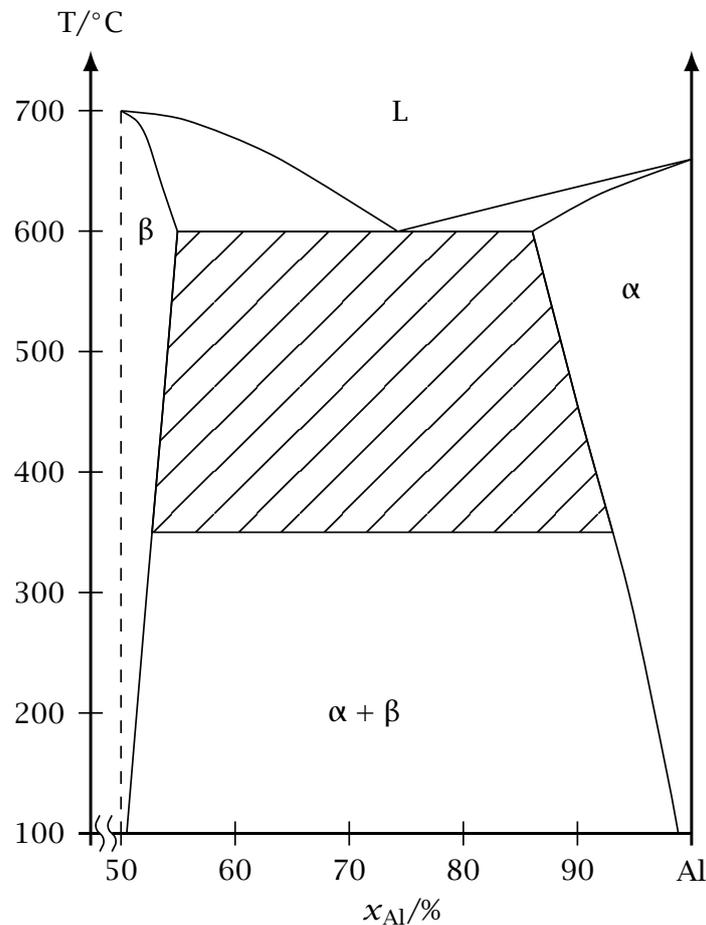


Abbildung 4.4: Lithium-Aluminium Phasendiagramm (Al-reiche Seite) nach [43].

schaften, wie beispielsweise die temperaturabhängige Spannung gegen elementares Lithium, gut dokumentiert sind.

In Abbildung 4.5 ist ein Vorher-Nachher-Vergleich der Elektroden zu sehen. Teilbild (a) zeigt die Gegenelektrode, die um die Al_2O_3 -Kapillare gepresst ist. Darunter ist die hängende Referenzelektrode erkennbar, die wiederum mit ihrem Leitungsdraht verpresst ist. In Teilbild (b) ist der demontierte Elektrodensatz nach einer CT-Messung zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Elektroden trotz der hohen Temperaturen und des mehrfachen Ein- und Ausbaus von Lithium keine Risse und Formänderungen aufweisen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass dieser Herstellungsprozess geeignet ist. Zusätzlich ist in Teilbild (b) noch die Arbeitselektrode sichtbar, die sich am unteren

Ende der Kapillare befindet. Da es sich hierbei zu Beginn um reines Zinn handelt, ist die Elektrode zu einer Kugel geschmolzen. Die weißen Rückstände stammen vom Elektrolyten.

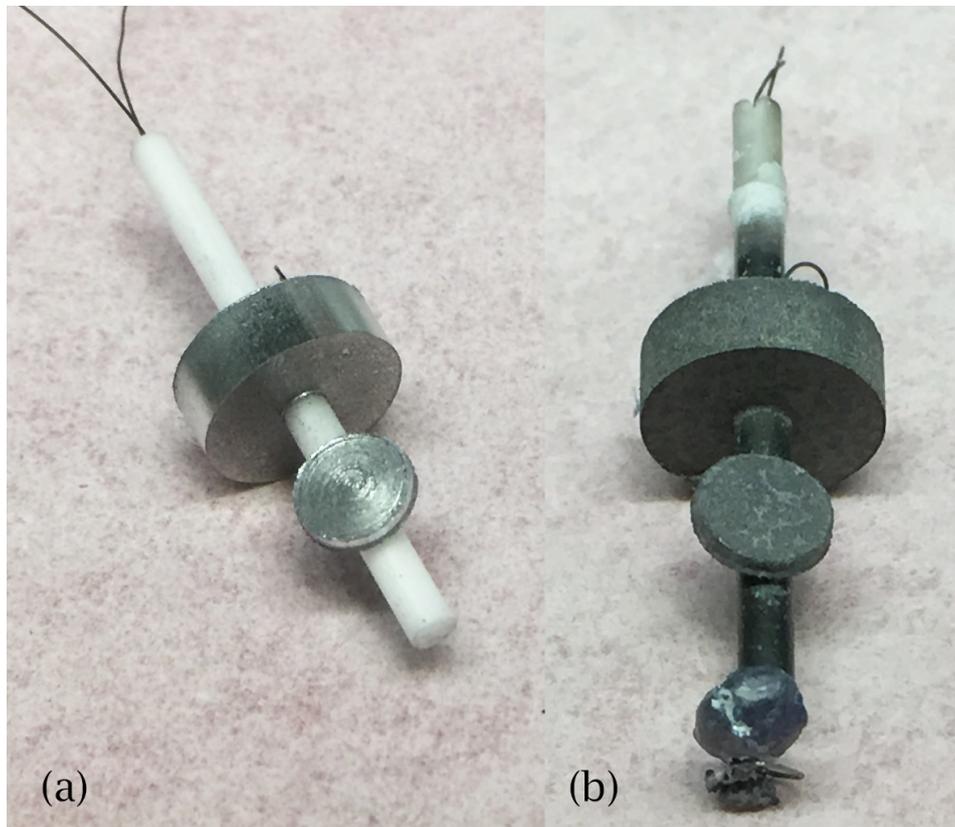


Abbildung 4.5: CT-Elektroden: (a) vor der Messung. (b) nach der Messung und anschließender Demontage.

Elektrolyt

Bei den hier durchgeführten elektrochemischen Messungen kommen, wegen der hohen Temperaturen, nur zwei Arten von Elektrolyten in Frage. Zunächst seien hier Festelektrolyte genannt. Diese haben den Vorteil, an Ort und Stelle zu verbleiben und eine einfache Handhabbarkeit zu gewährleisten. Allerdings sind ihre Leitfähigkeiten relativ gering und für die Einstellung von Gleichgewichtszuständen wird mehr Zeit benötigt [45].

Bei der zweiten Art Elektrolyt handelt es sich um Salzschnelzen. Diese weisen eine hohe Leitfähigkeit auf und können einfacher verwendet werden, da sie als Pulver oder Granulat lediglich in das Zellgehäuse gefüllt werden müssen und sich beim Aufschmelzen automatisch an die Geometrie anpassen. Um den Schmelzpunkt in einen zur Anwendung passenden Bereich zu bringen, werden eutektische Mischungen verwendet. In dieser Arbeit kam eine Mischung aus LiCl und KCl zum Einsatz. Die eutektische Zusammensetzung liegt bei $x_{\text{LiCl}} = 0,582$ und $x_{\text{KCl}} = 0,418$ mit einem Schmelzpunkt von 352 °C [46].

Der Elektrolyt lag in Form von kleinen Perlen vor, welche in Glasampullen eingeschlossen waren (99,99%, wasserfrei, Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland).

Entwicklungsstufen

Aktuell liegt der experimentelle Aufbau der Coulometrischen Titration in seiner fünften Evolutionsstufe vor. Exemplarisch sollen hier nur die Versionen drei und fünf beschrieben werden. Die übrigen Versionen unterscheiden sich von Version drei lediglich in der Gestaltung der Elektroden. Version fünf hingegen hat ein komplett überarbeitetes Zell-Design. Allen Konzepten ist die Verwendung von je drei elektrochemischen Zellen je Ofen gemein.

Abbildung 4.6 zeigt den Aufbau der Version drei. Fixiert von Stahlschablonen (1) sitzen insgesamt drei einseitig geschlossene Al_2O_3 Rohre (14) mit einem Außendurchmesser von 16 mm und einem Innendurchmesser von 12 mm im Ofen. Diese Zellgehäuse werden von einem Stahlbecher (2) umgeben, der sie gegen elektrische Störungen abschirmt und gleichzeitig den Ofen vor austretendem Elektrolyten schützt. Nach oben wird der Faraday'sche Käfig von einem Deckel (3), welcher die Kapillar-Halterungen (4) trägt, abgeschlossen. Die Halterung führt ein Thermoelement-Schutzrohr (5) und eine Mehrfachkapillare (9) ins Innere der Zelle. Durch die Kapillar-Röhren verlaufen die Leitungsdrähte für die Arbeits- (6), Referenz- (8) und Gegenelektrode (7). Der aktive Teil ist in Abbildung 4.6 nochmals vergrößert dargestellt: Auf dem Boden des Zell-Rohres befindet sich ein kleiner Tiegel (13), welcher das Material der Arbeitselektrode (15) beinhaltet. Auf dem Tiegel liegt die Referenzelektrode (12) auf. Von dieser durch einen Al_2O_3 -Ring (11) isoliert ist die Gegenelektrode (10), welche als Reservoir für die aktive Spezies dient, positioniert.

Dieser Aufbau weist mehrere gravierende Nachteile auf. Zum einen ist das Zusammenbauen komplex, da die einzelnen Komponenten und Elektroden am Boden einer 129 mm langen, dünnen Röhre sitzen. Daher ist die exakte Ausrichtung der Elektroden und das hängende Einführen von erhöhten Unsicherheiten begleitet. Zum anderen birgt die Herstellung der notwendigen Ringelektroden durch das Entformen das Risiko von Materialverlust und Rissen. Zusätzlich sind die freien Flächen der Gegen- und Referenzelektrode gekrümmt und orthogonal zur Oberfläche der Arbeitselektrode ausgerichtet. Dies verhindert eine sinnvolle Angabe des Abstandes sowie eine homogene Stromverteilung. Um diesen Nachteilen entgegenzuwirken, wurde der Zellaufbau verändert, so dass eine vereinfachte Handhabung möglich ist und die Nachteile behoben wurden. Abbildung 4.7 zeigt den aktuellen Stand der Entwicklungen der fünften Version, der für alle durchgeführten Messungen verwendet wurde. Der Fortschritt gegenüber den vorherigen Konzepten besteht in der Verkürzung der Zellgehäuse und der parallelen Anordnung der Elektroden. Der Zusammenbau wird zusätzlich durch die konzentrische Anordnung aller Einzelteile erleichtert. Der äußere Aufbau, der in Teilbild (a, 1-4) dargestellt ist, unterscheidet sich nicht von den ursprünglichen Versionen. Anstatt in einer Schablone fixiert zu werden, sind die Zellen (6) zwischen zwei Stahlscheiben (5) fixiert und mittels einer Gewindestange hängend mit dem Deckel (2) verbunden. Durch diese Vorgehensweise können alle Zellen einzeln, außerhalb des Ofens vormontiert und anschließend als Ganzes in den Ofen geschoben werden. Teil (b) von Abbildung 4.7 zeigt die innere Struktur einer Zelle im Detail. Das Gehäuse besteht aus einem Molybdän-Becher (12) mit einem Außendurchmesser von 21 mm und einer Höhe von 40 mm. Auf dem Boden befindet sich, ähnlich wie in Version drei, ein Tiegel für die Arbeitselektrode (11). Dieser besteht entweder aus Al_2O_3 oder aus einem vergleichbaren Material (z. B. Y_2O_3). Auch metallische Tiegel sind möglich, erfordern aber zusätzliche Isolationsschalen. Auf dem Tiegel werden, je nach Bedarf und Abstand, Al_2O_3 -Ringe (13) positioniert. Um einen leitenden Kontakt zwischen der Gegenelektrode (14) und dem Gehäuse zu verhindern, was je nach Konfiguration zu Kurzschlüssen führen kann, werden dünnwandige Keramik-Halbschalen (15) in das Gehäuse eingeschoben. Die Zellen werden mittels eines gelochten Deckels (16) lose verschlossen. Das Herzstück des Aufbaus ist die zentrale Mehrfachkapillare (10). Diese Kapillare verfügt über vier Kanäle die neben den Drähten der drei Elektroden ein Thermoelement führen. Zur Vorbereitung werden zwei Kanäle an sich gegenüberliegenden Stellen geschlitzt. Durch diese Öffnun-

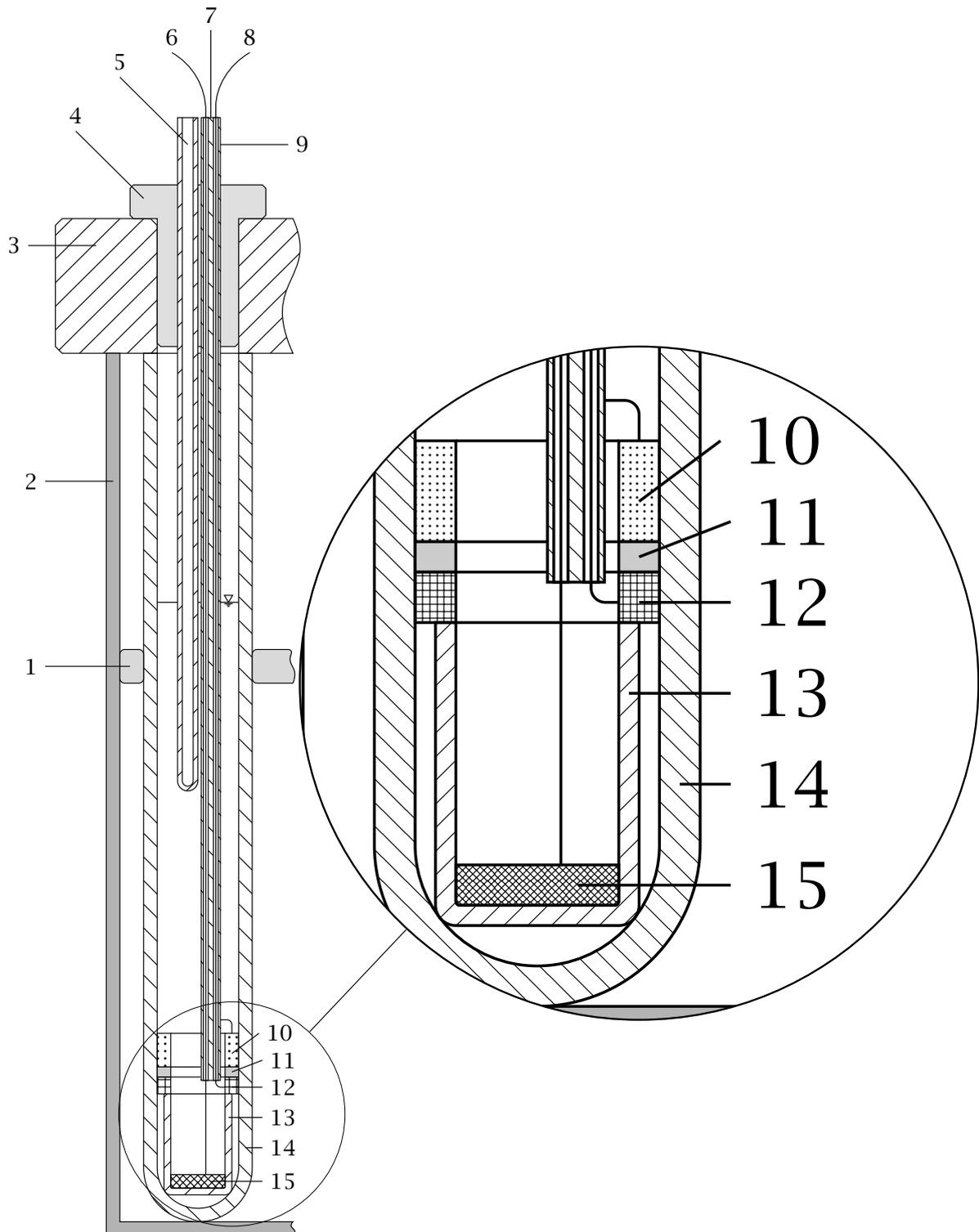


Abbildung 4.6: CT Version 3.

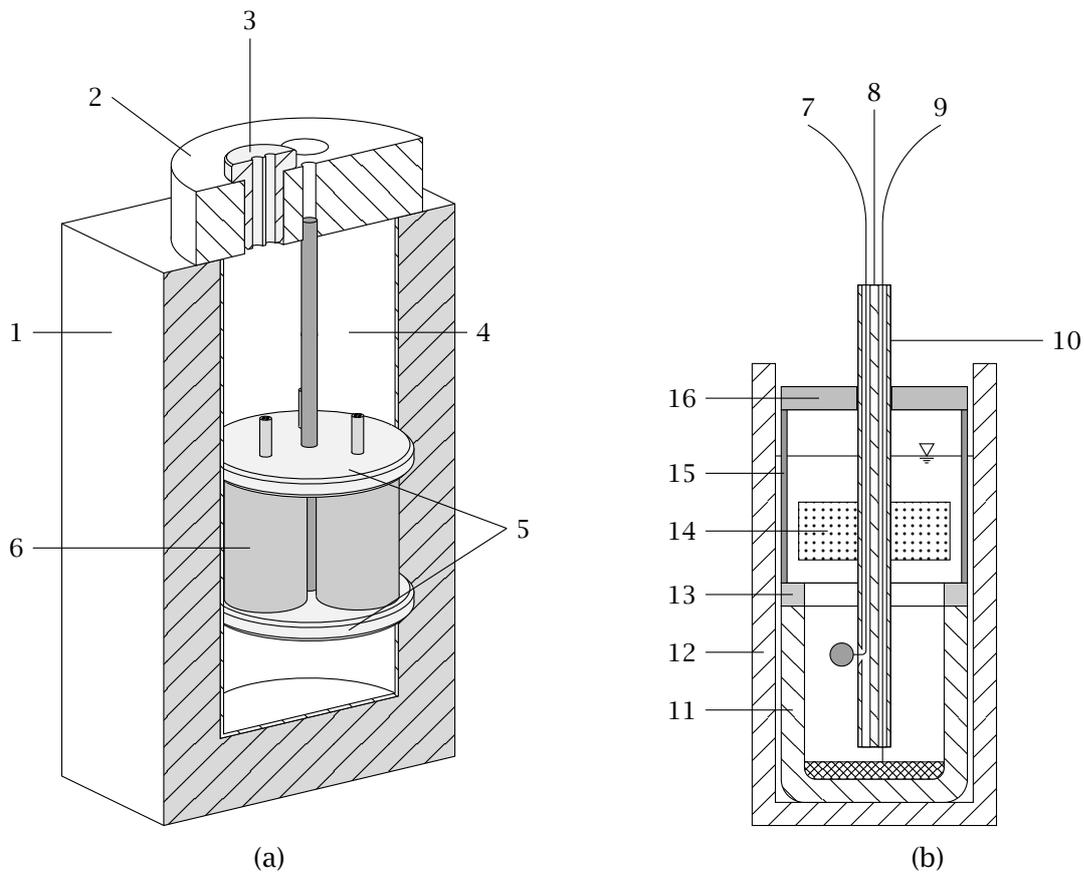


Abbildung 4.7: CT Version 5.

gen wird je ein Draht der Gegen- und Referenzelektrode (8, 7) geführt. Letztere sitzt mittig zwischen den beiden Hauptelektroden. Das Material der Gegenelektrode wird an eine vorher definierte Position um die Kapillare gepresst. Beim Zusammenbau werden die Elektrolytperlen vor dem Auflegen des Deckels (16) eingefüllt. Die Perlen können zwischen der Gegenelektrode und der Zellwand hindurchfallen. Hat sich das Schüttgut gesetzt, verkeilen die Perlen den Aufbau, wodurch dieser zusätzlich stabilisiert wird und beim Zusammenbau weniger empfindlich gegenüber Erschütterungen ist.

Da sich bei drei Zellen mit ihren Verbindungsdrähten die Montage des Experiments komplex gestaltete und die Gefahr bestand, dass einzelne Zellen umkippen und beschädigt werden, musste eine Möglichkeit gefunden werden, dies zu unterbinden. Zu diesem Zweck wurde eine Aufbauhilfe entwickelt, die im Verlauf der Arbeit ebenfalls einem Optimierungsprozess unterlag. In Abbildung 4.8 ist die aktuelle Version dargestellt. Der

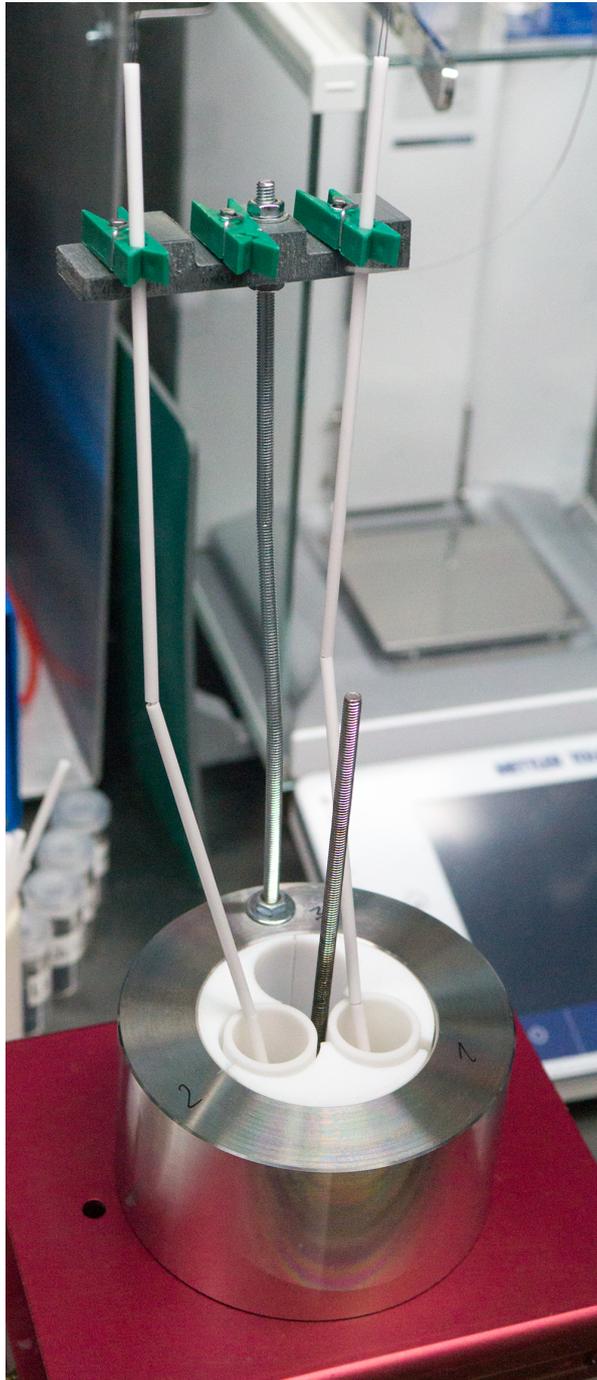


Abbildung 4.8: Aufbauhilfe V2 zur sicheren Montage der einzelnen Zellen auf der Halterung.

untere Zellträger (Abbildung 4.7 (5)) wird mit der Gewindestange in einen Stahlzylinder eingelassen. Dabei werden die einzelnen Zellen von drei PTFE-Schalen gestützt und fixiert. In diesem Stadium werden die Leitungen in die einzelnen Kapillaren gefädelt, damit sie dann von je einer Klammer in Position gehalten werden können. Durch diese Maßnahme ist es nun möglich, den kompletten Zellaufbau, d. h. inklusive Deckel mit Durchführungen sowie Thermoelementen zusammenzubauen, um ihn anschließend als Einheit in den Ofen einzusetzen. Mit Hilfe dieses Vorgehens kann die Montage ergonomisch und daher sicher durchgeführt werden.

4.1.2 Temperaturmessung der Zellen

Die Temperaturen der verschiedenen Zellen sowie des Ofens sind grundlegende Parameter, welche bei jeder Messung mit möglichst hoher Präzision aufgezeichnet werden müssen. Zum einen hängen die gemessenen Spannungen direkt von der Temperatur ab und zum anderen werden die auftretenden Phasen der Elektrodenwerkstoffe ebenfalls von der Temperatur beeinflusst. Auch zur Gewinnung thermodynamischer Daten ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung (OCV) notwendig. Aus diesen Gründen befinden sich pro Experiment bis zu fünf Thermoelemente im Inneren des Ofens. Das Erste dient zur Regelung der Temperatur des Ofens, je ein weiteres ist direkt in die Zellen eingebaut und das letzte ist neben den Zellen positioniert. Dieses Thermoelement wird von einem Al_2O_3 -Schutzrohr gegen korrosive Dämpfe (z. B. Lithium oder Kalium [47, 48]) und gegen den Elektrolyten geschützt. Es dient zur Überwachung der Zell-Thermoelemente. Da diese in dünnwandigen Kapillaren sitzen, ist bei den großen Laufzeiten nicht ausgeschlossen, dass Korrosion auftritt und dadurch die Temperaturmessung negativ beeinflusst wird. Mit Hilfe des zusätzlichen Temperaturfühlers ist es möglich, die Abweichung, beziehungsweise die Drift über die gesamte Dauer des Experiments aufzuzeichnen und ggf. notwendige Korrekturen durchzuführen.

Um die Korrosionsgefahr der Messfühler weiter zu minimieren, kommen spezielle Kapillaren zum Einsatz. Bei der Herstellung wird eine der vier Röhren mit einem Al_2O_3 -Stab verschlossen und anschließend gasdicht gesintert. Dadurch steht der Inconel-Mantel der Thermoelemente nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten und die Standzeit der Thermoelemente wird deutlich erhöht.

Hauptsächlich kamen Mantelthermoelemente vom Typ K (Ni-CrNi) in einem Inconel 600 Mantel zum Einsatz. Zur Aufzeichnung der Temperaturdaten wurde ein *Almemo 2890-9* Präzisionsdatenlogger (Ahlborn Mess- und Regelungstechnik, Holzkirchen, Deutschland) verwendet. Um die Präzision der Temperaturdaten weiter zu erhöhen, kamen Spezialstecker mit je einer eigenen Vergleichsstellenkompensation (Heißeleiter (Negative Temperature Coefficient Thermistor, NTC)) zum Einsatz.

4.1.3 Elektronik

Zum Betrieb der verschiedenen Zellen stand ein Potentiostat/Galvanostat *VMP-300* (Bio-Logic Science Instruments, Seyssinet-Pariset, Frankreich) mit bis zu 16 Messkanälen zur Verfügung. Die Messkarten ermöglichen den Anschluss von verschiedenen Elektrodenkonfigurationen und erlauben somit die flexible Anpassung an die jeweiligen Anforderungen. Bei dem hier verwendeten experimentellen Aufbau wurden grundsätzlich drei Elektroden benutzt, um eine Messung möglichst nahe am Gleichgewicht durchführen zu können.

Damit die Zusammensetzung der Elektroden verändert werden kann, muss ein Strom fließen. Um dennoch Spannungswerte im Gleichgewicht erfassen zu können, wurde die sogenannte *Galvanostatic Intermittent Titration Technique* verwendet. Hierbei werden die Zellen mit Strompulsen belastet und anschließend die Leerlaufspannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode gemessen. Diese relaxiert nach dem Impuls und erreicht asymptotisch die Gleichgewichtsspannung. Abbildung 4.9 zeigt den Strom- und Spannungsverlauf eines Impulses. Da die Referenzelektrode bei solch einem Impuls nicht aktiv belastet wird, kann das System den Gleichgewichtszustand schneller erreichen. Zugleich wurde auch die Spannung zwischen Referenz- und Gegenelektrode aufgezeichnet, um den Status des Lithiumreservoirs zu kontrollieren.

Da die Coulometrische Titration innerhalb der Glovebox arbeitet, müssen die Anschlussleitungen des Potentiostaten gasdicht durch die Wand geführt werden. Pro Zelle sind fünf verschiedene Leitungen notwendig, die sich auf die drei Elektroden verteilen. Soweit bekannt, existieren zurzeit keine kommerziell erhältlichen Durchführungen, welche einen Anschluss von mindestens 15 St., 2 mm vergoldeten Bananensteckern ermöglichen. Aus diesem Grund wurden selbst hergestellte Sonderlösungen benutzt. Diese bestehen aus einem PVC-Drehteil, welches in eine KF-40 Vakuumflansch-Durch-

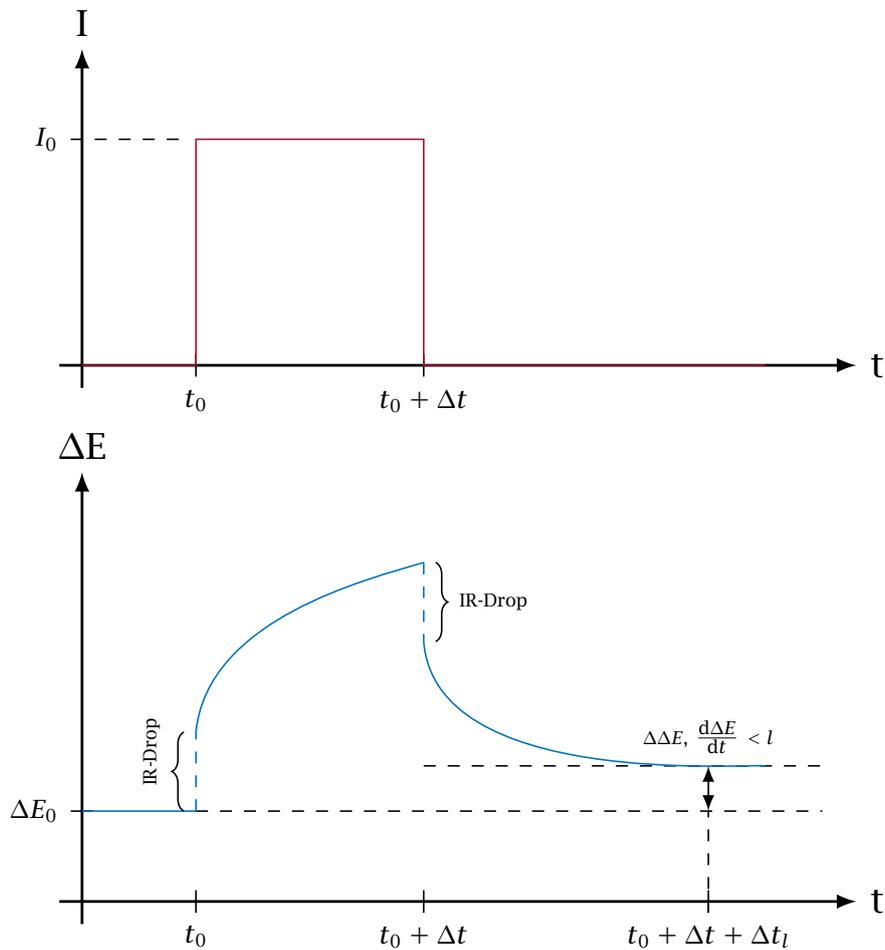


Abbildung 4.9: Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) nach [49].

führung passt. In dieses Drehteil sind insgesamt 15 vergoldete Buchsen eingebracht, welche mit 800 mm langen Kabeln verlötet sind. Zur Fixierung der Kabelbuchsen sowie zur Abdichtung sind die PVC-Flansche beidseitig mit Epoxydharz vergossen. Jeweils fünf der Kabel sind verdreht und mit einem Metall-Geflechschlauch ummantelt, welcher einseitig geerdet ist. Durch diese Maßnahmen werden mögliche Störungen der Messsignale verhindert. Abbildung B.1 zeigt eine solche Kabeldurchführung.

4.1.4 Berechnung der benötigten Materialmengen

Zur Auslegung einer Messung wurden die Mengen der benötigten Materialien im Vorfeld berechnet. Diese sind hauptsächlich von der Zusammensetzung der verfügbaren Proben und der Zielzusammensetzung der Arbeitselektrode abhängig. Des Weiteren konnten mittels der bekannten Geometrie und der Dichte der Substanzen die Abmessungen der Elektroden vorausberechnet werden. Hierdurch wurde sichergestellt, dass die geplante Messung auch in den Zellgehäusen durchgeführt werden kann.

Zunächst wurde mit Gleichung (4.12) die Menge an Aktivmaterial (hier Lithium) berechnet, die mindestens notwendig war, um die geforderte Zusammensetzung (Massenanteil w_{Li}) bei vorgegebener, delithierter Aktivmasse zu erreichen.

$$m_{\text{Li}} = \frac{m_x \cdot w_{\text{Li}}}{1 - w_{\text{Li}}} \quad (4.12)$$

Da die Lithium-Aluminium Gegenelektrode in einem ausgedehnten Zweiphasengebiet betrieben wird und dieses bei den Experimenten nicht verlassen werden darf, muss jederzeit gewährleistet sein, dass ausreichend Lithium im Elektrodenmaterial verfügbar ist. Verlässt die Gegenelektrode das Zweiphasengebiet, besteht die Gefahr, dass durch die Phasenumwandlung eine Zerstörung ausgelöst wird. Des Weiteren sind stabile Potenziale (bei zwei Elektroden) nur möglich, wenn die Lithiumaktivität in der Gegenelektrode konstant bleibt. Um den Erhalt des Zweiphasengebietes sicherzustellen, darf der Massenanteil des Lithiums nach vollständiger Lithierung der Arbeitselektrode nicht unter 3% fallen (w'_{Li}). Mit Gleichung (4.13) wurde daher die notwendige Lithiummasse berechnet und darauf aufbauend die mindestens benötigte Masse an $\text{Li}_{40}\text{Al}_{60}$.

$$m_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li,t}} \cdot (w'_{\text{Li}} - 1)}{\frac{w'_{\text{Li}}}{w_{\text{Li}}} - 1} \quad (4.13)$$

Abschließend wurde mit den Faraday'schen Gesetzen der notwendige Ladungsaustausch berechnet.

4.1.5 Auswertung der Messdaten

Die Messwerterfassung sowie die Steuerung der Geräte erfolgte mit den vom Hersteller bereitgestellten Softwarepaketen. Zur Auswertung der Daten und zum Plotten der Diagramme wurden hingegen verschiedene Scripte in *Python 3.6* geschrieben. Diese ermöglichen eine an die jeweilige Fragestellung angepasste Analyse der gesammelten Messdaten. Ebenfalls wird so eine geräteübergreifende Auswertung, z. B. von kalorischen und elektrochemischen Daten ermöglicht. Dabei kamen im Wesentlichen SciPy [50] mit den Paketen NumPy [51], Matplotlib [52] sowie Pandas [53] zum Einsatz.

4.2 Simultane Thermische Analyse

Im Thermodynamik-Labor steht eine STA der Fa. Netzsch Gerätebau (Selb, Deutschland) zur Verfügung. Dabei handelt es sich um das Gerät *STA 449 F3 Jupiter* welches mit einem Platin-Ofen ausgestattet ist. Abbildung. 4.10 zeigt das verwendete Gerät. Die Bezeichnung „Simultan“ weist hierbei auf die Möglichkeit hin, sowohl Thermogravimetrie (TG)- als auch DSC- oder Differenzthermoanalyse (DTA)-Messungen gleichzeitig durchführen zu können. Auf diese Weise kann ein etwaiger Massenverlust oder eine Massenzunahme während der kalorimetrischen Messungen aufgezeichnet und zur Interpretation der Ergebnisse genutzt werden. Der Ofen ermöglicht in der vorhandenen Konfiguration, d. h. ohne aktive Kühlung, Temperaturprogramme zwischen Raumtemperatur und 1500 °C. Insgesamt können entweder zwei verschiedene Öfen oder ein Ofen und ein automatischer Probenwechsler installiert werden.

Der Ofen ist als Rohrofen ausgeführt und wird von oben über den Probenträger gefahren. Das Schutzgas durchströmt dabei den Ofenraum von unten nach oben und tritt dann durch einen Filter in die Umgebung aus. Neben der Messung unter Vakuum (bis zu 10^{-5} mbar) ist der Einsatz verschiedener inerter sowie reaktiver Gasatmosphären möglich. Als Standardatmosphäre wurde im Rahmen dieser Arbeit Argon 5.0 (99,999%) mit einem Durchfluss von 40 ml min^{-1} verwendet, davon 20 ml min^{-1} im Probenraum und 20 ml min^{-1} zum Schutz der Waage. Letzteres fließt anschließend ebenfalls durch den Probenraum.

Das Wägesystem sitzt im Basisgehäuse und ist mittels eines Thermostaten auf konstant 25 °C temperiert. Es verfügt über eine Auflösung von 0,1 µg bei einer maximalen Beladung von 35 g.

Auf der Waage ist der Probenträger auf einer Keramiklanze platziert, die gleichzeitig die Thermoleitungen führt. Im unteren Bereich befinden sich mehrere Keramik- und Nickelscheiben, welche das Gehäuse sowie die Waage vor überhöhten Temperaturen durch die Ofenwärme schützen. Abbildung 4.11 zeigt einen eingebauten Probenträger mit aufgestellten Tiegel. Es stehen verschiedene Probenträger zur Verfügung, die an



Abbildung 4.10: Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

die Messaufgabe angepasst werden können. Diese unterscheiden sich zum einen in der Art der Tiegelaufnahme (flache Pfännchen, Aufstecktiegel, hängende Probenhalter, etc.) und zum anderen in der Materialwahl (insbesondere der Thermoelementpaarungen). Dadurch können neben diversen Probenmaterialien und verschiedenen Empfindlichkeiten auch weite Temperaturbereiche abgedeckt werden. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich

ein spezieller c_p -Probenträger aus einer Pt/Rh-Legierung mit Typ S Thermoelementen verwendet. Er zeichnet sich durch große Sensorflächen aus, die eine hohe Empfindlichkeit besitzen. Hierdurch können spezifische Wärmekapazitäten mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Auch die Tiegel müssen an die aktuelle Messaufgabe angepasst



Abbildung 4.11: Pt/Rh- c_p -Probenträger mit Proben- und Referenztiegel.

werden. Von zentraler Bedeutung ist die Wahl eines geeigneten Tiegelmaterials, wobei Materialien mit einer guten Wärmeleitfähigkeit sowie einer hohen chemischen Beständigkeit gegenüber der Probe, der Atmosphäre und etwaigen Reaktionsprodukten gewählt werden müssen. Reaktionen zwischen der Probe und dem Tiegel gilt es auszuschließen, da ansonsten die probenspezifischen Charakteristika verfälscht werden. Daher finden häufig Edelmetalle (z. B. Gold, Platin) aber auch Aluminium Verwendung. Letzteres weist eine natürliche Al_2O_3 -Schicht auf, die eine erhöhte Beständigkeit des Tiegels ermöglicht. Auch die Form und das Volumen können an die Messbedingungen angepasst werden und dadurch zur Verringerung störender Nebeneffekte beitragen.

Der naheliegende Einsatz von Al_2O_3 -Tiegeln für die Messung von Wärmekapazitäten bei höheren Temperaturen ist nicht möglich, da Strahlungsverluste zu Messfehlern führen. Zusätzlich weist die Keramik eine eingeschränkte Wärmeleitfähigkeit auf. Um

die thermisch vorteilhaften Eigenschaften von (Edel-)Metallen mit der Beständigkeit der Keramiken kombinieren zu können, werden sogenannte Liner in die Edelmetall-Tiegel eingesetzt. Diese feinen Keramikschildchen schützen die Probe und den Tiegel vor Reaktionen und schränken dabei die Messkapazität nur in vernachlässigbarer Weise ein.

Mit Hilfe der STA-Anlage können verschiedene Materialeigenschaften gemessen werden. Neben Umwandlungs- und Reaktionstemperaturen können sowohl die Wärmeströme als auch die Änderung der Masse qualitativ und quantitativ erfasst werden. Zur quantitativen Bestimmung muss das Gerät einem sorgfältigen Kalibrierprozess unterzogen werden, der in Abschnitt 4.2.2 erläutert wird.

4.2.1 Messprinzip

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die TG-DSC-Methode verwendet. Der Unterschied zur DTA-Methode besteht in der höheren Empfindlichkeit und der besseren Kalibrierbarkeit der Wärmeströme [54]. Auf einer mittig im Ofenraum ausgerichteten Scheibe befinden sich zwei flächige Temperaturfühler, die die beiden Tiegel tragen. Durch den symmetrischen Aufbau werden störende Einflüsse auf die Messung reduziert, da sie auf beiden Seiten auftreten und sich dadurch weitgehend kompensieren. Bei diesen Messungen durchläuft die Probe ein geregeltes Temperaturprogramm in einer definierten Atmosphäre. Thermische Effekte, wie z. B. Umwandlungstemperaturen oder Reaktionswärmen, die dabei auftreten, werden durch eine Veränderung des Temperatursignals detektiert. Abbildung 4.12 stellt den prinzipiellen Aufbau des DSC-Probenträgers im Ofenraum dar. Die Thermoelemente unter den beiden Tiegeln sind in einer Differenzanordnung verschaltet, wodurch die Thermospannung den Temperaturunterschied ΔT zwischen beiden Positionen direkt erfasst. Wird die Thermospannung zwischen den beiden Leitungen abgegriffen, erhält man die Einzeltemperaturen der Probe respektive der Referenz. Im Vergleich zu herkömmlichen DSC-Anlagen erfolgt die Beheizung mittels Konvektion und Strahlung, ein direkter Wärmeleitungs-pfad besteht nicht. Um die Proben-temperatur exakt einstellen zu können, kann das Signal der Thermo-elemente zur Ofenregelung verwendet werden. Der sogenannte Proben-Temperatur-Regler (Sample Temperature Controller, STC) regelt demnach die Anlagentemperatur so, dass die Proben-temperatur dem jeweiligen Temperaturprogramm entspricht. Ein Nachteil dieser

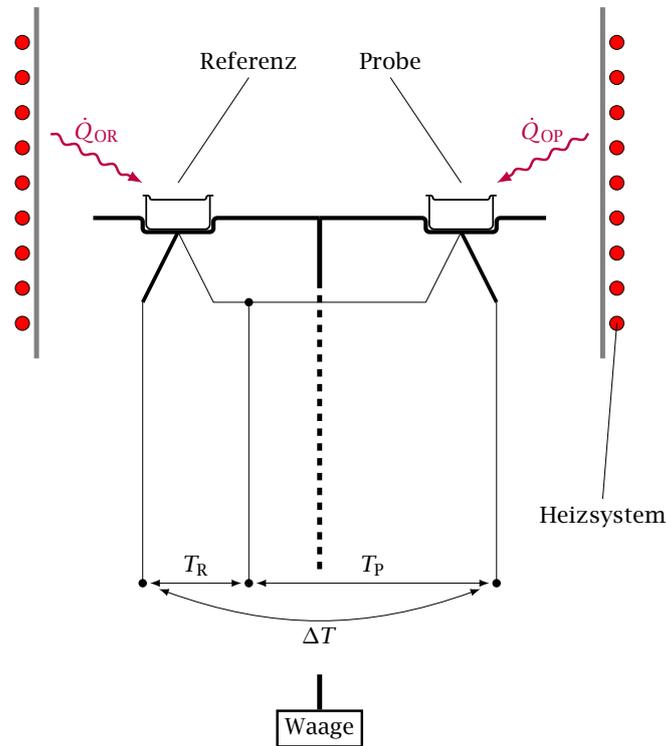


Abbildung 4.12: STA-Prinzipskizze.

Methode besteht allerdings darin, dass bei einem Segmentwechsel (z. B. von einem isothermen Segment auf eines mit konstanter Heizrate) Überschwinger auftreten, die womöglich auftretende Probensignale im Wärmestrom oder der TG verfälschen können.

Gleichung (4.14) gibt den prinzipiellen Zusammenhang zwischen der gemessenen Temperaturdifferenz und den Wärmeströmen an.

$$\Phi_{OP} - \Phi_{OR} \sim \Delta T \quad (4.14)$$

Vom Ofen fließen gleichzeitig Wärmeströme in die Probe (\dot{Q}_{OP}) und in die Referenz (\dot{Q}_{OR}). Findet nun in der Probe eine Reaktion statt, beispielsweise ein Aufschmelzen, wird mehr Wärme benötigt, woraus folgt: $\dot{Q}_{OP} > \dot{Q}_{OR}$. Dies ist äquivalent zu der Aussage, dass ein Wärmestrom zwischen der Probe und der Referenz fließt, der proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz ist.

Befindet sich keine Probe in einem idealen System, gilt $\Phi_{OP} = \Phi_{OR} \Rightarrow \Delta T = 0$. Da dies in der Realität, aufgrund von Fertigungstoleranzen und kleinen Unterschieden

in den verwendeten Tiegeln, nicht erreichbar ist, erfolgt immer ein Wärmeaustausch zwischen beiden Messstellen und daher gilt $\Delta T \neq 0$. Um den Einfluss der Asymmetrie auf die Messung zu verringern, werden sogenannte Basislinien (auch Nulllinien genannt) gemessen und von der eigentlichen Probenmessung subtrahiert. Ein weiterer Grund für die Messung von Basislinien ist die Auftriebskorrektur. Um bei veränderlicher Temperatur und daher veränderlicher Dichte den Massenverlust korrekt bestimmen zu können, muss zunächst das Wägesignal, welches durch eine Änderung des Auftriebs hervorgerufen wird, aufgezeichnet werden.

Da die Temperaturmessstellen unterhalb der Proben sitzen und zudem durch die Tiegel isoliert werden, muss eine Korrektur der Temperatur durchgeführt werden, damit die tatsächliche Proben­temperatur mit der gemessen übereinstimmt. Neben dieser statischen Kalibrierung besteht noch die Möglichkeit die thermische Verzögerung zu kompensieren. Des Weiteren wird mit den im folgenden Abschnitt beschriebenen Methoden die Empfindlichkeit, d. h. die ausgetauschte Wärme kalibriert.

4.2.2 Kalibrierung

Um die Spannungen der Thermo­elemente zum einen mit der Proben­temperatur und zum anderen mit dem Proben­wärmestrom korrelieren zu können, ist eine Kalibrierung der Anlage notwendig. Dabei ist zu beachten, dass eine Kalibrierung nur für ein einziges Parameter-Set gültig ist, d. h. für eine Atmosphäre, Heizrate und Tiegelart. Die Kalibrierung wird mit Hilfe von Schmelzstandards durchgeführt. Hierzu kamen in dieser Arbeit reine Metalle mit sehr genau bekannten Eigenschaften zum Einsatz. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Substanzen sowie deren Schmelzenthalpie und -punkt.

Es wird pro Metall eine kleine Menge (10 mg bis 20 mg) eingewogen und anschließend viermal über den Schmelzpunkt hinaus aufgeheizt. Die erste Aufheizperiode wird verworfen, da hier noch etwaige Reste der Umgebungsatmosphäre die Messung beeinflussen sowie ein schlechter Kontakt mit dem Tiegelboden besteht, was zu einer Verfälschung der Werte führen kann. Aus den übrigen Schmelzprozessen wird ein Mittelwert gebildet, der zur Kalibrierung genutzt wird. In Abhängigkeit der Heizrate muss die Endtemperatur (oder eine anschließende Isotherme) angepasst werden, so dass der Schmelzpeak vollständig ausgebildet ist. Ansonsten ist die Empfindlichkeitskalibrie-

Tabelle 4.1: Kalibriersubstanzen STA [55].

Stoff	Symbol	Reinheit	$T_{\text{fus}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}h/(\text{Jg}^{-1})$
Indium	In	99,999%	156,6	28,62
Zinn	Sn	99,99%	231,9	60,38
Bismut	Bi	99,999%	271,4	53,18
Zink	Zn	99,999%	419,5	108,09
Aluminium	Al	99,999%	660,3	399,87
Gold	Au	99,999%	1064,2	64,58

Lieferant: Netzsch Gerätebau, Selb, Deutschland.

rung nicht möglich. Abbildung 4.13 zeigt einen beliebigen Schmelzprozess einer reinen Substanz. Als Schmelztemperatur wurde gemäß den Empfehlungen der Gesellschaft

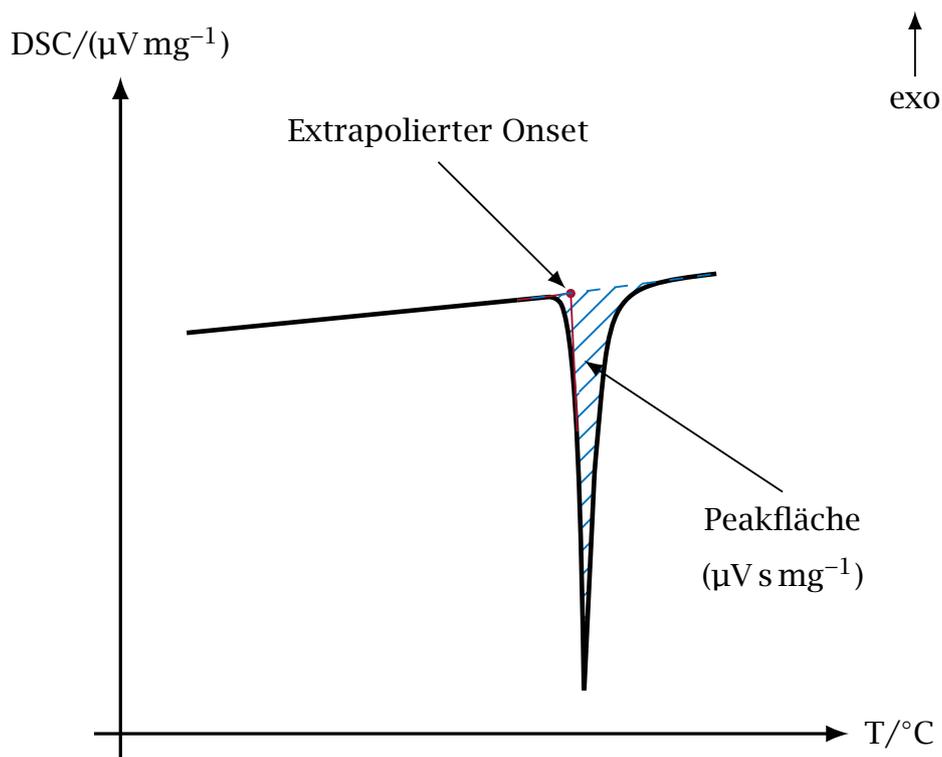


Abbildung 4.13: Kalibriermessung mittels Schmelzstandard.

für Thermische Analyse (GEFTA) [56] und der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [55] der *Extrapolierte Onset* der ersten Peakflanke verwendet, da sich

dieser einfach und reproduzierbar bestimmen lässt. Dieser wird durch eine Tangentenkonstruktion ermittelt. Im Gegensatz zur Peakspitze ist die Onset-Temperatur weniger abhängig von Heizrate und Probenmasse [57]. Nach der Empfehlung des National Institute of Standards and Technology (NIST) ist eine weitere Möglichkeit die Verwendung des Wertes der ersten Abweichung von der Basislinie als Schmelztemperatur. Vorteile dieser Methode sind eine kleinere Abhängigkeit von der Heizrate sowie eine bessere Repräsentation des Schmelzpunktes von Legierungen [58]. Da in dieser Arbeit nur eine Heizrate verwendet und keine Legierungen mittels DSC untersucht wurden⁴, kam die IUPAC-Methode zum Einsatz.

Die Fläche, welche zwischen der Messkurve und ihrer interpolierten Basislinie entsteht, kann der Schmelzenthalpie zugeordnet werden. Um die ausgetauschte Energie vollständig erfassen zu können, muss das Temperaturprogramm ausreichend weit über die Schmelztemperatur hinaus gefahren werden.

Im Anschluss werden die ermittelten Werte, d. h. der Unterschied zwischen Schmelztemperatur und gemessener Temperatur, in der Software hinterlegt. Zwischenwerte werden durch eine Interpolation berechnet. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit von Indium-Messungen erfolgt eine 10-fach stärkere Gewichtung dieser Werte, bei Zink hingegen wird die Gewichtung reduziert. Die Korrektur der Temperaturmessung erfolgt mit der in Gleichung (4.15) angegebenen Beziehung.

$$T_w = T_{\text{mess}} + \Delta T_{\text{korr}}(T) \quad (4.15)$$

In Abbildung 4.14 sind die Messwerte einer Temperaturkalibrierung und ihrer Regressionskurve dargestellt. Die Auswertung der Schmelzenthalpien (Peakflächen) erfolgt prinzipiell auf die gleiche Weise. Eine weitere Kalibrierung kann durchgeführt werden, um die Wärmeströme in die Probe hinein oder aus ihr heraus zu korrigieren. Da dies insbesondere bei Messungen der spezifischen Wärmekapazität zum Tragen kommt, sei hier auf den folgenden Abschnitt verwiesen.

⁴Mehrkomponentensysteme wurden hier meist nicht bis zu einer Umwandlung erhitzt.

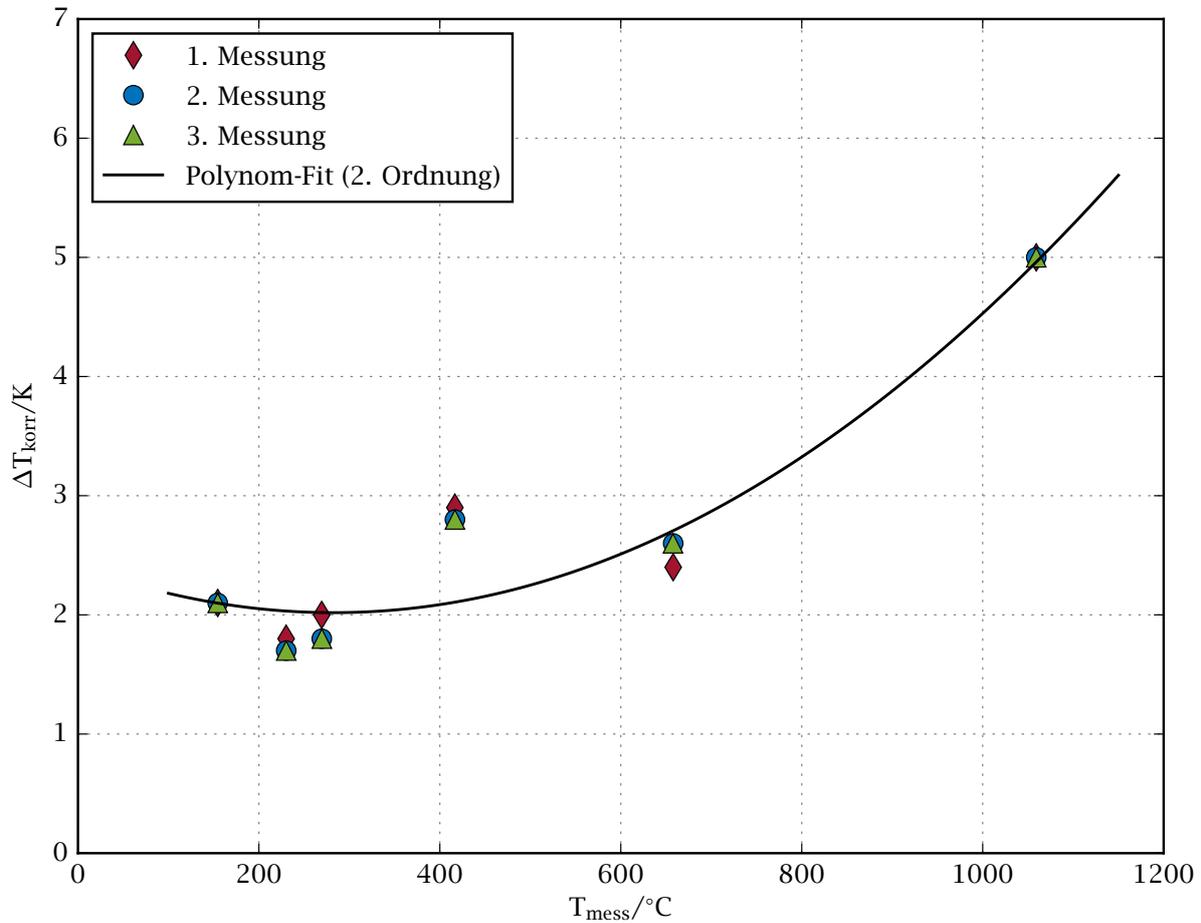


Abbildung 4.14: STA Temperatur-Kalibrierung mit In, Sn, Bi, Zn, Al und Au. Die Heizrate beträgt 15 K min^{-1} in einer Ar-Atmosphäre.

4.2.3 Spezifische Wärmekapazität

Allgemein gibt die Wärmekapazität an, wie stark sich die Temperatur eines Stoffes mit der ihm zugeführten Wärme ändert: $C = \frac{dQ}{dT}$. Bezieht man die Wärmekapazität auf die Stoffmasse, ergibt sich hieraus die spezifische Wärmekapazität mit $c = \frac{C}{m}$. Ferner kann die Wärmekapazität in eine isobare (c_p) und eine isochore (c_v) unterschieden werden, wobei die äußeren Bedingungen festlegen, welche der beiden erfasst wird. Da es in der Messtechnik meist einfacher ist, isobare Bedingungen zu realisieren, wird hauptsächlich c_p bestimmt.

Die Wärmekapazität verschiedener Stoffe ist eine Größe, die bei der thermischen Auslegung sowie beim Betrieb von Batterien eine grundlegende Rolle spielt. Neben der Pufferfähigkeit für auftretende Wärme wird sie insbesondere in verschiedenen Modellen zur Verbesserung von BMS und TMS und der Voraussage der Wärmeentwicklung im Betrieb benötigt. Dabei ist im Kontext der Zellzyklisierung auch der Einfluss des Ladezustands (State of Charge, SoC) von Interesse. Des Weiteren können mit ihrer Hilfe thermodynamische Potenziale berechnet werden. So ist die isobare Wärmekapazität über Gleichung (4.16) mit der Entropie und über Gleichung (4.17) mit der Enthalpie verknüpft.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (4.17)$$

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität erfolgte in drei aufeinanderfolgenden Schritten:

1. Messung der Basislinien mit leeren Tiegeln unter ansonsten identischen Bedingungen; mehrmals hintereinander (mind. dreimal).
2. Messung eines Standard-Materials (z. B. synthetisches α -Al₂O₃).
3. Messung des Probenmaterials.

Außerdem wurden bei den Messungen weitere Maßnahmen getroffen, damit im Besonderen die Basislinien während der gesamten Prozedur dem aktuellen Systemzustand entsprachen. Zunächst wurden die Teilschritte direkt aufeinanderfolgend ausgeführt, so dass eine etwaige Gerätedrift und die Umweltbedingungen nur einen geringen Einfluss auf die Messung ausüben konnten. Da bei den Schritten zwei und drei der Tiegel vom Probenträger entfernt werden musste, wurde dieser mit einer kleinen Kerbe markiert. Dadurch wurde dem Verdrehen und einer damit einhergehenden Änderung der Kontaktbedingungen vorgebeugt. Des Weiteren wurde die Masse des Standard-Materials so gewählt, dass die thermische Masse des α -Al₂O₃ möglichst der späteren Probe entsprach, so dass galt: $m_{\text{Std.}} \cdot c_{p,\text{Std.}} \approx m_{\text{Pr.}} \cdot c_{p,\text{Pr.}}$

Abbildung 4.15 zeigt die einzelnen Messkurven der Teilschritte exemplarisch. Zwischen zwei isothermen Segmenten wird bei jedem der drei Teilschritte das Material

(leerer Tiegel, Standard, Probe) mit einer konstanten Heizrate auf die Endtemperatur geheizt und dann für ca. 15 min gehalten. Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten, aus

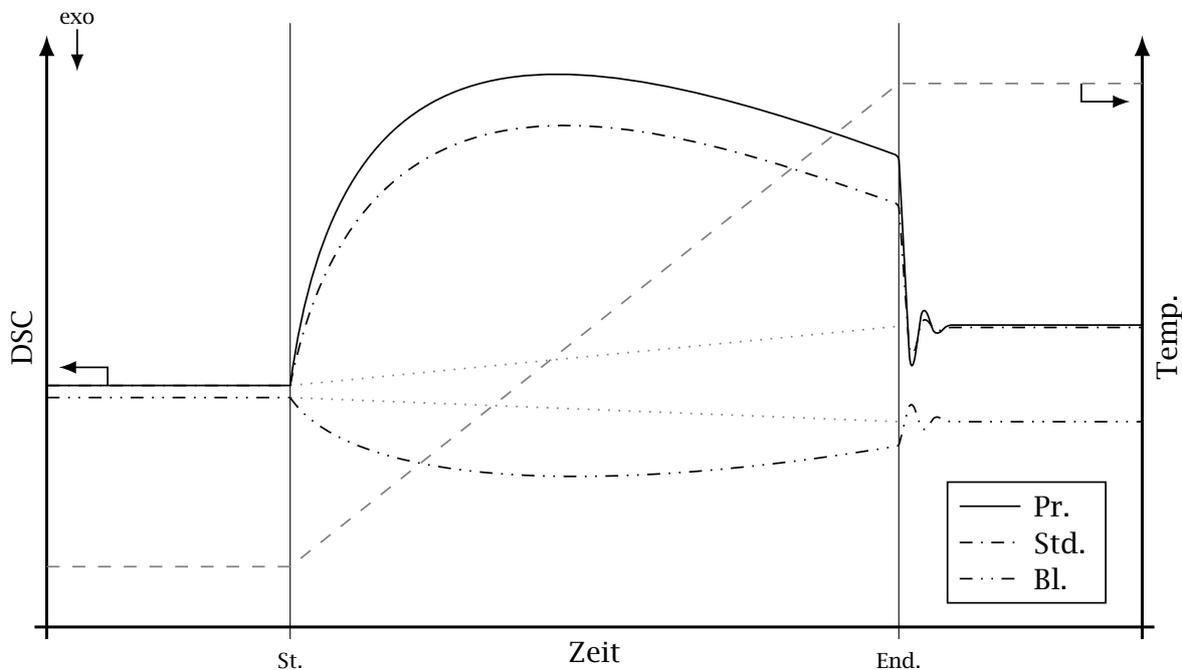


Abbildung 4.15: Prinzip der spezifischen Wärmekapazitätsmessung.

den gemessenen DSC-Signalen die spezifische Wärmekapazität der Probe zu berechnen. Die erste ist die sogenannte Vergleichsmethode, welche die spezifische Wärmekapazität durch den Vergleich mit der bekannten Wärmekapazität des Standard-Materials berechnet. Dies ist in Gleichung (4.18) dargestellt.

$$c_p = \frac{m_{\text{Std}}}{m_{\text{Pr}}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Pr}} - \Phi_{\text{Bl}}}{\Phi_{\text{Std}} - \Phi_{\text{Bl}}} \cdot c_{p,\text{Std}} \quad (4.18)$$

Hierbei wird die Basislinie jeweils von der Proben- und Standardmessung subtrahiert und deren Verhältnis sowohl mit dem Massenverhältnis zwischen Probe und Standard als auch der spezifischen Wärmekapazität des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ multipliziert. Die Kalibrierung der Wärmeströme, welche in Abschnitt 4.2.2 nicht beschrieben ist, erfolgt bei dieser Methode indirekt über die Messung des Standard-Materials. Da die spezifische Wärmekapazität aus dem Verhältnis zweier Messungen gebildet wird, fallen die Kalibrierkoeffizienten aus Gleichung (4.18) heraus [55, 57].

Wie in Abbildung 4.15 erkennbar ist, unterscheiden sich die Wärmestromsignale der beiden isothermen Segmente um einen endlichen Betrag. Diese Abweichung ist auf Ungenauigkeiten/Asymmetrien der realen Anlage zurückzuführen und nimmt mit steigender Temperatur zu. Der Unterschied im Isotherm-Niveau trägt direkt zur Unsicherheit der c_p -Bestimmung bei [57]. Daher ist die zweite Methode (nach ASTM/DIN [59]) darauf ausgerichtet, diesen Unterschied zu kompensieren. Zu diesem Zweck wird zwischen den beiden Isothermen linear interpoliert (Gl. (4.19)).

$$\Phi_{\text{iso}}(t) = \Phi_{\text{iso,st}} + \frac{\Phi_{\text{iso,end}} - \Phi_{\text{iso,st}}}{t_{\text{end}} - t_{\text{st}}} \cdot (t_{\text{end}} - t_{\text{st}}) \quad (4.19)$$

Diese Korrekturwerte werden dann vom gemessenen DSC-Signal subtrahiert (Gl. (4.20)) und in Gleichung (4.18) eingesetzt.

$$\Phi_{\text{korr}}(t) = \Phi_{\text{mess}}(t) - \Phi_{\text{iso}}(t) \quad (4.20)$$

Ansonsten entspricht die DIN-Methode der Vergleichsmethode.

4.3 Knopfzellen-Kalorimetrie

Mit dem *MMC 274 Nexus* (Netzsch Gerätebau, Selb, Deutschland) und dem Hochtemperatur Knopfzellen (High Temperature Coin Cell, HTCC)-Modul stand ein System zur simultanen thermodynamischen sowie elektrochemischen Untersuchung von Knopfzellen zur Verfügung. Das Gerät arbeitet nach dem DSC-Prinzip und kann in verschiedenen Messmodi betrieben werden, z. B. isotherm. Abbildung 4.16 zeigt einen Schnitt durch den Sensorkopf des Kalorimeters. Symmetrisch, auf je einem Wärmestromsensor, sitzen zwei Knopfzellen, die Probe und eine (meist leere) Referenzzelle. Sowohl die elektrische Kontaktierung als auch die Fixierung der Zellen auf dem Probenträger erfolgen durch zwei Kupferklemmen. Mittig im Sensorkopf sitzt ein zusätzlicher Temperaturfühler, welcher die aktuelle Temperatur der Probe anzeigt. Mittels Kalibrierung wird der räumliche Unterschied zwischen der Zelltemperatur und der des Widerstandsthermometers (Resistance Temperature Device, RTD) kompensiert. Der gesamte Probenträger ist hängend aufgebaut und wird von oben in den Geräteofen geschoben. Neben einem Abgleich der verschiedenen Thermoelemente, welche zur Regelung der Heizelemente dienen,

wird das Gerät ähnlich wie eine klassische DSC mit Schmelzstandards kalibriert. Diese sind in den Gehäusen von Knopfzellen eingeschlossen. Allerdings verfügen die Gehäuse nicht über Dichtungsringe aus Polymer, welche eventuell zu störenden Seiteneffekten im Messsignal führen. Daher ist, je nach verwendetem Referenzmaterial (z. B. Naphthalin), ein Massenverlust möglich, der eine stetige Kontrolle erfordert.

Prinzipiell misst das Kalorimeter den Wärmestrom zwischen den beiden Knopfzellen mittels zwei differenzgeschalteter Wärmestromsensoren. Diese haben je eine Fläche von ca. 12 cm^2 und sind als Thermosäulen ausgeführt. Um die Sensoren vor mechanischem Abrieb beim Ein- und Ausbau von Zellen sowie vor Verschmutzung durch aufplatzende Zellen zu schützen, befindet sich, von einem Messingrahmen fixiert, eine $30 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ starke Aluminiumfolie auf den Sensoren. Diese dient gleichzeitig zur elektrischen Kontaktierung einer Knopfzellenseite. Der zweite Pol wird durch die Fixierklemme kontaktiert und dann mit einer Kabeldurchführung nach außen geführt. Hier können die Zellen mit einem Batterie-Zyklierer verbunden werden, womit die Wärmeentwicklung während des Zyklierens aufgezeichnet werden kann. Zurzeit ist nur ein Anschluss von Zellen mit zwei Elektroden möglich.

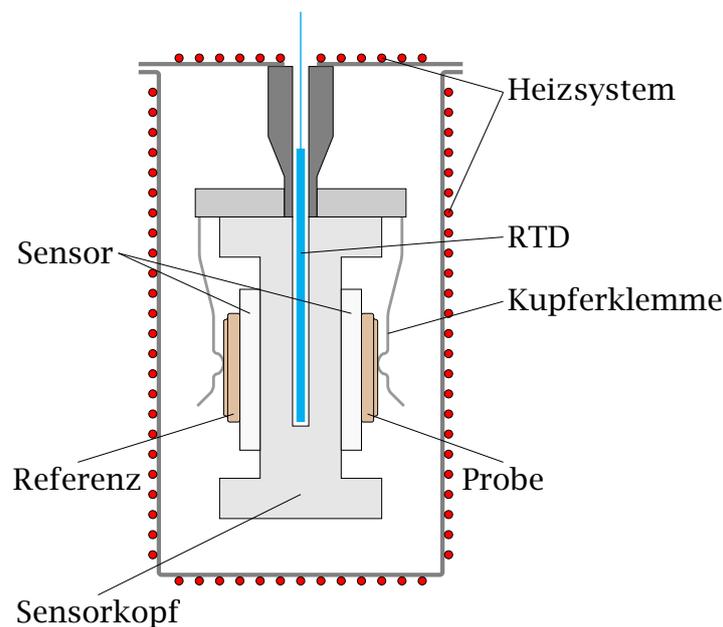


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des Sensorkopfes der Nexus.

4.3.1 Kalibrierung

Damit sowohl die Temperatur der Probe als auch die ausgetauschte Energie korrekt erfasst werden, muss das Batteriekalorimeter kalibriert werden. Die Kalibrierung gliedert sich prinzipiell in drei verschiedene Schritte, die nacheinander ausgeführt werden. Zunächst erfolgt ein Abgleich der verbauten Thermoelemente. Zu diesem Zweck wird ein schrittweises Aufheizprogramm durchlaufen, welches den gesamten Temperaturbereich der Anlage abdeckt. Hierbei werden die einzelnen Spannungen der Thermoelemente erfasst und aufeinander abgestimmt. So wird erreicht, dass jedes Element bei einer definierten Temperatur eben diese anzeigt.

Der zweite Schritt besteht in einer Driftkorrektur. Es wird ebenfalls ein Aufheizprogramm in Schritten durchlaufen, wobei in den Isothermen die Stabilität der eingestellten Temperatur gemessen wird. Diese Daten werden im Gerätespeicher hinterlegt, wodurch eine etwaige Drift kompensiert werden kann.

Die bisher beschriebenen Kalibrierschritte dienen lediglich zur relativen Kalibrierung der verbauten Sensorik. Um eine absolute Kalibrierung zu erzielen, also um sicherzustellen, dass die gemessene Temperatur oder Energie auch der realen entspricht, werden Schmelzstandards verwendet. Die Prozedur entspricht im Wesentlichen der Kalibrierung der STA in Abschnitt 4.2.2. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Substanzen. Es reicht bei der Kalibrierung aus, entweder Biphenyl oder Naphthalin zu verwenden. Beide Stoffe sind geeignet, wobei Biphenyl der physiologisch unbedenklichere ist und daher eher Verwendung findet. Anhand des Schmelzpunktes wird (entsprechend der extrapolierten Onset-Temperatur, vgl. Abbildung 4.13) die

Tabelle 4.2: Kalibriersubstanzen Nexus [55].

Stoff	Symbol	Reinheit	$T_{\text{fus}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}h/(\text{Jg}^{-1})$
Biphenyl [†]	C ₁₂ H ₈	99,9%	68,9	120,6
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	99,9%	80,2	147,6
Bismut	Bi	99,999%	271,4	53,18
Indium	In	99,999%	156,6	28,62
Zinn	Sn	99,99%	231,9	60,38

Lieferant: Netzsch Gerätebau, Selb, Deutschland.

[†] Lieferant: Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland.

absolute Temperatur an der Probenstelle kalibriert. Mittels der Schmelzenthalpie (Peakfläche) kann außerdem die Energie, d. h. das Signal der beiden Wärmestromsensoren, kalibriert werden. Um die Messungen der Schmelzstandards nicht mit zusätzlichen Wärmeeffekten zu verfälschen, werden die Dichtungsringe der Knopfzellen-Gehäuse vor dem Zusammenbau entfernt. Die aufgeschmolzenen Metalle können aufgrund ihrer Oberflächenspannung sowie des geringen Dampfdruckes nicht aus dem Spalt zwischen den Gehäusehälften entweichen. Dennoch wurden die Massen der Kalibrierzellen vor und nach jeder Messung protokolliert, damit etwaige Abweichungen der Masse erkennbar waren. Sobald eine Abweichung in der Masse der Kalibriersubstanz feststellbar war, wurde diese Zelle durch eine neue ersetzt.

Es hat sich gezeigt, dass die organischen Substanzen aufgrund ihres recht hohen Dampfdruckes entweichen und somit zu einer signifikanten Veränderung der Zellmasse führen. Bleiben bei diesen Proben die Dichtungsringe der Zell-Gehäuse intakt, kann ein Entweichen effektiv verhindert werden. Die Dichtungen bestehen aus Polypropylen, dessen Schmelzpunkt weit höher als der von Biphenyl oder Naphthalin liegt. Des Weiteren tritt der Glasübergang bei niedrigeren Temperaturen auf, weshalb das Dichtungsmaterial die Kalibriermessung im relevanten Temperaturbereich nicht beeinflusst.

Mit Hilfe der Schmelzstandards werden Kalibrierwerte bei vier bis fünf Temperaturen generiert. Zwischenwerte und solche, die außerhalb des Kalibrierbereiches liegen, werden durch eine Interpolation bzw. eine Extrapolation berechnet. Die Regression der Temperaturkalibrierung erfolgt ebenfalls wie bei der STA. Bei der Anpassung der Enthalpiewerte kommt eine komplexere Modellfunktion zum Einsatz, welche aus einer Überlagerung eines Polynoms und einer Gaußkurve besteht.

Hier zeigt sich ein wesentlicher Nachteil dieser Prozedur: Isotherme Messungen an Knopfzellen finden größtenteils im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 65 °C statt. Die niedrigste Stützstelle der Kalibrierung befindet sich oberhalb dieses Temperaturbereiches, wodurch die Genauigkeit der Kalibrierung während der normalen Messprozedur verringert ist. Um dieses Problem zu verringern, wurde im Laufe dieser Arbeit eine spezielle Kalibrier-Knopfzelle entwickelt und gebaut. Die Zelle besteht im Wesentlichen aus einem Konstantendraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm und einer Länge von ca. 2 m. Gemäß den Herstellerangaben weist er einen längenbezogenen Widerstand von ca. $63 \Omega \text{ m}^{-1}$ auf. Der Draht wurde zu einer Spirale

aufgewickelt und durch Flechten in Form gehalten. Anschließend wurde der Draht zusammen mit einer Stahlscheibe, einer Feder sowie einer Polypropylen-Folie in ein 2032 Knopfzellige Gehäuse eingebracht. Die Scheibe und die Feder sollen hierbei die Spirale gegen die Kathodenseite pressen und einen möglichst guten thermischen Kontakt sicherstellen. Die Kunststoffolie, welche der konventionellen Separatorfolie entspricht, verhindert den Kontakt der beiden Drahtenden.

Da die Gehäuseteile aus Edelstahl bestehen, lassen sie sich nicht ohne weiteres von herkömmlichem Lötzinn benetzen. Daher musste eine alternative Kontaktierungsform gewählt werden. Um die Zelle möglichst wenig zu verfälschen, wurde ein elektrisch und thermisch leitfähiges Epoxydharz verwendet (*Elecolit 3025*, Panacol-Elosol, Steinbach, Deutschland). Die Leitfähigkeit wird durch ca. $w_{\text{Ag}} = 84\%$ Silberpulver gewährleistet. Auch hier liegen die Umwandlungstemperaturen des Klebstoffes außerhalb des betrachteten Temperaturbereiches.

Zur sicheren Kontaktierung des Drahtes wurden dessen Enden zunächst abisoliert und zu einer kleinen Spirale aufgewickelt. Im Anschluss wurden beide Enden verzinnt. Etwaige Zinnwülste wurden zusammengepresst, so dass eine ebene Fläche entstand. Die Kontaktstellen wurden aufgeraut und mit dem Epoxydharz verklebt. Um einen optimalen Kontakt sicherzustellen, wurden die Klebestellen mit je einer Gewindestange angepresst. Damit diese nicht ebenfalls festkleben, befindet sich eine Schutzschicht aus Aluminiumfolie dazwischen. Abbildung 4.17 zeigt die verklebten Teile. Nach dem Zusammenbau wurde der Widerstand der Zelle mit Hilfe eines Potentiostaten für verschiedene Temperaturen bestimmt. Obgleich das verwendete Drahtmaterial eine geringe Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur aufweist, konnte somit der mögliche Einfluss der Kontaktierung abgeschätzt werden. Zunächst wurde die Zelle in eine Halterung eingesetzt bei der, infolge des hohen Anpressdrucks der Kontaktfeder sowie der gründlichen Reinigung, ein vernachlässigbar kleiner Kontaktwiderstand angenommen wird. Die Zelle wurde daraufhin mit Stromimpulsen unterschiedlicher Stromstärken (0,1 mA bis 10 mA) belastet. Dabei variierte die Impulsdauer zwischen 0,25 s und 700 s, wobei jeweils zehn Pulse⁵ hintereinander angelegt wurden. Aus diesen Daten resultiert ein Widerstand bei Raumtemperatur von $(143,2 \pm 0,4)\Omega$. Im Anschluss wurde die Zelle in das Kalorimeter eingesetzt und die Messung wiederholt, was zu einem

⁵Bei Pulsdauer >10 s nur Einzelimpulse.



Abbildung 4.17: Kalibrierknopfzelle mit Heizspirale.

Widerstand von $(143,5 \pm 0,4)\Omega$ führt. Bei höheren Temperaturen zeigte die Messung des Widerstands eine leicht fallende Tendenz. Da jedoch die Temperaturabhängigkeit des verwendeten Drahtes vernachlässigbar ist, kann diese vermutlich auf eine Veränderung der Kontaktierung (innerhalb des Kalorimeters) oder auf eine Veränderung der Klebepunkte zurückgeführt werden.

In Abbildung 4.18 ist ein Ausschnitt der Kalibriermessung mit der Widerstandsknopfzelle dargestellt. Während die Zelle mit Stromimpulsen von 10 mA für 700 s belastet wird, beträgt die Temperatur 30 °C. Da die elektrische Leistung direkt in Wärme umgewandelt wird, können die Flächen der Impulse mit der elektrischen Energie verglichen und zur Kalibrierung herangezogen werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass in (von den Materialien abhängigen) Grenzen, die Wärmeentwicklung bei beliebigen Temperaturen kalibriert werden kann. Des Weiteren entspricht die elektrische Beheizung einer Knopfzelle den tatsächlichen Messbedingungen eher als es bei einem Schmelzstandard der Fall ist. Zusätzlich ist es denkbar, die Kalibrierung mit einem Wärmeprofil durchzuführen, das einem realen Batterie-Zyklus zumindest ähnelt.

Neben der Wärmekalibrierung bei verschiedenen Temperaturen kann diese Zelle auch für eine weitere Untersuchung benutzt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Kontak-

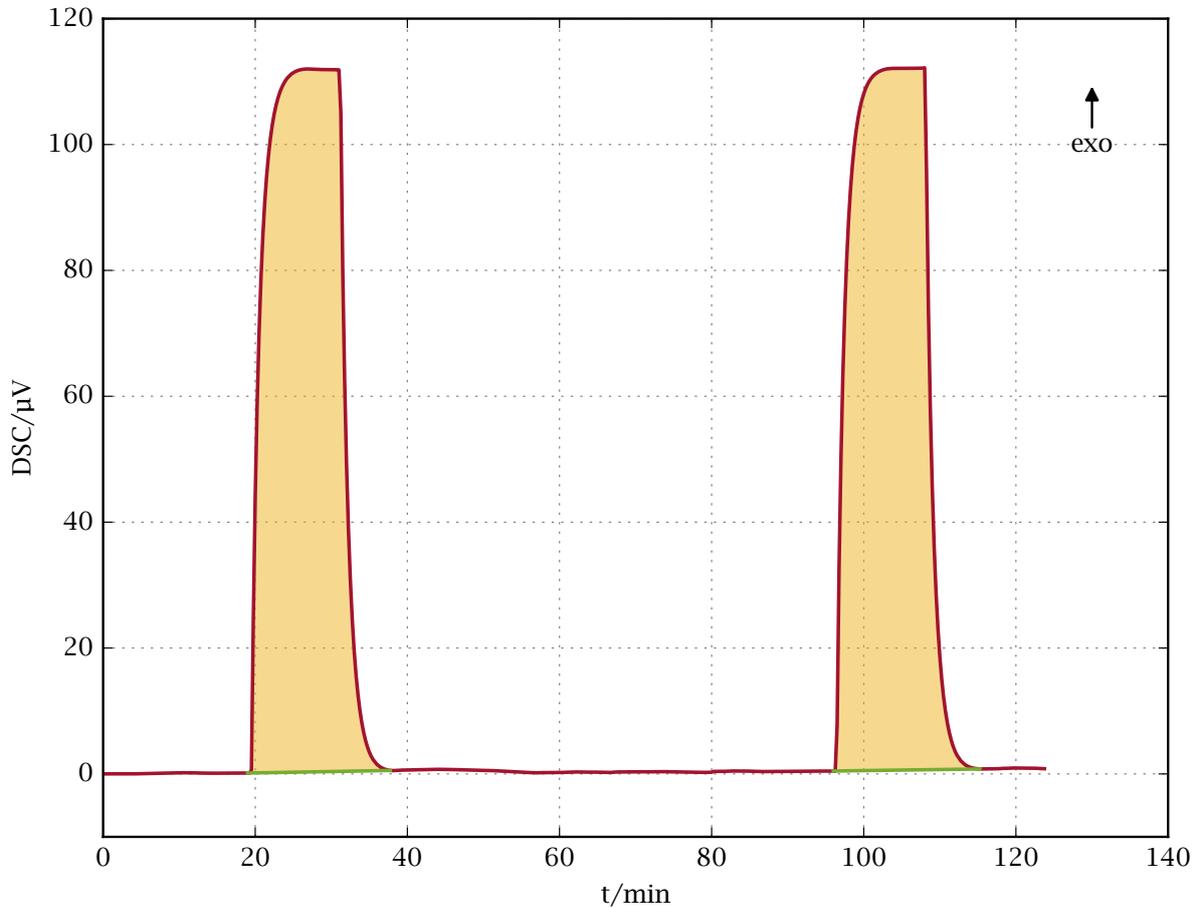


Abbildung 4.18: Enthalpie-Kalibrierung mit elektrischer Heizung. $t_{\text{Puls}} = 700 \text{ s}$, $I = 10 \text{ mA}$ und $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

tierung der Zellen im Kalorimeter nicht immer optimal ist. Dies ist zum einen auf die Verwendung von Kupfer als Klemmenmaterial zurückzuführen, da dies recht weich ist und sich leicht verbiegt. Dadurch verliert die Klammer durch mehrfaches Ein- und Ausbauen der Zellen an Anpresskraft. Zum anderen wurden die Messungen in einer Luftatmosphäre durchgeführt, weshalb die Kontaktflächen mit der Zeit korrodierten. Beide Faktoren führen zu zunehmenden Kontaktwiderständen, die durch die Vier-Leiter-Schaltung nicht kompensiert werden, da die Kontaktstellen vor der Knopfzelle zusammengeführt sind. Daher wird lediglich der Leitungswiderstand kompensiert. Mit Hilfe der Spezialzelle können der Einfluss und die Größenordnung der Kontaktwiderstände untersucht und bei den eigentlichen Messungen berücksichtigt werden.

Die durchgeführten Messungen zusammen mit weiteren Abschätzungen zeigten, dass die Kontaktwiderstände innerhalb des Nexus-Gerätes zwischen $0,3 \Omega$ und $0,5 \Omega$ liegen, sofern keine Verunreinigung oder Oxidation vorhanden ist.

Zur generellen Optimierung der Kontaktwiderstände wurden sowohl die beiden Kupferklemmen vergoldet als auch die Aluminiumfolie durch Goldfolie gleicher Stärke ersetzt. Des Weiteren ist eine Vergoldung des Messingrahmens sowie ein Austausch der Kupferklemmen durch Stahl geplant. Mit diesen zusätzlichen Informationen zu den parasitären Widerständen ist es möglich, die Wärmekalibrierung um den Betrag der zusätzlichen elektrischen Leistung zu korrigieren. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass diese Korrektur bei den eigentlichen Messungen ebenfalls durchgeführt wird. Eine weitere Möglichkeit, die Kontaktwiderstände direkt bei den zu vermessenden Zellen zu erfassen, besteht in der Durchführung einer Impedanzspektroskopie, wodurch der ohm'sche Anteil des Zellwiderstands im ein- sowie ausgebauten Zustand verglichen werden kann.

Da die Widerstandszelle nicht zur Prüfung der Temperaturkalibrierung genutzt werden kann, wurde eine Aluminiumscheibe gefertigt, die in ihren äußeren Abmessungen in etwa einer 2032 Knopfzelle entspricht. In diese Scheibe wurde seitlich eine Bohrung mit einem Durchmesser von 1 mm eingebracht. Nun kann durch die Kabeldurchführung des Kalorimeterdeckels ein Temperaturfühler geschoben und in die Bohrung gesteckt werden. Ein Vergleich zwischen dem zusätzlichen Temperatursensor und dem geräte-internen Fühler erlaubt somit eine Beurteilung der Temperaturkalibrierung auch bei niedrigen Temperaturen. Um die Genauigkeit dieser Prüfung zu erhöhen, empfiehlt es sich, RTD-Fühler zu verwenden, da diese genauere Werte als Thermoelemente liefern. Abbildung 4.19 zeigt den eingebauten Kontrollfühler. Es hat sich gezeigt, dass die Kalibrierung auch bei kleineren Temperaturen hinreichend exakt ist.

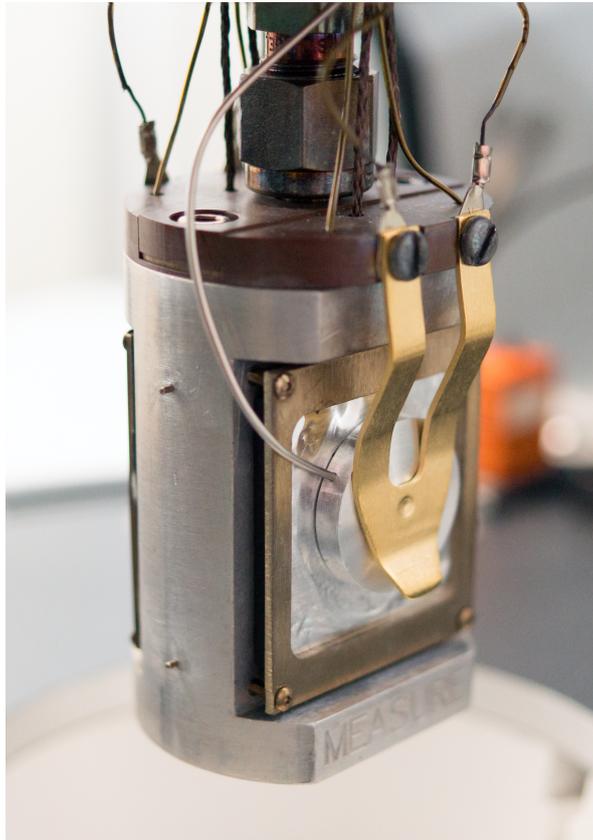


Abbildung 4.19: Kontrolle der Temperaturkalibrierung des Nexus-Gerätes mit externem Temperaturfühler.

4.3.2 Isotherme Zyklierung

Eine der am meisten genutzten Methoden des Knopfzellenkalorimeters ist die isotherme Zyklierung. Dabei wird die Zelltemperatur auf einen Sollwert geregelt und die während der Lade- und Entladezyklen auftretende Wärmeentwicklung aufgezeichnet. Die vom Kalorimeter detektierte Wärme setzt sich generell aus verschiedenen Anteilen zusammen, deren Größe sehr unterschiedlich sein kann. Eine häufig verwendete bilanzielle Energiebetrachtung für Batterien stammt von Bernardi et al. [60]. Danach zählen zu den Einflusseffekten die Reaktionswärme, Wärmeeffekte durch Phasenänderungen sowie Mischungswärmen. Ebenso haben sowohl die Wärmekapazität und ihre Änderung mit der Temperatur und dem Ladezustand als auch die entnommene/eingebrachte elektrische Leistung einen Einfluss auf das Wärmeprofil einer Batterie.

Häufig wird zunächst eine vereinfachte Version der Energie-Bilanz von Bernardi et al. angesetzt, bei der die Mischungswärme [61] und Wärmeeffekte von Phasenänderungen [62] vernachlässigt werden. Bei der Betrachtung von isothermen Messungen, fällt der Einfluss der Wärmekapazität $\frac{dT}{dt}C_p$ ebenfalls heraus. Basierend auf diesen Annahmen lässt sich die Wärmeentwicklung einer Zelle mit Gleichung (4.21) annähern.

$$\dot{Q} = I \left(T \cdot \frac{d\Delta E_0}{dT} + (\Delta E - \Delta E_0) \right) \quad (4.21)$$

Die beiden Terme beschreiben unterschiedlich Effekte, wobei der erste Teil (Gleichung (4.22)) die reversible Reaktionswärme repräsentiert.

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = IT \cdot \frac{d\Delta E_0}{dT} \quad (4.22)$$

Der zweite Teil hingegen fasst die irreversiblen Anteile zusammen, s. Gleichung (4.23). Diese bestehen beispielsweise aus der Joule'schen und der Polarisationswärme. $\Delta E - \Delta E_0$ gibt den Einfluss der verschiedenen irreversiblen Effekte durch einen Spannungsabfall bei Stromfluss an.

$$\dot{Q}_{\text{irrev}} = I \cdot (\Delta E - \Delta E_0) \quad (4.23)$$

Mittels Gleichung (4.24) wird die reversible Wärme mit der Reaktionsentropie verknüpft (vgl. Abschnitt 3.2.1).

$$\Delta S = zF \frac{d\Delta E_0}{dT} \quad (4.24)$$

$\frac{d\Delta E_0}{dT}$ wird als Entropiekoeffizient bezeichnet und kann aus der Temperaturabhängigkeit der OCV berechnet werden. Zu diesem Zweck kann das Knopfzellen-Kalorimeter ebenfalls verwendet werden, indem die Temperatur stufenweise erhöht und gleichzeitig die Zellspannung aufgezeichnet wird. Wegen der fehlenden aktiven Kühlung des Gerätes können die Leerlaufspannungen nur bei erhöhten Temperaturen gemessen werden, was den Nachteil einer gesteigerten Selbstentladungsrate zur Folge hat. Dies führt zum einen zu einer abweichenden Zellspannung ($\Delta E_0 = f(SoC, T)$) und zum anderen zu einer fehlerhaften Zuordnung zum Ladezustand. Um diese Abweichung zu kompensieren, können die Spannungswerte mit der Steigung der vorhergehenden Stufen oder mit einem Vergleich der Selbstentladungsraten bei verschiedenen konstanten Temperaturen korrigiert werden [63–65].

4.3.3 Spezifische Wärmekapazität

Obgleich das Gerät nicht primär für die Bestimmung von spezifischen Wärmekapazitäten klassifiziert ist, besteht wegen der großen Ähnlichkeit zu klassischen DSC-Anlagen die Möglichkeit zur Untersuchung von Wärmekapazitäten ganzer Knopfzellen. Dies ermöglicht eine sukzessive Analyse der SoC-abhängigen, spezifischen Wärmekapazität kompletter Zellen. Des Weiteren kann der Einfluss verschiedener Zyklen-Parameter und der Alterung auf die Entwicklung der Wärmekapazität in einer realen Zelle untersucht werden. Dadurch erschien es möglich, realitätsnahe Werte für die Simulation solcher Batterien zu gewinnen.

Da die Software des verwendeten Kalorimeters die Berechnung von c_p -Werten nicht unterstützt, mussten die Rohsignale mittels eines externen Python-Scriptes ausgewertet werden. Zusätzlich zu kompletten Zellen können auch die spezifischen Wärmekapazitäten einzelner Batteriekomponenten gemessen werden. Hierfür muss lediglich der innere Aufbau der Proben- und Referenzzelle, also Distanzscheiben, Feder, Elektroden, etc. angepasst werden.

Wie bei klassischen Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurden drei Messungen nacheinander durchgeführt. Als erstes wurde die Basislinie des Gerätes und der aktuellen Zellkonfiguration ermittelt. Im Anschluss erfolgte die Messung eines Standardmaterials mit gut dokumentiertem, temperaturabhängigem Verlauf der Wärmekapazität. Die letzte Messung erfolgte mit der eigentlichen Proben-Zelle. Anhand der einzelnen Kurven ist es dann möglich, die spezifische Wärmekapazität zu berechnen, vgl. Abschnitt 4.2.3.

Abbildung 4.20 zeigt beispielhaft die verschiedenen Schritte einer c_p -Messung, bei der nur die beiden Elektroden, inklusive der Stromableiterfolien, betrachtet werden. Zunächst wird eine Knopfzelle gemessen, bei der die Elektroden fehlen, ansonsten aber alle Teile enthalten sind (a). Eine identische Leer-Zelle wird auf der Referenzseite platziert. Im nächsten Schritt wird auf der Probenseite eine Zelle mit einem Standard-Material gemessen (b) und als letztes die eigentliche Zelle mit den Elektrodenfolien (c). Da bei diesem Vorgehen verschiedene Gehäuse verwendet werden, muss bei der Auswahl dafür gesorgt werden, dass die Massen der unterschiedlichen Komponenten möglichst identisch sind, damit die thermische Symmetrie des Systems erhalten bleibt. Als Tiegel dienen in diesem Fall die fest verschlossenen Gehäuse (inkl. Distanzschei-

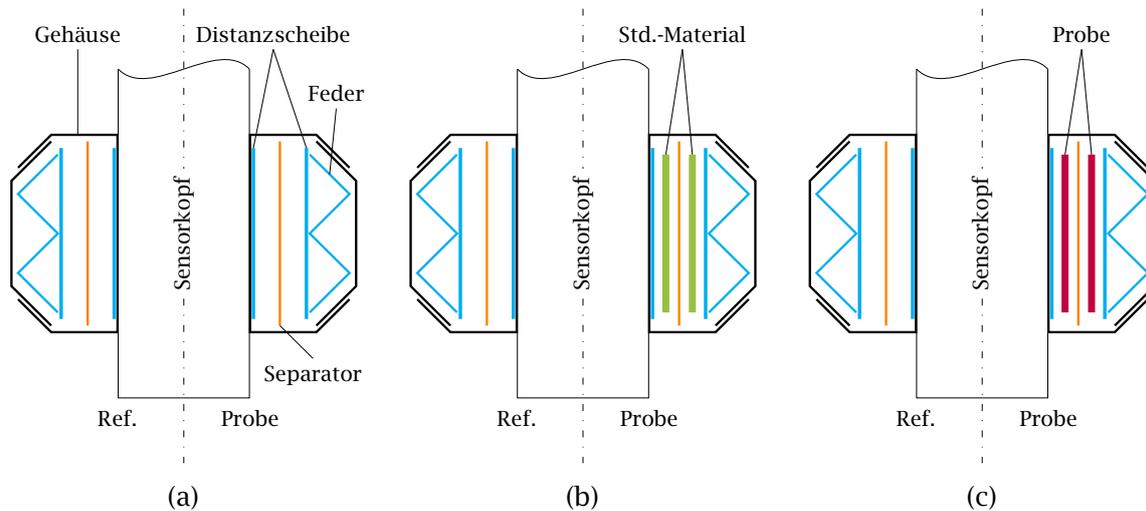


Abbildung 4.20: Schritte der $CC-c_p$ -Messung.

ben und Feder). Dies bedeutet aber auch, dass bei der Untersuchung von Knopfzellen insgesamt vier verschiedene Gehäuse eingesetzt werden müssen. Neben der Ausgeglichenheit der Massen müssen auch die Werkstoffe aller eingesetzten Teile identisch sein, was normalerweise bei kommerziellen Gehäuse-Sets der Fall ist. In Tabelle 4.3 sind die Massen der einzelnen Gehäusekomponenten aufgelistet. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert aus drei Messungen jeder Komponente. Wie erkennbar ist, schwanken die Massen der Einzelteile, weshalb sie so sortiert wurden, dass die Gesamtmasse möglichst identisch ist. Zunächst wurden zwei Gruppen gebildet (Anodengehäuse + Kathodengehäuse und Distanzscheiben + Feder), bei denen jeweils das schwerste mit dem leichtesten Element zusammengefügt wurde. Anschließend wurden die Gruppen zu kompletten Zellgehäusen kombiniert, wobei erneut die schwerste und leichteste Komponente kombiniert wurden. Um die Messfähigkeit der spezifischen Wärmekapazität zu testen, wurden aus den gewogenen Gehäuseteilen die vier Zellen hergestellt. Dabei fanden als Standard-Material zwei Kupferscheiben ($d = 13 \text{ mm}$, $h = 0,125 \text{ mm}$, 99,995 %, MaTecK, Jülich, Deutschland) und als Probe eine Zinnscheibe ($d = 13 \text{ mm}$, $h = 0,25 \text{ mm}$, 99,99 %, MaTecK, Jülich, Deutschland) Verwendung. Dies führt zu einer Kupfermasse von $m_{\text{Cu}} = 297,71 \text{ mg}$ und einer Zinnmasse von $m_{\text{Sn}} = 333,39 \text{ mg}$. Zusätzlich zu diesen speziell angepassten Zellen wurden die Kalibrierzellen mit Indium und Zinn für erste Tests genutzt. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über alle durchge-

Tabelle 4.3: Massen der Knopfzellenkomponenten. A: Anodenseite, B: Kathodenseite, D: Distanzscheiben (2 St.), F: Feder.

Zelle	K ↑	A ↓	D ↑	F ↓	K + A ↑	D + F ↓	Σ
m/mg							
Ref.	896,46	870,72	1420,82	184,90	1767,04	1605,87	3372,91
Leer	896,54	870,60	1421,05	184,82	1767,14	1605,76	3372,90
Std.	897,41	870,13	1421,14	184,62	1767,18	1605,72	3372,90
Pr.	897,51	869,53	1421,15	184,22	1767,54	1605,37	3372,91

fürten Messungen mit den Parametern die variiert wurden. In einem ersten Schritt wurden die Kalibrierknopfzellen mit Indium und Zinn verwendet. Dabei diente die Zinn-Zelle als Probe und die Indium-Zelle als Standard. Da bei diesen Zellen keine Anpassung der Massen (besonders der Gehäuse) erfolgte sowie keine definierten geometrischen Bedingungen der Metalle gegeben waren, wurde hiermit das grundsätzliche Verhalten des Kalorimeters bei der Bestimmung von Wärmekapazitäten analysiert. Im Verlauf der ersten drei Messungen (vgl. Tabelle 4.4) wurde klar, dass die Regelung des Gerätes einen störenden Einfluss hat. Das Heizsystem wird mit dem zentral im Probenträger sitzenden Temperaturfühler gesteuert. Dies entspricht der STC-Regelung der STA, vgl.

Tabelle 4.4: Versuchsübersicht: c_p -Messungen an Knopfzellen.

#	HR/(K min ⁻¹)	T-Bereich/°C	Regelparameter	Std./Pr.	Methode
1	0,5	30-100		Std.	In/Sn
2	0,5	30-150		I = 700	In/Sn
3	0,1	30-150	I = 175, 900, 700		In/Sn
4	0,1	30-80		Std.	Cu/Sn
5	0,5	30-67,6			Cu/Sn
6	0,01	27-78,1			Cu/Sn
7	0,1	34-76,1			Cu/Sn
8	0,1	40-43; 45-47		Std.	-/Sn
9	0,01	58-60; 62-64			-/Sn
10	1,2	35-80			Cu/Sn
11	0,75	35-80			Cu/Sn
12	0,5	35-80			Cu/Sn

Abschnitt 4.2.1. Daher führen Segmentwechsel in Verbindung mit dem thermisch trägen Probenträger zu großen Überschwingern im Wärmestromsignal, die einen relativ langen Zeitraum zum Abklingen benötigen. Zum einen wird so der nutzbare Temperaturbereich deutlich eingeschränkt und zum anderen der tatsächlich fließende Wärmestrom von der Regelung beeinflusst. Da im Gegensatz zur STA die Regelung nicht per Software umgestellt werden kann, wurden die Regelparameter des Gerätes modifiziert (Messung #2 und #3). Gleichzeitig wurde die Ausbildung der Überschwinger durch eine Verringerung der Heizrate zusätzlich reduziert. Zwar war es durch diese Maßnahmen möglich, den nutzbaren Messbereich zu erweitern, doch ein weiteres Problem wurde erkennbar: Das Gerät reagiert empfindlich auf Veränderungen der Umgebungstemperatur, was zu einer Verschlechterung der Wiederholbarkeit bei dynamischen Segmenten führt. Zunächst wurde vermutet, dass die Klimaanlage des Labors für die Schwankungen verantwortlich ist, weshalb das Gerät außerhalb des Labors betrieben wurde. Zusätzlich wurde das ebenfalls vorhandene Acrylglas-Gehäuse, welches vor Zugluft schützen soll, mit Dämmplatten verkleidet. Aufgrund eines nun auftretenden Wärmestaus verschlechterte dies die Wiederholbarkeit allerdings zusätzlich, weshalb bei weiteren Messungen wieder das ungedämmte Gehäuse verwendet wurde. Eine Möglichkeit, die Messbedingungen zu verbessern, besteht darin, die normale Regelung des Ofens zu umgehen. Die Software ermöglicht ein Ausheizen des Kalorimeters als Teilschritt der Kalibrierprozedur. Bei diesem Ausheizen erfolgt keine Regelung der Probentemperatur, sondern ein kontinuierliches Aufheizen mit anschließender Isothermphase. Gleichzeitig wird der Wärmestrom aufgezeichnet, allerdings ohne Berücksichtigung der Kalibrierung. Aufgrund des Messprinzips der c_p -Messungen ist eine Vorabkalibrierung des Wärmestroms nicht notwendig (vgl. Abschnitt 4.2.3), lediglich die Temperaturkalibrierung wird benötigt. Letztere kann manuell, anhand des Regressionspolynoms, auf die Messdaten angewendet werden. Mit diesem Vorgehen wurden weitere Messungen durchgeführt, um den Einfluss anderer Parameter abschätzen zu können (Messungen #5 bis #12). Es zeigte sich, dass kleinere Heizraten zwar den Einfluss der Probenträgerträgheit verbessern, aber gleichzeitig die Messdauer so weit verlängern, dass die Gerätedrift im Tagesverlauf an Einfluss gewinnt. Des Weiteren werden die Signale mit abnehmender Heizrate kleiner, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert und das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert.

Um die Umwelteinflüsse auf ein Minimum zu reduzieren, wurden die Schritte der letzten Messung (#12) über Nacht durchgeführt. Das heißt, das Gerät wurde für mehrere Stunden auf eine konstante Temperatur von 35 °C vorgeheizt, damit das System im thermischen Gleichgewicht war, bevor die Messung in der Nacht an lief. Zusätzlich wurde die Isothermphase am Ende deutlich verlängert, damit das System einen neuen Gleichgewichtszustand erreichen konnte. In Abbildung 4.21 sind die einzelnen DSC-Kurven zusammen mit dem Temperaturverlauf dargestellt. Dadurch, dass bei den

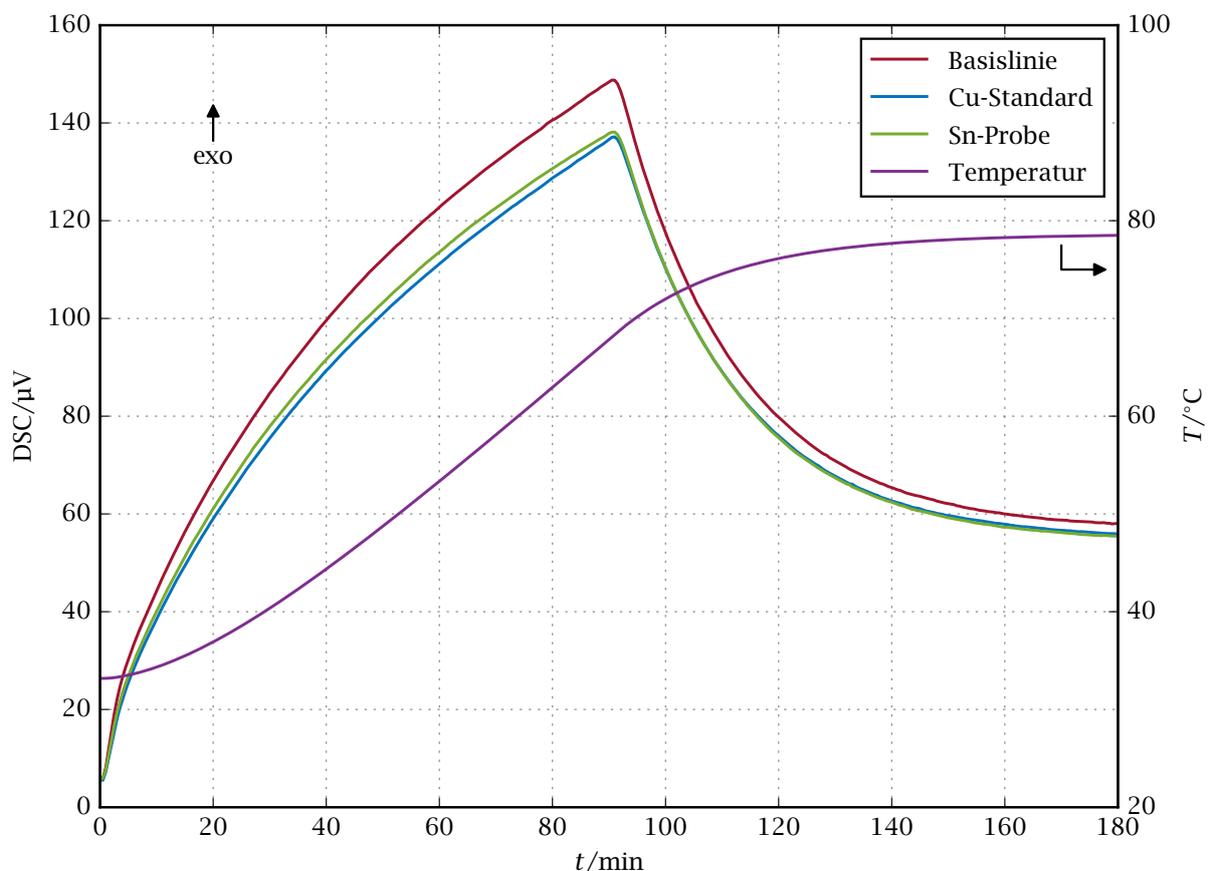


Abbildung 4.21: Wärmestromsignale der CC- c_p -Messung #12.

Messungen in der Nacht Temperaturschwankungen der Umgebung reduziert sind, ist die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen deutlich erhöht. Es ist weiterhin zu erkennen, dass ein signifikanter Unterschied zwischen dem Gleichgewichtswärmestrom bei 35 °C ($t = 0$ min) und dem bei ca. 80 °C ($t = 180$ min) besteht. Obwohl dieser Un-

terschied für genaue Messungen kleiner 5 %⁶ sein sollte [57], wurde bei dieser Messung, in Ermangelung an Alternativen, eine Korrektur der Isothermsegmente vorgenommen (vgl. Abschnitt 4.2.3). Die bereits erwähnte Trägheit des gesamten Systems ist in dieser Darstellung besonders auffällig, da bis zum Erreichen eines neuen thermischen Gleichgewichtes mehr als 90 min vergehen.

Aus diesen Kurven wurde, unter Berücksichtigung der Temperaturkalibrierung, die spezifische Wärmekapazität der Zinn-Scheibe berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Als Standardwerte für Kupfer und als Vergleich für die berechnete Wärmekapazität von Zinn wurden die Werte aus der *FactSage 7.0 FactPS* [66] Datenbank verwendet. Es ist zu erkennen, dass die spezifische Wärmekapazität aus

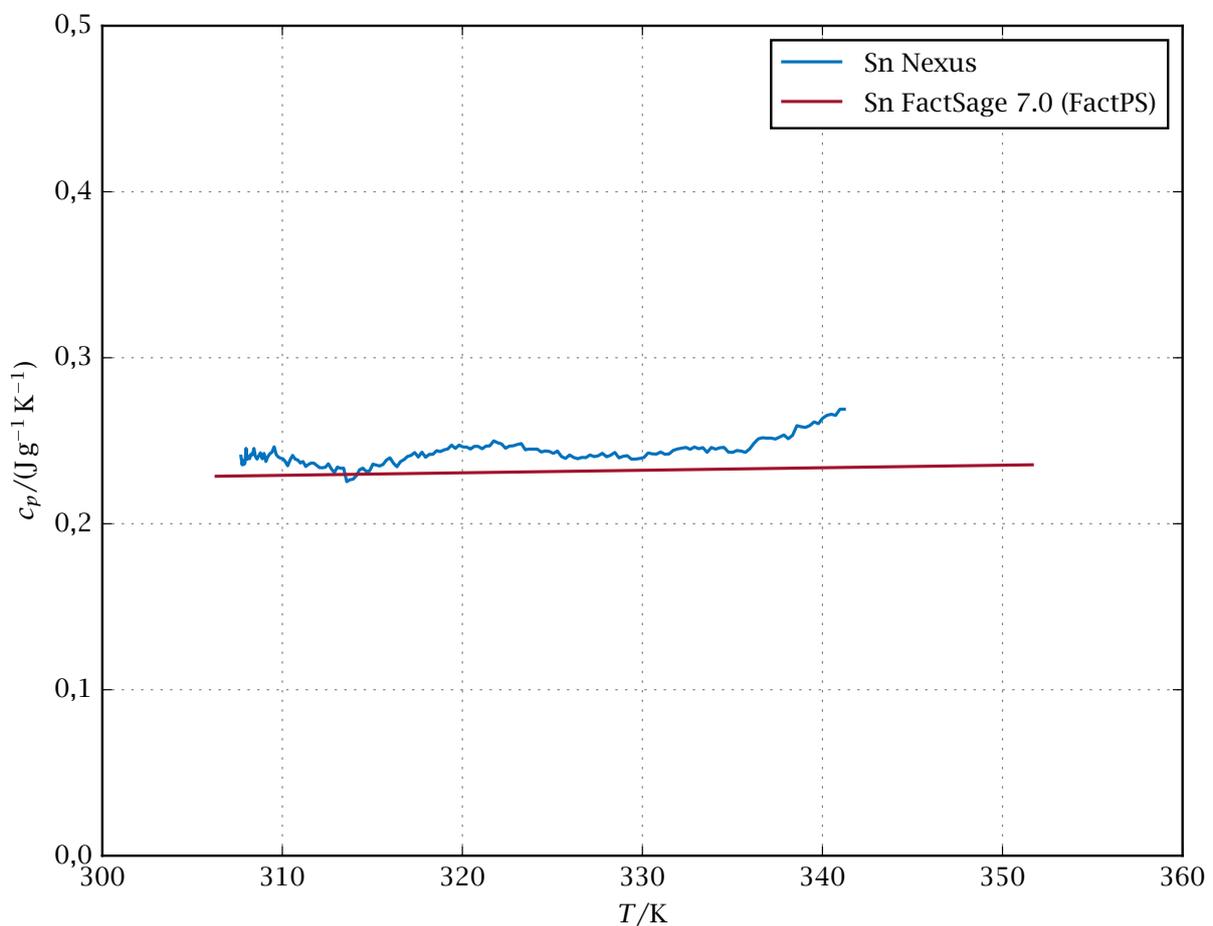


Abbildung 4.22: Berechnete CC- c_p -Kurve für Sn (#12).

⁶Der Unterschied wird auf den Wärmestrom der Aufheizphase bezogen.

Messung #12 (blaue Kurve) in guter Übereinstimmung mit der Literaturkurve (rot) ist. Die größte Abweichung beträgt ca. 15%. Im Kurvenverlauf sind periodische Strukturen erkennbar, die mit ihrer Periodendauer in etwa der Regelung der Labor-Klimaanlage entsprechen. Damit zeigt sich, dass auch bei relativ stabilen Umgebungsbedingungen ein Einfluss auf dynamische Messungen stattfindet. Es ist bemerkenswert, dass dies bei den isothermen Messungen nicht derart deutlich zur Geltung kommt.

Die gewonnenen Erkenntnisse, besonders Messung #12, legen den Schluss nahe, dass das Gerät in seiner aktuellen Konfiguration für die exakte Bestimmung von spezifischen Wärmekapazitäten nur bedingt geeignet ist. Allerdings haben die Untersuchungen Hinweise geliefert, wie diese Eignung hergestellt werden kann. Modifikationen sowohl an der Software als auch an der Hardware sind dazu notwendig.

Bevor das Gerät entsprechend modifiziert wird, kann eine sogenannte Entschmierung der thermischen Trägheit durchgeführt werden. Hierunter fällt unter anderem die rechnerische Korrektur des gemessenen Wärmestroms, welcher von Wärmetransporteigenschaften des Kalorimeters beeinflusst wird [57]. Mit dieser Korrektur wird das gemessene Signal auf den real in oder aus der Probe fließenden Wärmestrom korrigiert. Dies führt womöglich zu einer Verbesserung der Genauigkeit der Messungen. Da hierzu umfangreiche Analysen des gesamten Kalorimetersystems notwendig sind, konnte diese Optimierung hier nicht durchgeführt werden, sollte aber für zukünftige Arbeiten berücksichtigt werden.

Hardwareseitig ist eine Verringerung der thermischen Masse des Probenträgers notwendig. Zwar ist diese thermische Trägheit für die Isotherm-Messungen unabdingbar, stört bei dynamischen Untersuchungen allerdings den Messablauf. Ebenfalls sind Modifikationen der Wärmestromsensoren sowie der Fixierklammern empfehlenswert. Zurzeit ermöglicht das Gerät die Vermessung verschiedener geometrischer Varianten von Knopfzellen. Deshalb sind die Wärmestromsensoren allerdings größer als notwendig, woraus ein Verlust an Empfindlichkeit resultieren kann⁷. Durch die ungenutzte Sensorfläche besteht weiterhin die Möglichkeit, dass Asymmetrien einen erhöhten Einfluss auf das Messsignal haben. Hier wäre ein Verzicht auf Flexibilität zugunsten erhöhter Messgenauigkeit denkbar, da die häufigste Knopfzellegeometrie der 2032-Zelle entspricht.

⁷Hierbei spielen die Sensorbauart, der Temperaturbereich und die Anzahl der Thermoelemente pro Flächeneinheit eine Rolle.

Des Weiteren kann eine optimierte thermische Abschirmung gegen störende Umwelteinflüsse womöglich eine Verbesserung herbeiführen, ohne Veränderung am Gerät durchführen zu müssen.

4.4 Messunsicherheiten

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Messunsicherheiten, soweit möglich, nach dem Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM) [67] bestimmt. Neben einigen Neudefinitionen von Begriffen der Metrologie beschreibt der Leitfaden das prinzipielle Vorgehen bei der Ermittlung von Unsicherheiten. Dazu gehört zunächst die Gleichbehandlung aller Einflüsse auf die Messunsicherheit. Alle Unsicherheitskomponenten, die mit Hilfe von statistischen Analysen ausgewertet werden, sind im Unsicherheitstyp A zusammengefasst. Die übrigen Unsicherheiten, welche aus Gerätespezifikationen oder aus Erfahrungen stammen, werden im Typ B beschrieben. Da alle Unsicherheiten auf Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen basieren, erfolgt keine begriffliche Unterscheidung in statistische und systematische Unsicherheitsbeiträge mehr.

Zur Auswertung wird zunächst ein mathematisches Modell erstellt, welches alle Einflüsse der Messung und der einzelnen Eingangsgrößen abbilden soll, Gleichung (4.25).

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.25)$$

Um Unsicherheitsbeträge vom Typ A bestimmen zu können, werden aus einer bekannten Datenmenge (z. B. mehrfach durchgeführte, unabhängige Wiederholungsmessungen) zunächst der Mittelwert \bar{x} mit Gleichung (4.26) sowie die empirische Standardabweichung s mit Gleichung (4.27) berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.26)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.27)$$

Der Mittelwert repräsentiert die beste Schätzung der Messgröße. Mit Gleichung (4.28) wird aus der empirischen Standardabweichung und der Anzahl der Messungen die sogenannte Standardunsicherheit bestimmt. Diese fließt in die Erstellung eines vollständigen Unsicherheitsbudgets ein.

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.28)$$

Bei der Auswertung der Unsicherheiten vom Typ B werden, basierend auf Erfahrungen und etablierten Regeln, Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen geschätzt und zur Bestimmung der Unsicherheiten herangezogen [68]. Beispielsweise werden Fehlergrenzen eines Gerätes mit einer Rechteckverteilung beschrieben. Es sind eine Vielzahl weiterer Verteilungen gebräuchlich, wie die Dreiecksverteilung oder die Studentverteilung.

Sind aus der Analyse der Typ A- und Typ B-Komponenten alle relevanten Unsicherheitsbeträge ermittelt, kann die kombinierte Unsicherheit mit Gleichung (4.29) berechnet werden. Die Gleichung ist hier in ihrer allgemeinen Form angegeben, welche ebenfalls Korrelationen zwischen verschiedenen Eingangsgrößen berücksichtigt. In der praktischen Anwendung vereinfacht sich diese Form häufig, da Korrelationen oftmals vernachlässigt werden können [69].

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u(x_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_k}\right) u(x_i, x_k)} \quad (4.29)$$

Die in Gleichung (4.29) auftretenden partiellen Ableitungen der Modellfunktion werden auch als Empfindlichkeitskoeffizienten bezeichnet und geben Aufschluss darüber, wie stark der Einfluss einer spezifischen Unsicherheit auf die Unsicherheit des gesamten Systems ist.

Häufig wird die Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor multipliziert, was zur sogenannten erweiterten Standardunsicherheit führt, wie in Gleichung (4.30) dargestellt ist.

$$U(y) = k \cdot u(y) \quad (4.30)$$

Der Erweiterungsfaktor k wird meist zwischen zwei und drei gewählt, damit das Vertrauensniveau in etwa zwischen 95 % und 99,8 % liegt, d. h. dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % (99,8 %) der wahre Wert der Messung innerhalb des angegebenen Intervalls liegt. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass das Vertrauensniveau von

der Anzahl der effektiven Freiheitsgrade abhängig ist. Mit Hilfe der Studentverteilung und des t -Faktors ($\hat{=k}$) kann anhand der Freiheitsgrade ein für das angestrebte Vertrauensniveau erforderlicher Erweiterungsfaktor gewählt werden.

Abschließend sei noch erwähnt, dass Unsicherheiten auf maximal zwei signifikante Stellen gerundet werden und dementsprechend auch die erhaltenen Messwerte. Falls nicht anders erwähnt, gilt im Rahmen dieser Arbeit $k = 2$. Hier werden ausschließlich Unsicherheitsanalysen nach Typ A durchgeführt, da die Erstellung von vollständigen Messunsicherheitsbudgets für jedes genutzte Messmittel den Rahmen überschreiten würde. Die Angabe von Messunsicherheiten in Tabellen erfolgt mit einer verkürzten Schreibweise, wobei die Ziffern ganz rechts in den Klammern jeweils der letzten Dezimalstelle entsprechen: z. B. $5,2(2)$ J entspricht $(5,2 \pm 0,2)$ J und $15,2(12)$ J entspricht $(15,2 \pm 1,2)$ J.

5 Elektrochemische Messungen intermetallischer Anoden-Systeme

5.1 Probenpräparation

Lithium-Aluminium

Sowohl die Referenz- als auch die Gegenelektrode der elektrochemischen Zellen bestanden aus einer Lithium-Aluminium-Legierung mit stabilem Zweiphasengebiet sowie gut dokumentierten Eigenschaften. Aufgrund der hohen Reaktivität von elementarem Lithium kommen nur wenige Tiegelmateriale in Frage. Neben Metallen wie Molybdän und Tantal, ist besonders Yttriumoxid ein geeignetes Material, da es stabil gegenüber Lithium ist. In dieser Arbeit wurden keramische Y_2O_3 Tiegel verwendet, da sie gegenüber den Metallen einen entscheidenden Vorteil besitzen: Lösen sich die Proben nicht aus dem Tiegel, kann der Keramik-Tiegel zerbrochen und die Probe dennoch entnommen werden.

Die Proben wurden in einem Achatmörser händisch zerkleinert. Um diesen Prozess zu vereinfachen, wurde die hohe Mobilität des Lithiums ausgenutzt. Zunächst wurden die stöchiometrisch erforderlichen Mengen an Lithium-Granulat (99,4%, MaTecK, Jülich, Deutschland) und Aluminium-Pulver (99,95%, 44 μm bis 150 μm , MaTecK, Jülich, Deutschland) gewogen. Im Anschluss wurde das Lithium auf dem Boden eines Tiegels platziert und mittels eines Edelstahlstiftes verdichtet. Danach wurde das Aluminium-Pulver so in den Tiegel gegeben, dass es das Lithium vollständig bedeckt. Hierdurch wird ein möglicher Massenverlust, aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes [70], an Lithium verhindert. Die Probentiegel wurden anschließend mit einem Deckel aus Y_2O_3 verschlossen und in einen Al_2O_3 Becher gestellt. Letzterer diente dazu, mehrere Probentiegel gleichzeitig im Ofen zu platzieren. Waren die Proben im Ofen, wurde abschließend auch der Becher mit einer Scheibe abgedeckt. Das Abdecken der Tiegel sollte eine Reaktion mit Restsauerstoff in der Argon-Atmosphäre verhindern, da keine Möglichkeit bestand die Proben in Glasampullen zu versiegeln.

Die Regelung des verfügbaren Schmelzofens war im unteren Temperaturbereich (bis ca. 300 °C) instabil und erzeugte große Überschwinger. Daher wurde der Ofen auf 200 °C vorgeheizt und erst nachdem ein stabiler Zustand erreicht war, wurden die Proben in den Ofen gestellt. Ziel war es, nur das Lithium aufzuschmelzen und das absackende Aluminium-Pulver schrittweise eine Legierung bilden zu lassen. Dieser erste Schritt dauerte ca. 12 h. Da das Aluminium nicht aufschmilzt, bleibt seine pulverartige Struktur auch in der Legierung erhalten. Dies ermöglicht ein einfaches Entnehmen der Probe aus dem Tiegel und das anschließende Zerkleinern. War das Material durchmischt, wurde es zu festen Pellets (Anzahl abhängig von der Materialmenge) verpresst, um die Diffusionswege zu verbessern. Die Pellets wurden dann zurück in die Tiegel gestellt und bei 500 °C ausgelagert.

Das Zermahlen, Durchmischen, Pressen und Auslagern wurde mehrfach wiederholt, um ein homogenes Probenmaterial zu erzeugen.

Lithium-Zinn

Bei der Mehrzahl der hier durchgeführten Messungen wurde elementares Zinn (Folie, 0,25 mm, 99,99%, MaTecK, Jülich, Deutschland) als Ausgangsmaterial verwendet. Die Proben wurden in-situ während der Coulometrischen Titration hergestellt.

Für Messungen der Elektromotorischen Kraft (EMK) wurden allerdings Materialien mit spezifischen Zusammensetzungen verwendet. Hierzu wurde Lithium-Granulat mit Zinn-Pulver (99,995%, <150 µm, MaTecK, Jülich, Deutschland) auf die gleiche Weise, wie beim Lithium-Aluminium beschrieben, verarbeitet.

5.1.1 Analytik

Die präparierten Materialproben wurden nach der Herstellung mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv eingekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) sowie Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) untersucht.

Die XRD-Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Leiste vom Institut für Angewandte Materialien und Angewandte Werkstoffphysik des KIT durchgeführt. Hierzu kam ein Seifert *PAD II Diffraktometer* mit Bragg Brentano Geometrie und Cu K- $\alpha_{1/2}$ Mischstrahl-

lung zum Einsatz. Zur Reduktion der Cu K- β Strahlung war ein Ni-Filter installiert. Die Messung selbst wurde mit einem Linien-Detektor (*Meteor 1D*, Dectris, Baden-Dättwil, Schweiz) bei 40 kV und 30 mA durchgeführt. Da bei dieser Anlage die Verwendung eines gasdichten Doms nicht möglich ist und daher die empfindlichen Lithium-Proben einer unbekanntem Veränderung durch Reaktionen mit der Atmosphäre unterlegen hätten, wurden die Proben unter Argon in einer Glovebox präpariert. Nach dem Einfüllen des Pulvers in den Acrylglas-Träger und anschließendem Glattstreichen, wurde es mittels eines Polyimid-Klebebandes (Kapton®) versiegelt und in einem verschlossenen Gefäß direkt zum KIT transportiert. Testmessungen an polykristallinem Silizium, die ebenfalls Herr Dr. Leiste durchführte, zeigten, dass der Einfluss der Kaptonschicht zwar die Intensität und das Signal-Rausch-Verhältnis verringert, die Zuordnung der Beugungssignale aber nicht verfälscht.

Die Ergebnisse der XRD-Analysen sind in den Abbildungen C.1, C.2 und C.3 dargestellt. Der Signalthintergrund ist nicht subtrahiert, da die präsentierte Darstellung die beste Erkennbarkeit der einzelnen Peaks liefert. Wie bereits erwähnt, reduziert die Kapton-Folie das Signal-Rausch-Verhältnis. Es ist zu erkennen, dass die Proben jeweils nur die angestrebten Phasen enthalten. Eine Ausnahme bildet die $\text{Li}_{2,75}\text{Sn}$ -Probe. Anstatt der $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ -Phase sollte eigentlich die Li_8Sn_3 -Phase (vgl. Abschnitt 5.2.2) vorhanden sein. Da es jedoch zur Li_8Sn_3 -Phase bisher keine kristallographischen Untersuchungen gibt und diese Phase daher auch nicht in den XRD-Datenbanken enthalten ist, kann sie der Messung nicht zugeordnet werden. Allerdings treten keine Beugungslinien auf, die nicht mittels der genannten Phasen erklärbar sind. Eine mögliche Ursache ist, dass die Struktur der Li_8Sn_3 -Phase einer der anderen Phasen sehr ähnlich ist und daher ohne detaillierte Untersuchungen nicht identifiziert werden kann. Da die chemische Zusammensetzung (s. u.) im angestrebten Bereich lag und sonst keine anderen Phasenanteile identifizierbar waren, wurde das Probenmaterial für weitere Untersuchungen verwendet.

Um die chemische Zusammensetzung der Proben zu untersuchen, wurden, ebenfalls am IAM-AWP des KIT, ICP-OES-Messungen von Herrn Dr. Bergfeld durchgeführt. Zu diesem Zweck kam eine Perkin-Elmer *OPTIMA 4300DV* (Waltham, USA), mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle sowie einer Echelleoptik mit segmentiertem Diodenarray und eine Thermo Fischer Scientific *iCAP 7600* (Waltham, USA) zum Einsatz.

Das Anodenmaterial für die elektrochemischen Untersuchungen ($\text{Li}_{40}\text{Al}_{60}$) wurde mittels Salzsäure für 4 h in einem Ultraschallbad bei 60 °C in Lösung gebracht. Ergeb-

nis der Analyse war eine Zusammensetzung von $w_{\text{Li}} = (14,3 \pm 3,2)\%$ sowie $w_{\text{Al}} = (82,5 \pm 5,1)\%$.

Die beiden Lithium-Zinn Proben hingegen, wurden mit dem Säure-Druckaufschluss-Verfahren (*DAB-2*, Berghof Products + Instruments, Eningen, Deutschland), ebenfalls für 4 h in Salzsäure bei 180 °C aufgeschlossen. Hierbei lieferte die Analyse der $\text{Li}_{2,55}\text{Sn}$ -Legierung eine Zusammensetzung von $w_{\text{Li}} = (12,83 \pm 0,32)\%$ und $w_{\text{Sn}} = (85,7 \pm 1,9)\%$, die der $\text{Li}_{2,75}\text{Sn}$ -Legierung $w_{\text{Li}} = (13,68 \pm 0,34)\%$ und $w_{\text{Sn}} = (85,1 \pm 1,9)\%$. Da die Messungen mit den angegebenen Unsicherheiten belegt sind, wurde die exakte Zusammensetzung bei den EMK-Messungen mit Hilfe der Zellspannung kontrolliert. Besonders wenn man die dicht beieinanderliegenden intermetallischen Phasen bedenkt, empfiehlt sich diese zusätzliche Kontrolle, wodurch sichergestellt wird, dass sich das System im angestrebten Zweiphasengebiet befindet.

5.2 Lithium-Zinn

Das Lithium-Zinn-System ist bereits ausgiebig in der Literatur beschrieben und diente daher zur Validierung des neuen Versuchsaufbaus. Zusätzlich konnten im Rahmen der durchgeführten Validierungsmessungen neue Erkenntnisse gewonnen werden.

5.2.1 Literaturübersicht

Die erste systematische Untersuchung im Lithium-Zinn-System wurde von Masing und Tammann [71] mittels thermischer Analyse durchgeführt, was zu einem Entwurf des binären Phasendiagramms führte. Danach führte Baroni [72] thermische und röntgenographische Untersuchungen durch, wobei er die drei Verbindungen Li_4Sn , Li_3Sn_2 und LiSn_4 fand. Durch thermische Untersuchungen sowie Widerstandsmessungen an 58 Verbindungen und den reinen Metallen konnten Grube und Meyer [73] zeigen, dass das Phasendiagramm deutlich komplexer ist. Sie schlagen ein überarbeitetes Phasendiagramm mit sechs intermetallischen Phasen vor. Jenckel und Roth [74], die mit Härte- und Widerstandsmessungen die Löslichkeit verschiedener Metalle in Zinn untersuchten, wiesen eine Li-Löslichkeit von weniger als $x_{\text{Li}} = 0,1$ nach.

Foster et al. [75] bestimmten mittels EMK-Messungen im Temperaturbereich von 527 °C bis 777 °C das chemische Exzesspotenzial des Lithiums als Funktion der Tem-

peratur und der Zusammensetzung ($x_{\text{Li}} = 0,1$ - Sn gesättigt mit Li_5Sn_2). Allerdings schlug der Versuch, die Daten mit einer temperatur- und zusammensetzungsabhängigen Funktion zu fitten, im Bereich kleiner Zinn-Konzentrationen fehl. Zusätzlich konnten sie die Standard-Bildungs-Gibbs-Energie der Li_5Sn_2 -Phase berechnen. Diese nimmt von $-256,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 527°C auf $-219,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 727°C zu. Morachevsky et al. [76] führten elektrochemische Messungen an flüssigen Li-Sn-Verbindungen durch, aus denen sie die Aktivitäten beider Komponenten bestimmen konnten. Weitere thermodynamische Eigenschaften des Lithium-Zinn-Systems wurden von Wen und Huggins [77] bestimmt. Mit Hilfe der CT ermittelten sie Diffusions-Koeffizienten der sechs intermetallischen Phasen LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 sowie $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ bei 415°C . Dabei stellten sie fest, dass $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ den höchsten chemischen Diffusionskoeffizienten aufweist. Er variiert mit der Zusammensetzung zwischen $5,01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $7,59 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In einer folgenden Arbeit [40] nutzten sie erneut die CT in Kombination mit EMK-Messungen für eine umfangreiche Bestimmung von thermodynamischen Daten zwischen 360°C und 590°C . Die Messungen erfolgten im Zusammensetzungsbereich von $x_{\text{Li}} = 0$ bis $x_{\text{Li}} = 0,86$. Bestimmt wurden sowohl die Aktivitäten der beiden Komponenten als auch die partiellen und integralen Entropien, Enthalpien sowie Gibbs-Energien, wobei die Ergebnisse weitgehend mit vergleichbaren Untersuchungen aus der Literatur [73, 78] übereinstimmen.

Kalorimetrische- und EMK-Messungen an flüssigen Li-Sn-Proben wurden von Moser et al. [79] durchgeführt. Mittels Hochtemperaturkalorimetrie wurden die Mischungsenthalpien der Materialien im Bereich von $x_{\text{Li}} = 0,01$ bis $x_{\text{Li}} = 0,5$ und $x_{\text{Li}} = 0,87$ bis $x_{\text{Li}} = 0,99$ bei Temperaturen zwischen 418°C und 665°C gemessen. Zusätzlich bestimmten sie mit EMK-Analysen in einem Konzentrationsbereich von $x_{\text{Li}} = 0,1$ bis $x_{\text{Li}} = 0,603$ und einem Temperaturbereich von 502°C bis 633°C partielle thermodynamische Größen. Sie fanden ein Minimum der integralen Enthalpie von $\Delta H = -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $x_{\text{Li}} = 0,8$. Barsoum und Tuller [44] nutzten einen CT-Aufbau mit Glas-Festelektrolyten, um im Temperaturbereich zwischen 320°C und 470°C den temperaturabhängigen Aktivitätskoeffizienten des Lithiums sowie partielle und integrale molare Mischungsentropien, -Enthalpien und Gibbs-Energien bestimmen zu können. Es fanden sich zudem Hinweise auf eine Nahordnung innerhalb der Schmelze. Des Weiteren wurde ein Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit der Liquiduslinie im Bereich $x_{\text{Li}} = 0,2$ bis $x_{\text{Li}} = 0,44$ gefunden. Die Autoren geben an, dass die Liquidus-Line bei niedrigeren

Werten als in der Literatur angegeben verläuft. Sowohl thermodynamische als auch Phasendiagramm-Untersuchungen wurden von Gasior et al. [80] durchgeführt. Sie betrachteten flüssige Mischungen zwischen $x_{\text{Li}} = 0,025$ und $x_{\text{Li}} = 0,952$ mit der EMK-Methode von $502\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $702\text{ }^{\circ}\text{C}$. Feste Proben wurden mit der Coulometrischen Titration untersucht, wobei sich der zugehörige Zusammensetzungsbereich von $x_{\text{Li}} = 0,47$ bis $x_{\text{Li}} = 0,83$ und der Temperaturbereich von $382\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $588\text{ }^{\circ}\text{C}$ erstreckten. Neben partiellen Gibbs-Energien und der Berechnung des binären Phasendiagramms wird hier zum ersten Mal die Existenz einer weiteren intermetallischen Phase im Lithium-Zinn-System vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um die Verbindung Li_8Sn_3 . Gasior selbst gibt an, dass die Phasendiagramm-Berechnungen nur im Bereich $x_{\text{Li}} < 0,78$ verlässlich sind. Des Weiteren ziehen Li et al. [81] in Zweifel, ob bei den elektrochemischen Untersuchungen zu jeder Zeit Gleichgewichtsbedingungen herrschten. In einer weiteren Publikation führten Gasior und Moser [78] EMK-Messungen an insgesamt 35 verschiedenen, schmelzflüssigen Proben zwischen $x_{\text{Li}} = 0,025$ und $x_{\text{Li}} = 0,954$ durch. Die Temperaturen variierten hierbei zwischen $504\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $702\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ebenfalls wird ein Vergleich verschiedener thermodynamischer Daten aus der Literatur angestellt. Dabei zeigt sich, dass die Übereinstimmung bei der Gibbs-Energie höher ist, als es bei der Enthalpie und Entropie der Fall ist. Wobei hier zusätzlich unterschiedliche Temperaturbereiche und Extrapolationen eine Rolle spielen können.

Neben den elektrochemischen Experimenten existieren auch Studien, die sich mit der Verdampfung von Lithium-Zinn-Legierungen befassen. Baradel et al. [82] nutzen die Knudsen-Effusion zur Bestimmung von Dampfdrücken und Gibbs-Energien zwischen $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durch Anwendung einer Transpirations- und einer Siedpunkttechnik erhielten Fischer und Johnson [83] Dampfdrücke und Aktivitäten für geschmolzene Lithium-Zinn Proben bei $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zusammensetzungsbereich von $x_{\text{Li}} = 0,1$ bis $x_{\text{Li}} = 0,9$. Die gewonnenen Werte der Lithiumaktivität variieren zwischen $a_{\text{Li}} = 1,09 \cdot 10^{-3}$ und $0,793$. Anderl et al. ermittelten mit der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS)-Methode die Verdampfungseigenschaften und die Aktivität von $x_{\text{Li}} = 0,25$ Legierungen zwischen $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $927\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ihre Ergebnisse weisen eine begrenzte Vergleichbarkeit mit anderen Literaturdaten auf, da ihre gewonnenen Werte ($a_{\text{Li}}(T)$) bei niedrigeren Temperaturen verlaufen. Ebenfalls mit einer KEMS untersuchten Henriques et al. [84] fünf flüssige Li-Sn Verbindungen zwischen $x_{\text{Li}} = 0,1$ und $x_{\text{Li}} = 0,5$. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von $303\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $767\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Aus den Experimenten wurden sowohl die thermodynamischen Aktivitäten beider Komponenten als auch Exzessgrößen gewonnen. Wieder mit der KEMS haben Henriques et al. [85] thermodynamische Aktivitäten, Mischungsenthalpien und -entropien sowie Gibbs-Energien und Sublimationsenthalpien von fünf flüssigen und drei festen Proben bestimmt. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 375 °C bis 741 °C abgedeckt. Die Variation der Zusammensetzung erstreckte sich für die flüssigen Proben von $x_{\text{Li}} = 0,1$ bis $x_{\text{Li}} = 0,5$, die der festen betragen $x_{\text{Li}} = 0,71$, $x_{\text{Li}} = 0,76$ und $x_{\text{Li}} = 0,81$.

Kubaschewski und Seith [86] bestimmten Bildungswärmen im Lithium-Zinn-System. Durch ihre Messungen fanden sie ein Extremum von $\Delta_f H = 40,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei der Li_7Sn_2 -Phase. Im Konzentrationsbereich zwischen Li_7Sn_2 und LiSn verwendeten Bailey et al. [87] DTA und metallographische Methoden zur Analyse der Gleichgewichtsbedingung der $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ -Phase. Dabei konnten sie zeigen, dass die angenommene, peritektische Reaktion von Li_5Sn_2 eigentlich der peritektischen Zersetzung von $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ entspricht und die ursprüngliche Reaktion (des Li_5Sn_2) 18 K niedriger verläuft. Dadd et al. [88] untersuchten die Löslichkeit von Zinn in flüssigem Lithium mit Widerstandsmessungen zwischen 306 °C und 472 °C, wobei die Löslichkeit von $x_{\text{Sn}} = 0,001$ auf $x_{\text{Sn}} \leq 0,0129$ mit der Temperatur zunimmt. Aus einer Extrapolation der Löslichkeitsgleichungen bestimmten sie eine eutektische Zusammensetzung von $x_{\text{Sn}} = 0,00004$. Sommer et al. [89] nutzten die Lösungskalorimetrie bei 527 °C zur Messung von Lösungs- und Bildungsenthalpien. Im Vergleich zu anderen Literaturdaten verlaufen die ermittelten Bildungsenthalpien bei größeren Werten. So bestimmten sie die Bildungsenthalpie der Li_7Sn_2 -Phase beispielsweise zu $-30,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Singh und Sommer [90] entwickelten ein thermodynamisches Modell, mit dessen Hilfe sie Mischungs-Gibbs-Energien, Mischungsenthalpien sowie Wärmekapazitäten als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung berechnen können. Außerdem bestimmten sie mittels Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie die spezifische Wärmekapazität der Li_7Sn_2 -Phase zwischen 711 °C und 911 °C. Im flüssigen Zustand erhielten sie $c_p = (34 \pm 2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und im festen $c_p = (33 \pm 2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zeigen eine ausgeprägte Ordnungstendenz in der Schmelze mit einem Maximum um Li_3Sn . Fürtauer et al. [91] nutzten ebenfalls die Einwurfkalorimetrie zur Ermittlung von integralen und partiellen Mischungsenthalpien bei 500 °C und 800 °C. Aus ihren Messungen resultieren Minimalwerte von -37 kJ mol^{-1} bei $x_{\text{Sn}} = 0,2$ und 800 °C sowie -33 kJ mol^{-1} bei $x_{\text{Sn}} = 0,33$ und 500 °C, wobei die Temperaturabhängigkeit nur schwach ausgeprägt ist. Reichmann et al. [92] nutzten

DSC-Methoden in Kombination mit Galvanostatischer Zyklierung mit Potenzialbegrenzung (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, GCPL) an Knopfzellen und XRD-Untersuchungen, um die Löslichkeit von Lithium in der $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ -Phase zu analysieren. Neben des Löslichkeitsbereiches fanden sie Hinweise auf eine eutektische Reaktion im lithiumreichen Teil des Systems: $\text{liq.} \rightarrow \text{Li} + \text{Li}_{17}\text{Sn}_4$. Taubert [93] untersuchte die Wärmekapazitäten sowie die Standardentropien von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 . Des Weiteren wurden auf Basis von Wasserstoffsorptionsmessungen die Bildungsgrößen der Verbindungen bestimmt.

Gladyshevsky et al. [94] untersuchten die Struktur verschiedener Lithiumverbindungen und fanden dabei $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Hansen und Chang [95] untersuchten röntgenographisch Li-Sn-Verbindungen und publizierten die Struktur der Li_2Sn_5 -Phase. Müller und Schäfer [96] bestätigten 1973 die Struktur der LiSn-Phase und Müller [97] ein Jahr später die der Li_7Sn_3 -Phase mittels Röntgenstrukturanalysen. Darauf folgend konnten Frank et al. in drei Arbeiten [98–100] die Strukturen von Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_2 nachweisen. Alblas et al. [101] konnten mittels Neutronendiffraktometrie zeigen, dass in flüssigen Li-Sn-Verbindungen eine ausgeprägte Nahordnung besteht. Diese ist im Bereich von Li_4Sn am stärksten und wird wahrscheinlich von einem Ladungsaustausch zwischen Lithium und Zinn getrieben. Durch elektrochemische Messungen, XRD-Analysen sowie ab-initio-Berechnungen konnten Courtney et al. [102] ein Spannungsprofil für Li-Sn-Elektroden ermitteln. Basierend darauf erkannten sie, dass bei Raumtemperaturanwendungen die Gleichgewichtsstrukturen für $x > 2,5$ in Li_xSn nicht mehr ausgebildet werden. Neuere Untersuchungen, durchgeführt von Goward et al. [103] mittels XRD und von Lupu et al. [27] anhand von Neutronen-Pulver-Diffraktometrie und XRD, zeigen, dass die $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ -Phase tatsächlich der Stöchiometrie $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ entspricht. Weitere Strukturuntersuchungen, die sich allerdings auf die elektronische Struktur und die Bindungseigenschaften während des Lithium-Einbaus beziehen, wurden von Chou et al. [104] mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Mit ab-initio und *species swapping* Methoden führten Mayo und Morris [105] Strukturuntersuchungen im Li-Sn- und im Li-Sb-System durch. Hierbei fanden sie mehrere neue stabile und metastabile Phasen in beiden Systemen. Darunter ist auch die Li_8Sn_3 -Phase, welche als stabile Struktur auftritt. Des Weiteren geben sie zum ersten Mal eine Kristallstruktur für diese Phase an: $R\bar{3}m$.

Eine Reihe von thermodynamischen Assessments existiert für das Lithium-Zinn-System. So haben Yin et al. [106] eine Optimierung des Phasendiagramms und der ther-

mododynamischen Eigenschaften durchgeführt. Allerdings konnten sie einige Daten, wie beispielsweise die Zinn-Aktivität nur unzureichend abbilden. Du et al. [107] führten eine Optimierung mit der Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD)-Methode durch, wobei sie die von Gasior [80] entdeckte Li_8Sn_3 -Phase berücksichtigten. Daneben ersetzten sie die eutektische Reaktion bei $752\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{liq.} \rightarrow \text{Li}_{22}\text{Sn}_5 + \text{Li}_7\text{Sn}_2$ durch die peritektische Reaktion $\text{liq.} + \text{Li}_7\text{Sn}_2 \rightarrow \text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Wang et al. [108] führten eine Reoptimierung des Lithium-Zinn-Systems, basierend auf ab-initio Berechnungen und der CALPHAD-Methode durch. Daraus konnten sie sowohl die Bildungsenthalpien verschiedener Phasen als auch thermodynamische Modellparameter ableiten. Bencze et al. [109] modellierten, aufbauend auf den KEMS-Messungen aus [84], thermodynamische Eigenschaften flüssiger Li-Sn-Verbindungen. Verschiedene Assoziatzusammensetzungen wurden modelliert, wobei, je nach den zu Grunde liegenden Daten, zwischen fünf und sieben Assoziat angesezt wurden, um die Messdaten abbilden zu können. Mit CALPHAD und zusätzlichen experimentellen Untersuchungen bearbeiteten Li et al. [81] ebenfalls das binäre System. Sie setzten DTA und Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie zur Untersuchung invarianter Reaktionen sowie der Bestimmung von Bildungsenthalpien ein. Aufgrund fehlender experimenteller Nachweise, besonders der Kristallstruktur, berücksichtigten sie die Li_8Sn_3 -Phase in ihrem Assessment nicht. Durch spezielle DTA-Messungen konnten sie fragliche invariante Reaktionen aufklären. Es wird nachgewiesen, dass die Annahme einer eutektischen Reaktion $\text{liq.} \rightarrow \text{Li}_{17}\text{Sn}_4 + \text{Li}_7\text{Sn}_2$ anstelle einer peritektischen Reaktion korrekt ist. Des Weiteren wird statt der eutektischen Reaktion $\text{liq.} \rightarrow \text{Li} + \text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ eine degenerierte Reaktion vorgeschlagen, da die Daten, aufgrund des sehr engen Zusammensetzungsbereichs, nicht aussagekräftig sind.

Hansen und Anderko [110], Hultgren et al. [111], Smith und Moser [112], Borgstedt und Guminski [113], Sangster und Bale [114] sowie Lippmann et al. [115] publizierten im Verlauf der letzten 60 Jahre zunehmend aktualisierte Übersichtsartikel des Lithium-Zinn-Systems. Dabei werden neben den thermodynamischen Daten von festen und flüssigen Phasen auch verfeinerte Phasendiagramme angegeben.

Das Interesse an Lithium-Zinn-Verbindungen als Anodenwerkstoff für Lithium-Ionen-Batterien ist eine der Haupttriebkräfte für die Untersuchungen des Systems. Dabei ist das System sowohl für Hochtemperatur- als auch Raumtemperaturzellen interessant. Lithium-Legierungen weisen eine deutlich höhere Speicherfähigkeit auf als herkömmliche Graphitelektroden. Des Weiteren sind sie metallischem Lithium überlegen, da sie

nicht zur Ausbildung von Dendriten neigen, wodurch die Sicherheit der Zellen erhöht wird. Winter und Besenhard [7] geben einen Überblick verschiedener Lithium-Systeme für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien.

Abbildung 5.1 zeigt das Lithium-Zinn Phasendiagramm nach Li et al. [81]. Die Li_8Sn_3 -Phase ist in dieser Darstellung nicht integriert.

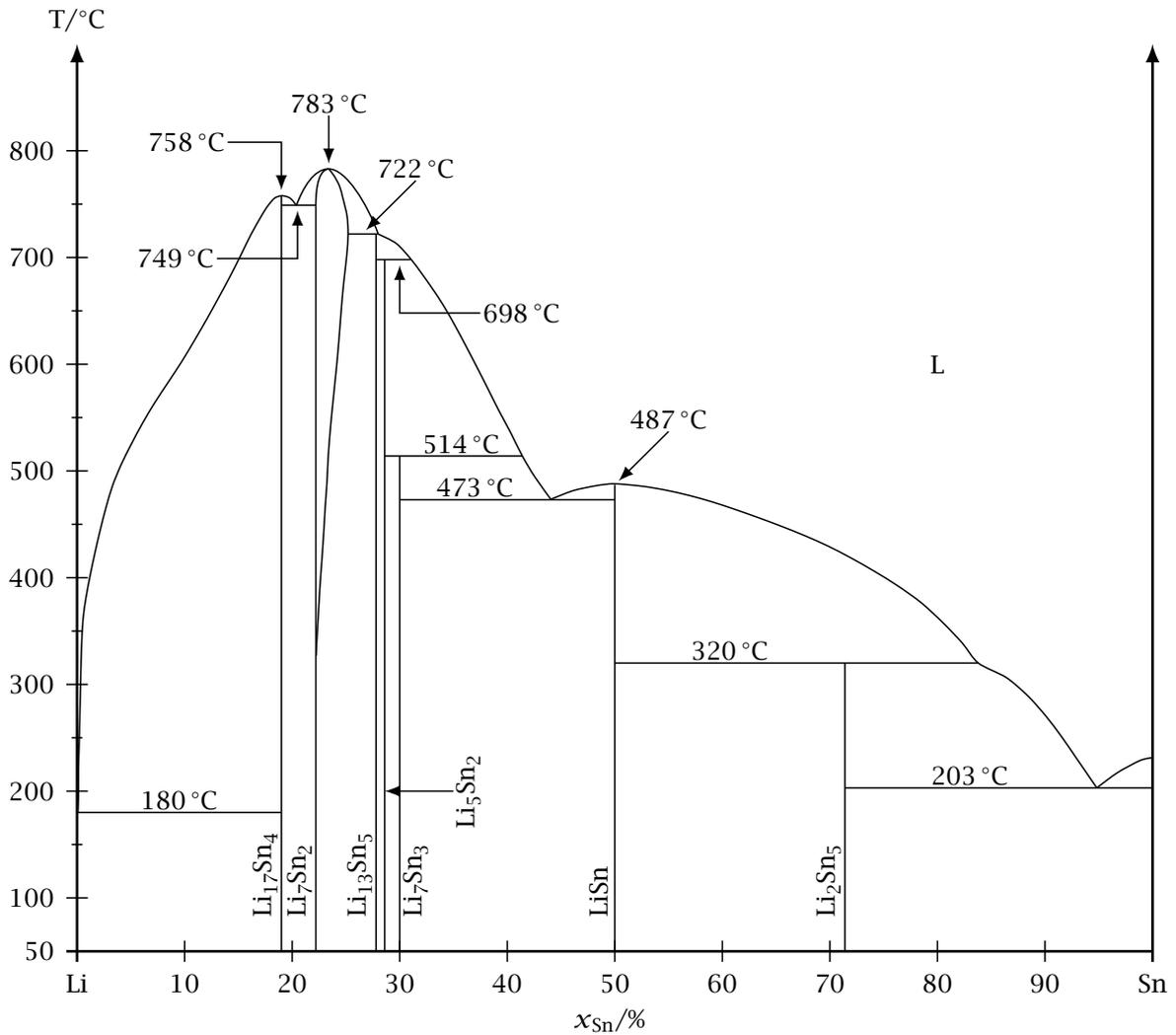


Abbildung 5.1: Lithium-Zinn Phasendiagramm nach [81].

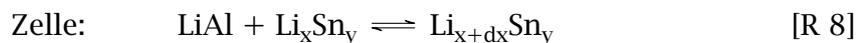
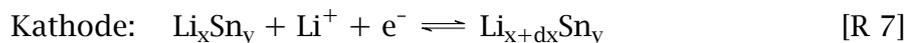
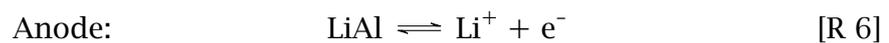
5.2.2 Li₈Sn₃-Phase

Da bisher keine systematische Untersuchung der Li₈Sn₃-Phase existiert, wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit elektrochemische Untersuchungen des Phasengebietes durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Zelle entsprechend [Z 4] verwendet.



Als Anode kam eine LiAl-Legierung mit einer Ausgangszusammensetzung $x_{\text{Li}} = 0,4$ und $x_{\text{Al}} = 0,6$ zum Einsatz. Diese zeichnet sich durch ein ausgedehntes Zweiphasengebiet aus, wodurch sowohl bei der Lithiierung als auch bei der Delithiierung eine Phasenänderung verhindert wird.

Die Kathode bestand aus einer kreisrund ausgestanzten Zinnfolie (0,25 mm, 99,99%, MaTeCK, Jülich, Deutschland) mit einem Durchmesser von etwa 12 mm. In diese Scheibe wurde mittig ein kleines Loch geschnitten, durch das der Anschlussdraht aus Molybdän ($d = 0,25$ mm, 99,95 %, MaTeCK, Jülich, Deutschland) hindurchgezogen wurde. Zusätzlich wurde eine Referenzelektrode (ebenfalls aus LiAl) eingesetzt, die zur eigentlichen Spannungsmessung diente. Als Elektrolyt kam die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene eutektische Mischung aus LiCl und KCl zum Einsatz. Während der Lithiierung des Zinns läuft an der Anode (Gegenelektrode) Reaktion [R 6] und an der Kathode (Arbeitselektrode) Reaktion [R 7] ab. Diese beiden Halbzellen-Reaktionen werden in Reaktion [R 8] zur Zellreaktion kombiniert.



Die während der Messung erfasste Zellspannung entspricht Gleichung (5.1).

$$\Delta E = E_{\text{LiSn}} - E_{\text{LiAl}} \quad (5.1)$$

Um die Vergleichbarkeit zu anderen Zellreaktionen herzustellen und um die Lithium-Aktivität in der Kathode (LiSn) berechnen zu können, muss diese Spannung auf reines Lithium bezogen werden. Nur so korreliert die thermodynamische Aktivität des Lithiums

im Zinn mit der gemessenen Zellspannung, da sonstige Einflüsse aus der Gleichung herausfallen. Das temperaturabhängige Potenzial der verwendeten zweiphasigen LiAl-Legierung gegen reines Lithium ist in Gleichung (5.2) angegeben, wobei die Temperatur in Kelvin eingesetzt wird [40].

$$\Delta E_{\text{vs. Li}} = E_{\text{LiAl}} - E_{\text{Li}} = 451 \text{ mV} - 0,22 \text{ mV} \cdot \frac{T}{\text{K}} \quad (5.2)$$

Kombiniert man nun die Gleichungen (5.1) und (5.2), so ergibt sich nach Gleichung (5.3) die gesuchte Spannung gegen elementares Lithium.

$$\Delta E_{\text{korr}} = \Delta E + \Delta E_{\text{vs. Li}} = E_{\text{LiSn}} - E_{\text{Li}} \quad (5.3)$$

In Kombination mit der Nernst-Gleichung (3.11) lässt sich die Aktivität des Lithiums in der LiSn-Verbindung aus der korrigierten Zellspannung mittels Gleichung (5.4) berechnen, da die Aktivität der Anode gleich eins ist (elementares Lithium).

$$\Delta E_{\text{korr}} = -\frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Li(Sn)}} \quad (5.4)$$

Da die Messungen mit reinem Zinn als Kathodenmaterial starteten und das erwartete Phasengebiet bei einer Zusammensetzung von ca. $\text{Li}_{2,666}\text{Sn}$ ($\hat{=}$ Li_8Sn_3) liegt, wurde zunächst mittels Galvanostatisch intermittierender Titrationsmethode (Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT) in den entsprechenden Konzentrationsbereich titriert. Während der gesamten Messung wurde die Temperatur auf konstant 406°C geregelt. Abbildung 5.2 zeigt die OCV Werte im Vergleich zu einer CT-Kurve aus der Literatur.

Es ist zu erkennen, dass die Stufen der, mit der eingewogenen Zinnmasse berechneten, grünen Kurve bei kleineren Zusammensetzungen liegen. Das bedeutet: Die ermittelten Phasenflanken, bzw. deren Zusammensetzungen, unterliegen einem systematischen Fehler, dem verschiedene Ursachen zu Grunde liegen können. Zunächst besteht die Möglichkeit, dass der Coulomb-Wirkungsgrad nicht nahe genug bei 100% liegt, die gemessene Ladung also nicht der tatsächlich ausgetauschten entspricht. Des Weiteren kann der Verlust von Aktivmaterial durch die starke Volumenänderung beim Phasenübergang in diesem System ein Grund für den Versatz sein. Um die Ursache dieser

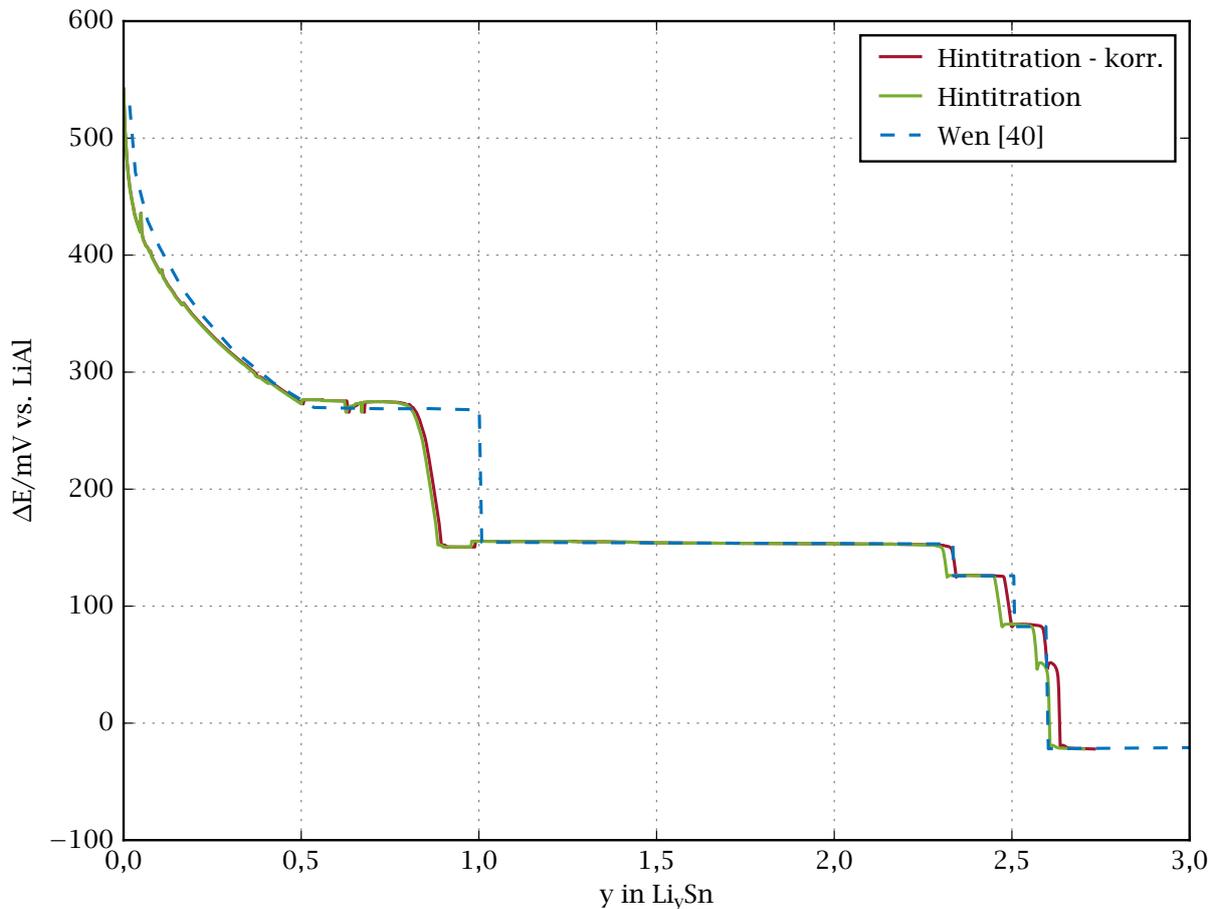


Abbildung 5.2: Hintitration zum Li_8Sn_3 -Phasengebiet.

Verschiebung ermitteln zu können, muss zunächst aufgeklärt werden, was die beobachtete Verschiebungsrichtung für die mögliche, wahre Kathodenzusammensetzung bedeutet.

Prinzipiell kann entweder zu viel oder zu wenig Lithium, im Vergleich zur Messung, in der Kathode vorhanden sein. Zusätzlich kann die Elektrode zerbrechen und den Kontakt zu den Teilstücken verlieren, was ebenfalls zu einer Veränderung der Zusammensetzung führen kann. Abbildung 5.3 soll den Einfluss der Kathodenzusammensetzung auf die Verschiebungsrichtung veranschaulichen. In beiden Teilbildern repräsentiert die graue Linie den fehlerfreien Idealverlauf. Für die Beurteilung ist außerdem von Bedeutung, dass die real vorliegende Zusammensetzung der Kathode die Zellspannung (bei konstantem p und T) festlegt, unabhängig davon, was bei der Messung erfasst wird. Das linke Teilbild

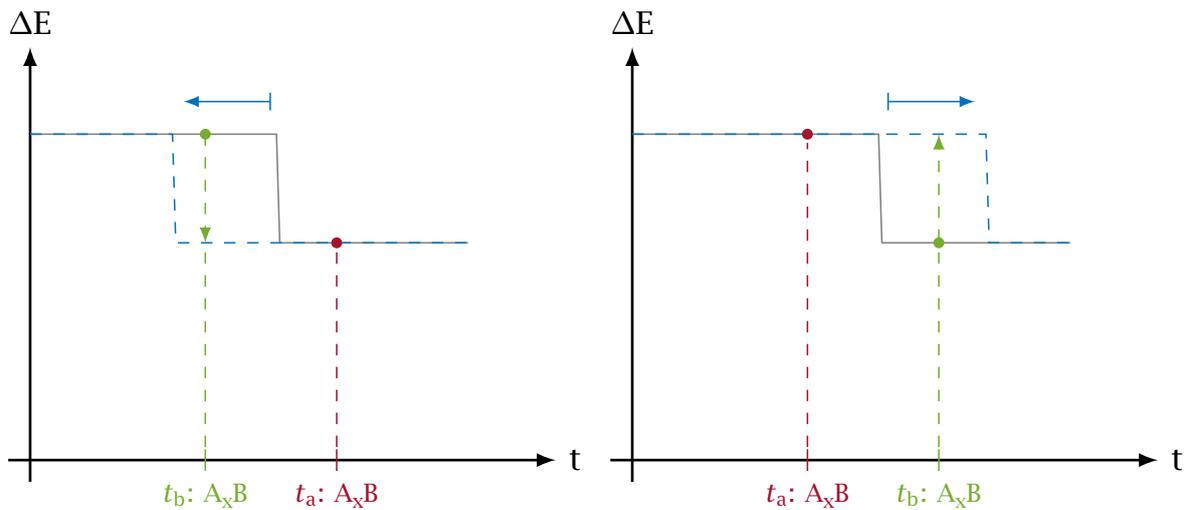


Abbildung 5.3: Verschiebung der CT-Kurven. Links: Lithium-Überschuss im Vergleich zur Messung. Rechts: Lithium-Mangel im Vergleich zur Messung.

zeigt den Fall, bei dem mehr Lithium als die Messung zeigt, zur Kathode gewandert ist. Dabei repräsentiert t_b die gemessene, ausgetauschte Ladung. Wie zu erkennen ist, liegt die Zellspannung bei dieser Zusammensetzung noch auf dem höheren Plateau der realen Kurve (grau). Dagegen zeigt die Messung eine Spannung, welche bereits auf dem unteren Niveau liegt. Es ist zu erkennen, dass dieses Spannungslevel jedoch erst erreicht wird, wenn die Lithiumkonzentration in der Kathode deutlich größer ist (z. B. t_a). Somit verschiebt eine zusätzliche Menge an Aktivmaterial die CT-Kurve nach links, hin zu kleineren Konzentrationen. Bei einem Mangel an Lithium, wie er beispielsweise durch Nebenreaktionen auftreten kann, verhält es sich umgekehrt: Die CT-Kurve wird nach rechts, hin zu größeren Konzentrationen verschoben.

Es besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, dass die Zinnmasse einem Fehler unterliegt. Dies kann entweder durch Wägefehler (zu viel oder zu wenig) oder durch einen Verlust von Zinnpartikeln hervorgerufen werden. Bricht ein Stück der Elektrode mit einer homogenen Zusammensetzung ab, wird zwar die aktuelle Zusammensetzung nicht verfälscht, die Zinnmasse, auf die alle folgenden Zusammensetzungen bezogen werden, verringert sich jedoch.

Basierend auf den Beobachtungen ist die aktuell wahrscheinlichste Ursache ein zusätzlicher Migrationsweg für Lithium zur LiSn-Kathode. Nach der Demontage konnten

keine sichtbaren Partikel gefunden werden, die den Kontakt zur Elektrode verloren hatten. Vielmehr verklumpte das Elektrodenmaterial in Form einer Kugel am Leitungsdraht (vgl. Abbildung 4.5). Des Weiteren nimmt die Abweichung mit fortschreitendem Verlauf der Messung zu, was ebenfalls für einen kontinuierlichen Prozess spricht.

Der Elektrolyt (LiCl/KCl) kann in Abhängigkeit von der Temperatur einen Stoffmengenanteil von bis zu $(0,65 \pm 0,03)\%$ Lithium lösen [116]. Dies tritt bevorzugt in Anwesenheit von Legierungen mit hoher Lithium-Aktivität auf [48]. Der erste mögliche Pfad für Lithium ist demnach die Diffusion durch den Elektrolyten und eine anschließende chemische Reaktion an der Kathode [117]. Als zweiter Weg ist eine partielle Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten denkbar. In diesem Fall fließt ein zusätzlicher Strom im Elektrolyten, welcher zu einer Entladung der Zelle und daher zu einem, von der Messung unerkannten, Stofftransport führt [48]. Mit Hilfe einer Gleichstrom-Polarisations-Methode [118] lässt sich die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung bestimmen [48, 119, 120]. Basierend auf diesen Untersuchungen kann der Selbstentladestrom in Systemen, bei denen die Aktivität der Anode deutlich größer als an der Kathode ist, mit Gleichung (5.5) abgeschätzt werden [120].

$$i_e = \frac{RT}{Fl} \sigma'_e \quad (5.5)$$

Die in der Literatur angegebenen Werte der elektronischen Leitfähigkeit in LiCl/KCl sind un schlüssig, weshalb sie hier nicht zur Abschätzung der Selbstentladung verwendet wurden. Außerdem geht die Geometrie der Zelle in die Auswertung mit ein. Aus diesen Gründen ist es zunächst ratsam, eigene Messungen zur elektronischen Leitfähigkeit durchzuführen. Anhand dieser Ergebnisse kann dann beurteilt werden, ob und in welcher Größenordnung die Selbstentladung tatsächlich die Ursache für den oben erläuterten Versatz der CT-Kurven ist.

Neben der Selbstentladung beeinflusst die Elektronenleitfähigkeit auch die OCV der Zelle und damit die Genauigkeit, mit der die Ermittlung thermodynamischer Daten gelingt. Die Zellspannung kann um den Einfluss der Leitfähigkeit erweitert werden, wie in Gleichung (5.6) mit Li als aktiver Spezies dargestellt ist [48].

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Li}}^{\text{An}}}{a_{\text{Li}}^{\text{Kat}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{t_{\text{Li}}^{\text{An}}}{t_{\text{Li}}^{\text{Kat}}} \quad (5.6)$$

Wobei t die Transferzahl gemäß Gleichung (5.7) bezeichnet.

$$t_{\text{Ion}} = \frac{\sigma_{\text{Ion}}}{\sigma_{\text{Ion}} + \sigma_e} \quad (5.7)$$

Der Einfluss des zweiten Terms in Gleichung (5.6) ist nach Heus und Egan [120] bei Temperaturen unterhalb von 700 °C, nach Reynolds et al. [48] hingegen unterhalb von 460 °C vernachlässigbar.

Da hier keine experimentelle Untersuchung der geschilderten Effekte durchgeführt werden konnte, wurde ein alternativer Ansatz zur Korrektur der Kurvenverschiebung gewählt: Sind in einem Materialsystem bereits Phasengrenzen vorhanden, welche durch andere Experimente und Berechnungen als gesichert angesehen werden können, besteht die Möglichkeit, die Abweichung rechnerisch zu korrigieren. Dabei können die gemessenen Phasengrenzen an bekannten ausgerichtet werden. Je mehr bekannte Punkte verfügbar sind, desto besser lässt sich die Qualität der Korrektur beurteilen. Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss solch kontinuierlicher Prozesse zu begrenzen, besteht darin, mit Proben einer höheren Konzentration an Aktivmaterial zu starten. Hierdurch wird die notwendige Zeit bis zum Erreichen der Zielkonzentration verkürzt. Aus mehreren solcher Teilmessungen lässt sich sukzessive eine komplette CT-Kurve zusammensetzen.

War die Zielzusammensetzung erreicht, wurde mehrfach um das Zweiphasengebiet herum zyklert. Dabei wurden jeweils 4,2 mA h Ladung ausgetauscht. Abbildung 5.4 zeigt die einzelnen Zyklen. Da prinzipiell nur die Gleichgewichtsspannungen von Interesse sind, gibt es zwei Kriterien, nach denen das Erreichen des Gleichgewichts beurteilt wird. Das erste Kriterium ist eine maximale Relaxationszeit von fünf Stunden und das zweite die Änderungsrate der Leerlaufspannung mit der Zeit. Letzteres bedeutet, dass der Gleichgewichtszustand angenommen wird, sobald $\frac{d\Delta E}{dt} < 0,1 \text{ mV h}^{-1}$ erreicht ist. Aufgrund dieser Bedingungen variieren die Relaxationszeiten zwischen etwa zehn Minuten und fünf Stunden.

Während des dritten Zyklus (ab ca. 225 h) tritt eine Unregelmäßigkeit im Spannungsverlauf auf: Die Zellspannung fällt um ungefähr 15 mV und die Relaxation schöpft die maximale Zeitspanne von fünf Stunden aus. Diese Anomalie besteht bis zum vierten Zyklus (bis ca. 480 h), danach kehrt das System zu seinem ursprünglichen Zyklieverhalten zurück. Die Ursachen dafür sind aktuell unbekannt, zumal es sich um einen reversiblen

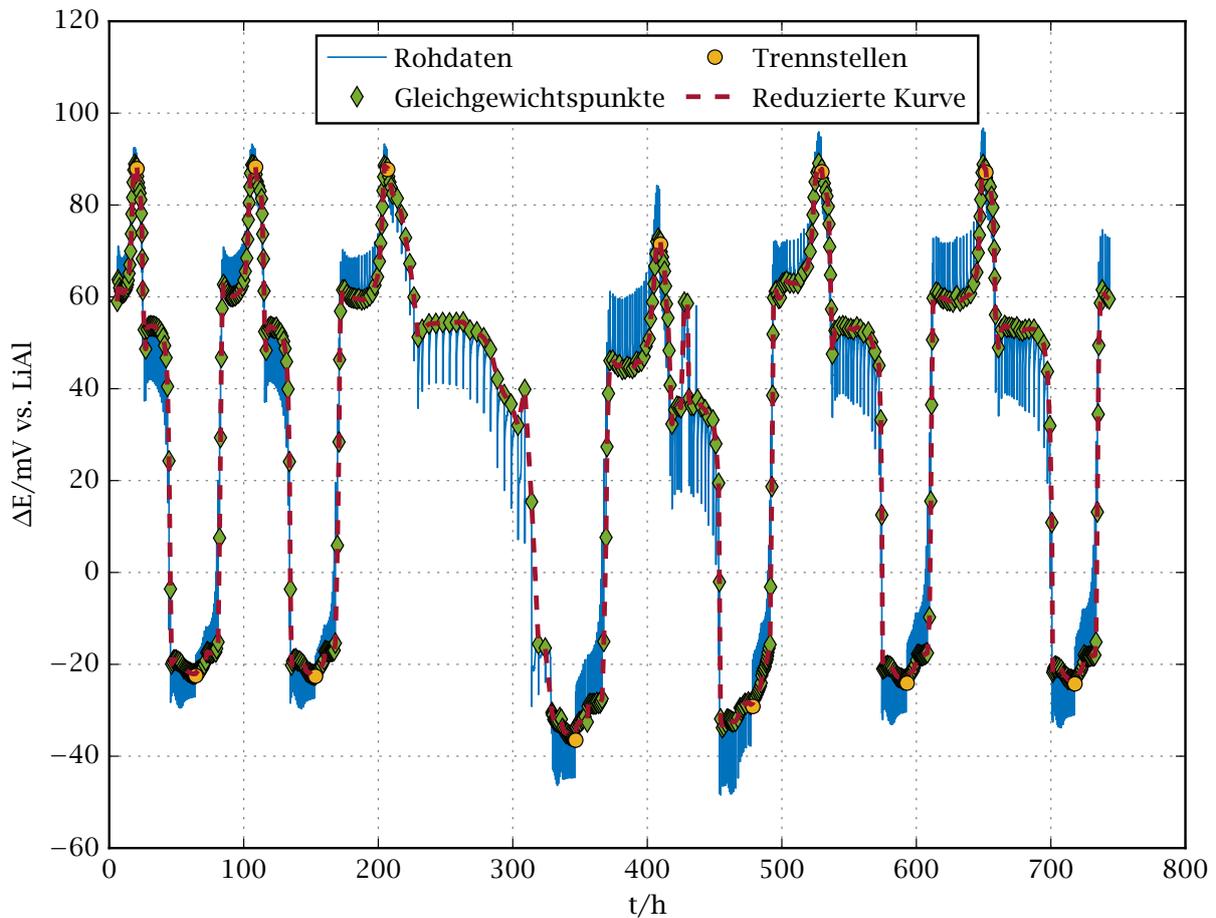


Abbildung 5.4: Zyklisierung um das $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5\text{-Li}_8\text{Sn}_3$ Zweiphasengebiet.

Prozess handelt. Möglich wären Nebenreaktionen, welche die Spannungsmessung verfälschen, die eigentliche Zellreaktion aber nicht stören. Auch temporäre Unterschiede in der Konzentration oder der Temperatur erscheinen im Bereich des Möglichen. Da die übrigen Zyklen keine Abweichungen aufweisen, wurden die betroffenen Teilschritte bei der Auswertung verworfen.

Um die nötigen Informationen aus der zusammenhängenden Messung zu extrahieren, wurde diese in einzelne Halbzyklen getrennt. Abbildung 5.5 zeigt einige der GITT-Schritte mit den verwendeten Spannungswerten und die daraus resultierende, reduzierte Kurve. Zusätzlich ist erkennbar, dass das Signalrauschen sehr gering ist, was eine gute Kontaktierung sowie Abschirmung erkennen lässt. Nach der Extraktion der Werte wurden die einzelnen Halbzyklen mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes in den

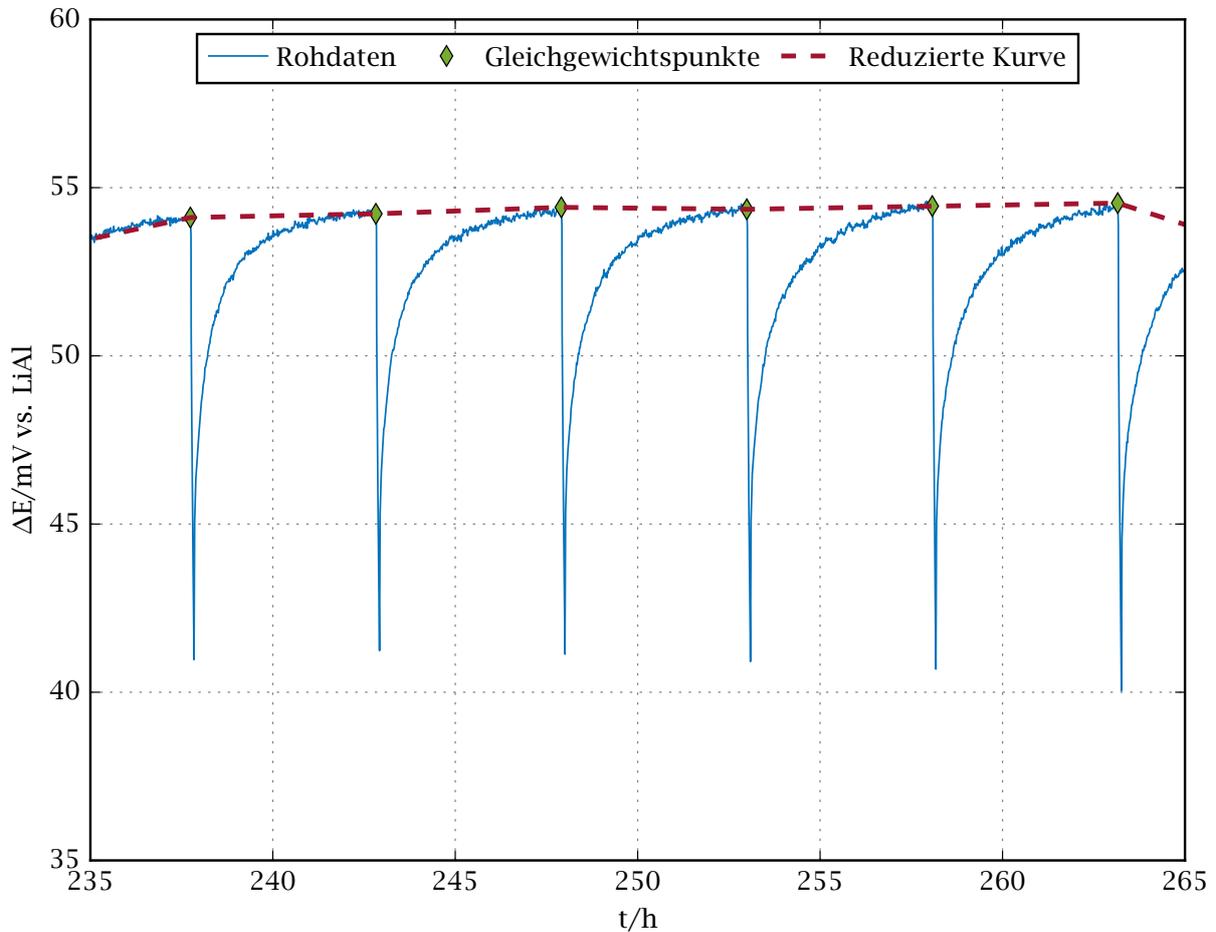


Abbildung 5.5: Vergrößerung der GITT-Schritte.

entsprechenden Zusammensetzungsbereich (Li_xSn) umgerechnet. In Abbildung 5.6 sind die Gleichgewichtsspannungen der Halbzyklen als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sie selbstkonsistent und in weitgehender Übereinstimmung mit der CT-Kurve von Wen und Huggins [40] sind. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass deren Messungen bei 415°C erfolgten. Weiterhin ist zwischen $\gamma = 2,6$ und $\gamma = 2,635$ ein, im Vergleich zur gestrichelten Literaturkurve, zusätzliches und reversibel auftretendes Plateau sichtbar, welches für eine weitere Phase spricht. Die in Abbildung 5.6 dargestellten Kurven weisen mehrere Merkmale auf, die im Folgenden diskutiert werden. Zunächst fallen bei den Übergängen der Flanken (Einphasengebiete) zu den Plateaus (Zweiphasengebiete) Peaks auf. Diese können mit

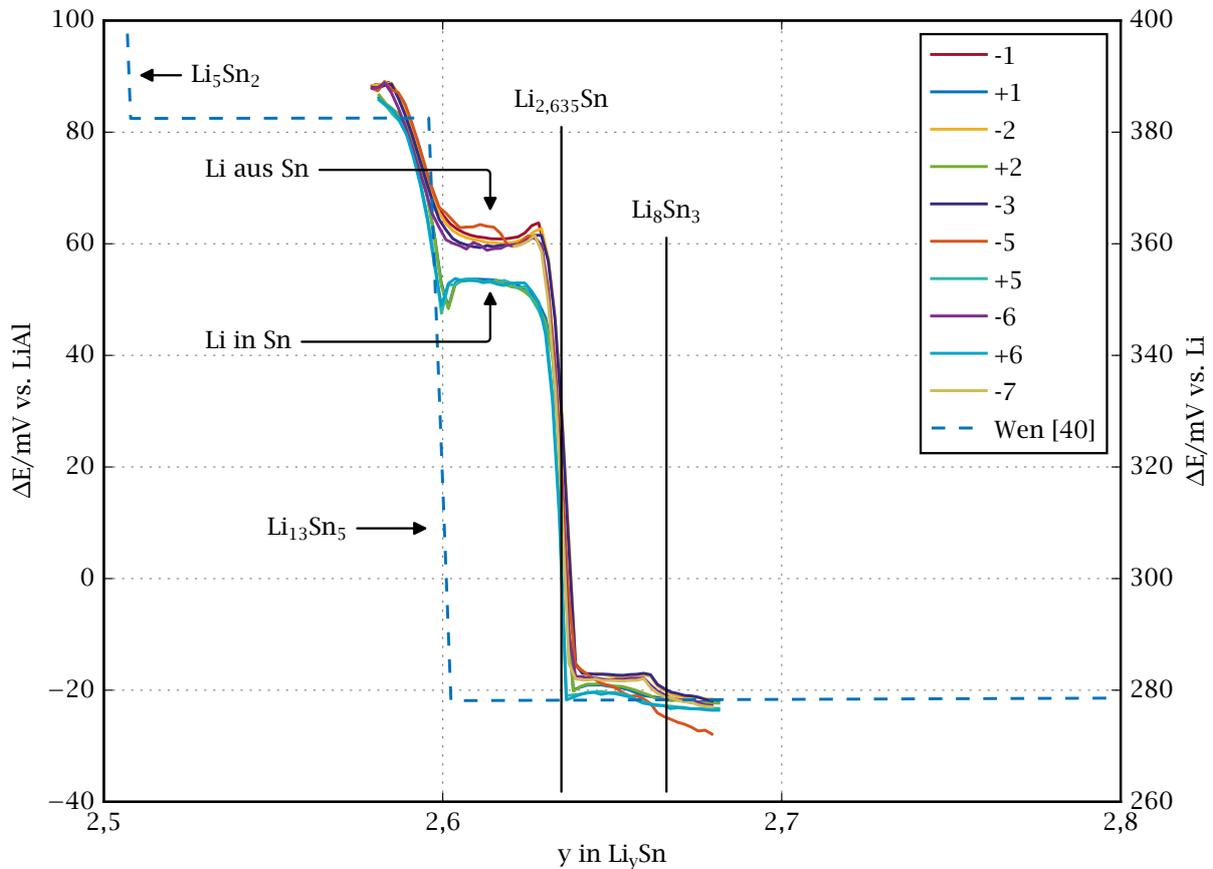


Abbildung 5.6: Zellpotential über Zusammensetzung der einzelnen Zyklierschritte: (+) Li in Sn und (-) Li aus Sn.

einer energetischen Barriere bei der Keimbildung der zweiten Phase erklärt werden [22, 28].

Die Zusammensetzung der Li_8Sn_3 -Phase entspricht $y = 2,6$, wohingegen die Phasengrenze bei den hier durchgeführten Messungen bei ungefähr $y = 2,635$ liegt. Eine Selbstentladung, wie sie oben beschrieben ist, kann an dieser Stelle als Ursache für den Versatz ausgeschlossen werden. Zum einen, da die Zellspannung um null herum variiert und daher die Triebkraft klein ist und zum anderen, weil eine Selbstentladung, die von ihrem Betrag den Versatz zur Nennstöchiometrie der Li_8Sn_3 -Phase erklären kann, die einzelnen Kurven deutlich weiter auseinanderschieben würde. Bei den hier gezeigten Daten wurde nur die initiale Hintitration korrigiert (vgl. Abbildung 5.2). Aus einer genauen Betrachtung der Daten kann geschlossen werden, dass der verbleibende

Einfluss der Selbstentladung im Bereich der Kurvenstreuung zu finden ist. Aktuell ist die Ursache für die abweichende Zusammensetzung unklar und bedarf weiterer Untersuchungen, besonders durch Strukturanalysen. Zerlegt man das in [80] gegebene Diagramm, erkennt man, dass der Phasensprung der als Li_8Sn_3 bezeichneten Phase dort ebenso bei einer kleineren Zusammensetzung erfolgt. Dabei entspricht die Abweichung zur Nennstöchiometrie in etwa der Breite des Zweiphasengebietes zwischen $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_8Sn_3 . Diese Eigenschaft weisen die Kurven der vorliegenden Arbeit ebenfalls auf.

Eine weitere Eigenschaft ist die Hysterese zwischen den Lithiierungs- und den Delithiierungsschritten. Dabei verlaufen die Titrationsen, bei denen Lithium aus der Zinn-Elektrode extrahiert wird (in Abbildung 5.6 mit „-“ bezeichnet), bei ungefähr 7 mV höher liegenden Leerlaufspannungen. Im Gegensatz hierzu berichten Wen und Huggins [40] von konsistenten Werten in beide Richtungen. Da die Streuung der Literaturwerte in einer ähnlichen Größenordnung wie die Hysterese liegt, lässt sich aktuell nicht feststellen, ob die Abweichung symmetrisch um einen Gleichgewichtswert verläuft. Allerdings deutet die Art und Weise, wie sich die Hysterese mit steigender Dauer der Stromimpulse (Δt , vgl. Abbildung 4.9) verhält, auf eine Verschiebung zur Delithiierung hin. Durch sukzessives Erhöhen der Zeitspanne konnte die Hysterese, im Falle der Delithiierung, sowohl schrittweise auf- als auch abgebaut werden. Dabei lief sie mit zunehmender Stromflussdauer gegen einen Maximalwert. Dazu konträr verhielten sich die Lithiierungsschritte, bei denen keine schrittweise Veränderung der Leerlaufspannung festgestellt wurde.

Für das Auftreten einer solchen Hysterese existieren unterschiedliche Erklärungsansätze. Neben einer ungleichmäßigen räumlichen Verteilung der Phasenzusammensetzung [121] kann auch das Auftreten von multiplen Gleichgewichtszuständen in Vielpartikelsystemen zu einem Unterschied der Spannungsverläufe führen [122]. Zusätzlich werden sowohl unterschiedliche Reaktionspfade [123] als auch mechanische Spannungen [124] als mögliche Ursachen betrachtet.

Aufgrund der hohen Mobilität des Lithiums und der Tatsache, dass es sich bei der eingesetzten Arbeitselektrode um eine massive Zinn-Folie handelte, also keine separaten Partikel vorlagen, erscheinen die ersten beiden Ursachen weniger begründet. Zwar ist es prinzipiell möglich, dass die Elektrode durch Phasenumwandlungen in Partikel zerlegt wird, allerdings zeigten die demontierten Materialien keine Anzeichen dafür (vgl. Abbildung 4.5). Da sich eine Verlängerung der Relaxationszeiten in engen

Zweiphasengebieten gezeigt hat, kann daraus geschlossen werden, dass die Kinetik hier langsamer ist. Daher könnte eine inhomogene Verteilung womöglich doch einen, zumindest anteiligen, Einfluss haben. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse von Wen und Huggins [77], die im Bereich der $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ -Phase die größten Diffusionskoeffizienten fanden.

Im Rahmen der Messserien traten alle bekannten Phasen sowohl beim Lithiumeinbau als auch -ausbau auf. Des Weiteren befanden sich keine zusätzlichen Spezies im System, weshalb unterschiedliche Reaktionspfade als weniger wahrscheinlich erachtet werden. In Kombination mit der bekannten Volumenänderung im Li-Sn-System, scheinen mechanische Spannungen daher die zurzeit wahrscheinlichste Ursache für die Hysterese zu sein.

Das Auftreten von mechanischen Spannungen kann zu komplexen Materialzuständen führen, die unter anderem von der Geometrie der Elektrode [125] und von der Partikelgröße [126] abhängig sind. Prinzipiell behindern Druckspannungen die Lithiierung und machen eine höhere Überspannung notwendig [127]. Daraus folgend, verringern sie die Zellspannung auch ohne elektrische Leistungsentnahme. Zugspannungen hingegen begünstigen den Lithiierungsprozess [124]. In Abbildung 5.7 soll eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten der Leerlaufspannung veranschaulicht werden. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass verschiedene Effekte parallel auftreten können und zur abschließenden Beurteilung weitere Messungen sowie elektrochemomechanische Analysen durchgeführt werden müssen. Das linke Teilbild stellt den Prozess des Lithium-Einbaus dar. Da die Zinnelektrode zunächst schmelzflüssig ist und sich daher in einer sphärischen Form befindet, wird eine Kugel als Modellvorstellung genutzt. Des Weiteren unterliegt die Elektrode keiner mechanischen Begrenzung und kann sich deshalb frei ausdehnen. Beim Lithieren dehnt sich das Material aus und da, beim hier verwendeten Aufbau, keine mechanische Einschränkung vorliegt, geschieht dies mit geringen mechanischen Spannungen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich diese mechanischen Druckspannungen durch das ungestörte Ausdehnen der Elektrode zügig abbauen und dadurch zu einer kleineren Herabsetzung der OCV führen.

Wird der Prozess umgekehrt und der Elektrode Lithium entzogen, so findet dies zunächst an der äußeren Schicht der Elektrode statt (vgl. rechtes Teilbild). Daher versucht sich die äußere Hülle zusammenzuziehen, wird allerdings vom Kern daran gehindert. Dies führt sowohl zu Druckspannungen im Kern, als auch zu Zugspannungen innerhalb

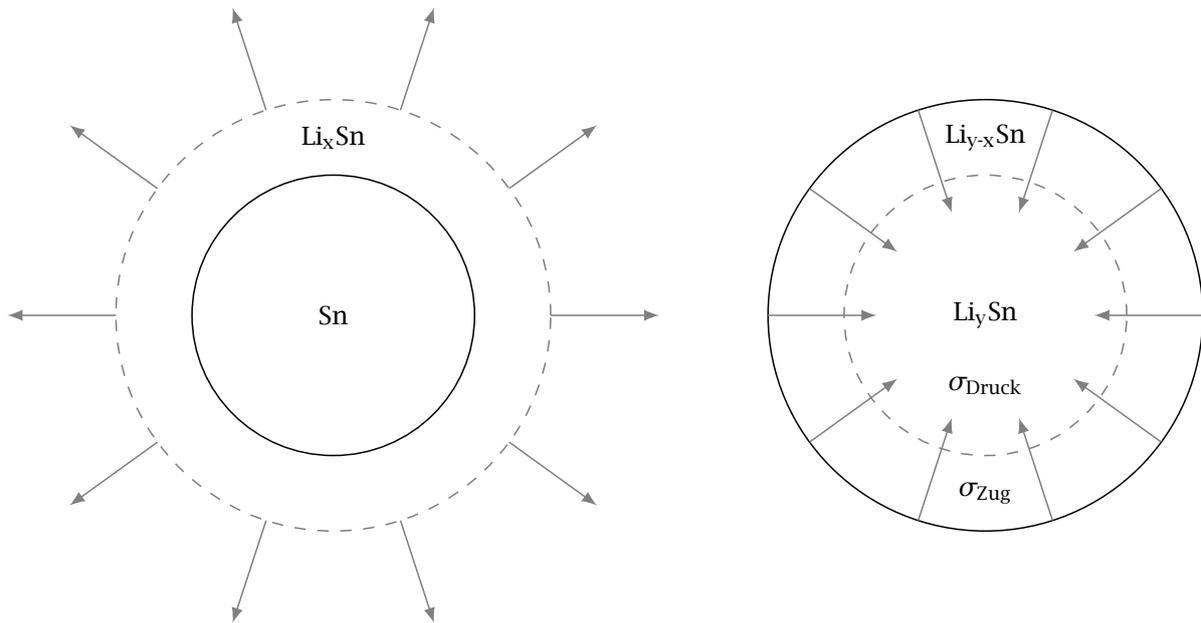


Abbildung 5.7: Modell des Einflusses unterschiedlicher Phasenvolumina und der daraus resultierenden mechanischen Spannung auf die Leerlaufspannung.

der Hülle. Zunächst sollte der Unterschied der mechanischen Spannungen innerhalb der Elektrode zu einem Ausgleichsprozess führen, der die mechanischen Spannungen abbaut [124]. Da sich bei den Messungen allerdings zeigt, dass die Kinetik in diesem Phasengebiet recht langsam ist (lange Relaxationszeiten), kann dieser Prozess behindert sein. Daraus folgt, dass die äußere Hülle auch nach Beendigung des Stromflusses unter Zugspannungen steht, weshalb eine Lithiumaufnahme energetisch bevorzugt wäre. Dies resultiert letztlich in einer erhöhten Leerlaufspannung. Da bei der Delithiierung, im Gegensatz zur Lithiierung, keine freie Bewegung der sich zusammenziehenden Schicht möglich ist, können die auftretenden mechanischen Spannungen möglicherweise deutlich länger in metastabilen Zuständen verharren, als dies bei der Lithiierung der Fall ist. Über einen Zeitraum von 22 Tagen verringerte sich die OCV im Zweiphasengebiet zwischen $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und der neuen Phase um ca. 6 mV, was womöglich auf den langsamen Abbau der Spannungen zurückzuführen ist. Eine Selbstentladung sollte hier ausgeschlossen sein, da in einem Zweiphasengebiet zunächst eine konstante Spannung herrscht.

Die Hysterese trat in unabhängigen Messungen der vorliegenden Arbeit immer auf. Da dieses Phänomen, wie oben bereits erwähnt, in der Literatur der CT nicht beschrieben wird, kann auch eine systemimmanente Eigenschaft des neuen Versuchsaufbaus zu Grunde liegen. Zukünftige Messungen mit variierenden Parametern könnten hierüber Aufschluss geben. Unabhängig von den verschiedenen Effekten, deren Ursache noch nicht abschließend geklärt ist, zeigen die hier durchgeführten Messungen, dass im fraglichen Zusammensetzungsbereich des Lithium-Zinn-Systems eine zusätzliche Phasenflanke reproduzierbar vorhanden ist.

5.2.3 EMK-Messungen um Li_8Sn_3

Bisher existieren keine thermodynamischen Daten der zusätzlichen Phase im Lithium-Zinn-System. Daher ist der nächste Schritt die Bestimmung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur. Zu diesem Zweck wurden zwei Zellen (bezeichnet mit Z01 und Z02) montiert und im Ofen der CT einem definierten Temperaturprogramm unterzogen, wobei zeitgleich die OCV gemessen wurde. Hierbei variierten die Temperaturen in Stufen zwischen ca. 380 °C und ca. 470 °C. Da die Zusammensetzung der Elektroden bei diesem Experiment nur in begrenztem Umfang variiert wurden, kam keine Referenzelektrode zum Einsatz. Stattdessen wurden lediglich eine Gegenelektrode (LiAl) sowie eine Arbeitselektrode (LiSn) eingesetzt. Damit bei Stromfluss der Einfluss der Gegenelektrode gering blieb, wurde sie mit einer deutlich größeren (makroskopischen) Oberfläche hergestellt (236 mm² zu 33 mm²).

Es wurden zwei Zellen mit jeweils unterschiedlicher Startzusammensetzung der Arbeitselektrode verwendet. Im Gegensatz zu den normalen CT-Messungen waren die Elektroden horizontal an der Trägerkapillare befestigt, was den Aufbau vereinfachte. Zu diesem Zweck wurde die Kapillare auf halber Länge mit zwei gegenüberliegenden Öffnungen versehen, durch die die Verbindungsdrähte geführt wurden (vgl. Position der Referenzelektrode in Abbildung 4.5).

Neben der im Inneren der Zelle gemessenen Temperatur wurde auch hier die Ofentemperatur aufgezeichnet. In Abbildung 5.8 sind beispielhaft die Stufen der beiden Temperaturen sowie die daraus folgende Veränderung der OCV dargestellt. Man erkennt, dass die Temperaturverläufe von keiner signifikanten Drift beeinflusst werden. Eine Analyse der Temperaturdaten zeigt, dass die Schwankungen kleiner als 0,5 K

sind. In allen Signalen ist nach jeder Temperaturänderung eine Schwingung sichtbar, die von der Regelung des Ofens stammt und hier keine weitere Beachtung findet. Im

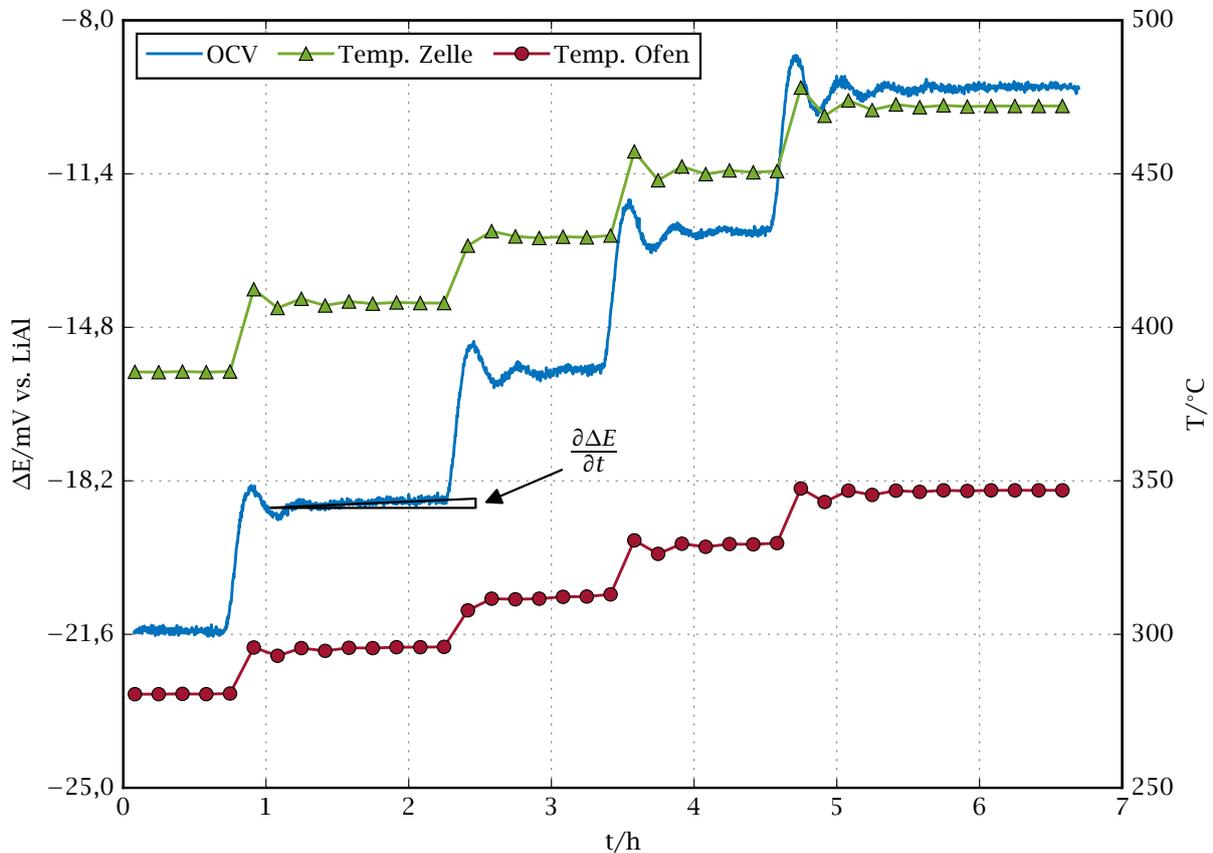


Abbildung 5.8: Zelltemperatur, Ofentemperatur und Zellspannung im Zweiphasengebiet $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{-Li}_7\text{Sn}_2$.

Gegensatz zur Temperatur kam es bei der Zellspannung wiederholt zu einer Drift. Mögliche Ursachen hierfür sind beispielsweise eine Selbstentladung, die aufgrund der sehr engen Phasengebiete zu einer Spannungsänderung führen kann oder Nebenreaktionen. Das Auftreten solcher Abweichungen vom erwarteten, horizontalen Verlauf der Leerlaufspannung kann bei der Datenanalyse korrigiert werden. Zu diesem Zweck wurde der driftende Signalverlauf mittels einer linearen Regression angenähert (vgl. Abbildung 5.8). Aus dieser Regression konnte die Steigung ermittelt und zur Umrechnung auf einen horizontalen Spannungsverlauf genutzt werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass durch diese Korrektur auch alle Spannungsverläufe der folgenden Temperaturstufen verschoben werden. Derartige Korrekturen werden besonders

bei den EMK-Messungen herkömmlicher Zellen eingesetzt [63, 65]. Zwischen der OCV und der Zelltemperatur wird ein linearer Zusammenhang erwartet, der bei den von der Drift beeinflussten Messungen nicht auftrat. Erst mit der erläuterten Korrektur konnte eine Gerade konstruiert werden. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung auch für die beiden angrenzenden Zweiphasengebiete ($\text{Li}_5\text{Sn}_2\text{-Li}_{13}\text{Sn}_5$ und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5(\text{Li}_8\text{Sn}_3)\text{-Li}_7\text{Sn}_2$) gemessen. Da für diese Bereiche Literaturdaten vorhanden sind, konnten zum einen der gesamte Messaufbau und zum anderen die Korrektur validiert werden.

In Abbildung 5.9 sind die Leerlaufspannungen des $\text{Li}_5\text{Sn}_2\text{-Li}_{13}\text{Sn}_5$ -Gebietes über der Zelltemperatur aufgetragen. Es wurden mehr Messzyklen durchgeführt, als in den folgenden Diagrammen jeweils dargestellt sind. Um die Messzeit möglichst kurz zu halten, wurden hier kleinere Arbeitselektroden, d. h. mit weniger Aktivmaterial (ca. 40 mg) als bei den normalen CT-Messungen (>150 mg), eingesetzt. Dies hat allerdings den Nachteil, dass die Selbstentladung der Zellen die Zusammensetzung derart verändern kann, dass während der Messungen eine Phasenflanke erreicht und dadurch die Zuordnung der Temperaturabhängigkeit zu den jeweiligen Zweiphasengebieten nicht sichergestellt werden kann. Messungen, bei denen dies der Fall ist, wurden aus der folgenden Auswertung ausgeschlossen. Bei allen Messungen wurden zunächst die jeweilige Zusammensetzung elektrochemisch eingestellt und im Anschluss die Temperatur schrittweise erhöht und wieder abgesenkt. Danach folgte eine Titration zum nächsten Zweiphasengebiet, bei dem das gleiche Temperaturprogramm durchlaufen wurde. Im Regelfall erfolgte die Temperatursteigerung in Schritten von 20 K, was sich als annehmbarer Kompromiss aus Versuchsdauer und Stützstellenanzahl erwies.

Zusätzlich zur Temperaturvariation wurde eine weitere experimentelle Variante genutzt. Dabei wurde die Temperatur der Zellen zunächst auf einen festen Wert eingestellt und anschließend mittels GITT die Zusammensetzung der Elektroden variiert. Dadurch sollte der Einfluss der Selbstentladung kompensiert werden. Hierbei dienten die OCV-Werte der Relaxationsperioden erneut als Gleichgewichtsspannung. Da diese Messungen eine höhere Versuchsdauer aufwiesen, wurden nur drei Temperaturstufen (385 °C, 430 °C und 470 °C) genutzt. Obwohl weniger Stützstellen vorhanden sind, entsprechen die Werte weitgehend denen aus der Temperaturvariation (s. die mit $x \uparrow/x \downarrow$ bezeichneten Messungen in den Abbildungen 5.9 bis 5.11). An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle gezeigten Messungen mit den beiden, eingangs erwähnten Zellen erfolgten, ohne

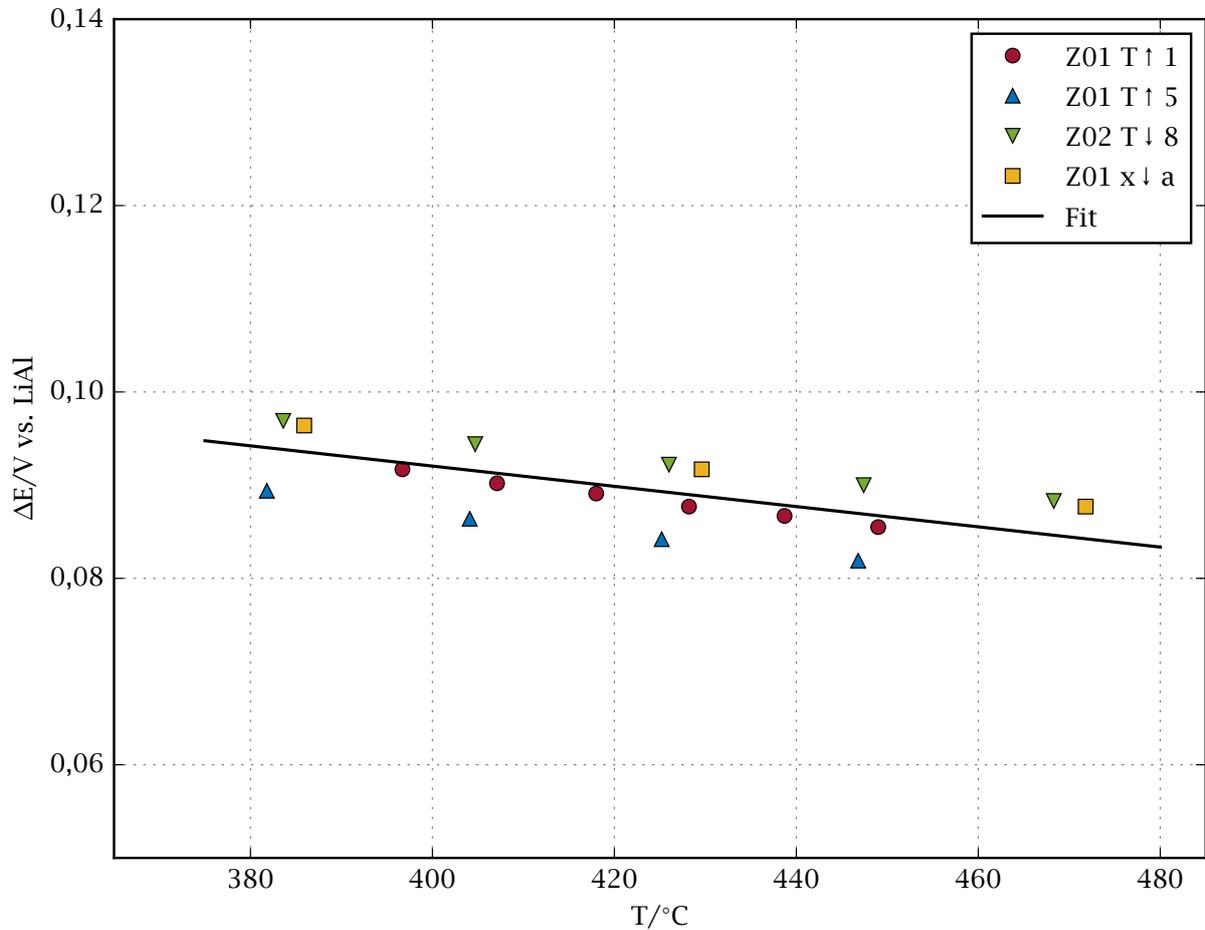


Abbildung 5.9: EMK-Messung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur im Zweiphasengebiet $\text{Li}_5\text{Sn}_2\text{-Li}_{13}\text{Sn}_5$. $T \uparrow/T \downarrow$: Temperaturänderung, $x \uparrow/x \downarrow$: GITT-Messung. Sonstige Angaben repräsentieren Messungsnummern.

das zwischendurch eine Demontage oder vollständige Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführt wurde.

Abbildung 5.10 zeigt die Messungen im Gebiet zwischen der $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ - und der Li_8Sn_3 -Phase. Wie auch bei den anderen Diagrammen weisen die einzelnen Messungen ein hohes Maß an Linearität und eine annähernd gleiche Steigung auf. Lediglich der Ordinatenabschnitt streut stärker. Die Ursache der Streuung ist zurzeit nicht bekannt. Auch kann keine Vorzugsrichtung der Abweichung aus den Daten abgeleitet werden,

weshalb zukünftig weitere Messungen durchgeführt werden sollten, um den Ursprung der Streuung aufzudecken.

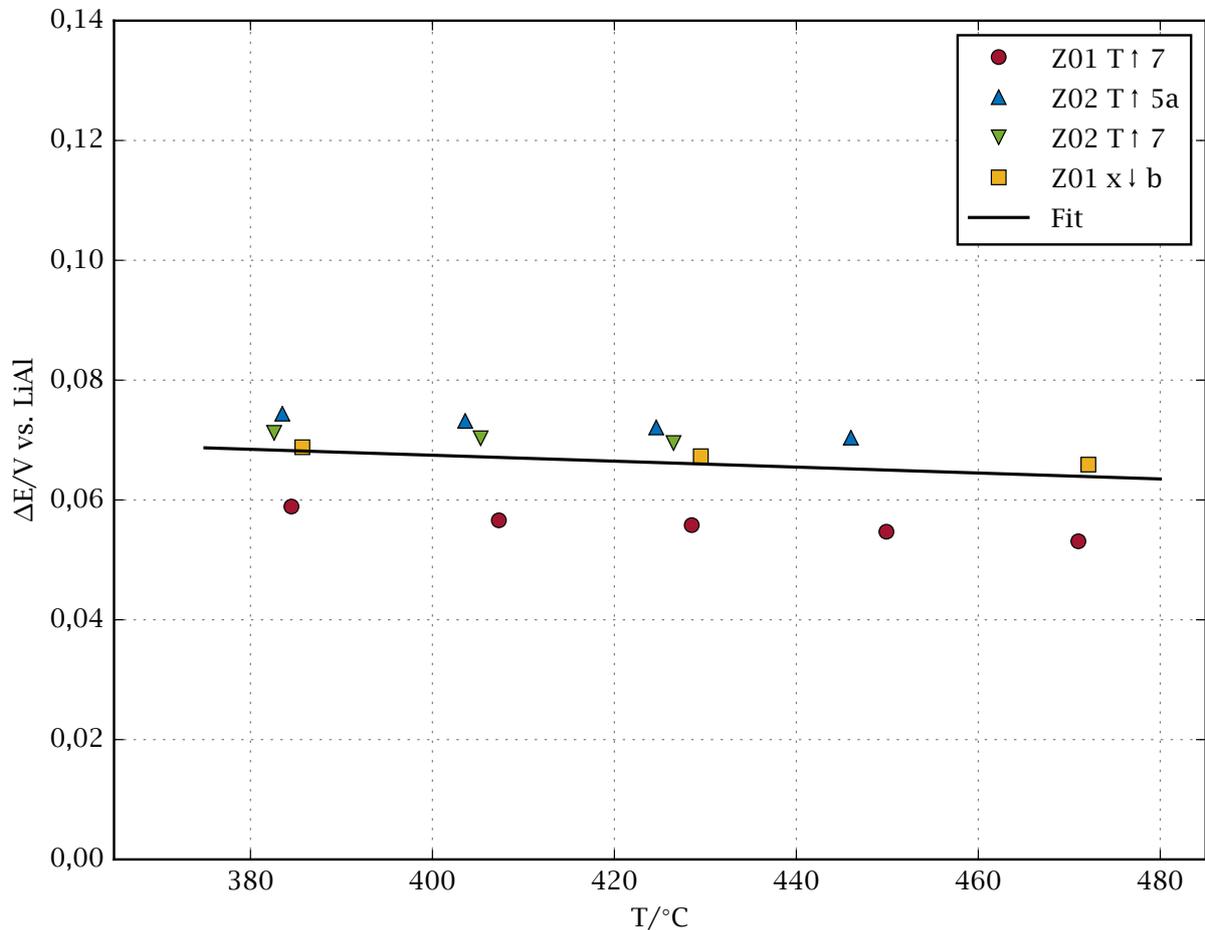


Abbildung 5.10: EMK-Messung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur im Zweiphasengebiet $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5\text{-Li}_8\text{Sn}_3$. $T \uparrow/T \downarrow$: Temperaturänderung, $x \uparrow/x \downarrow$: GITT-Messung. Sonstige Angaben repräsentieren Messungsnummern.

In Abbildung 5.11 ist die EMK-Messung des $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{-Li}_7\text{Sn}_2$ -Gebietes dargestellt. In diesem Zusammensetzungsbereich verfügen die Leerlaufspannungen im Vergleich zu den anderen Gebieten über eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit. Außerdem zeigen die Rohdaten (hier nicht dargestellt), dass sich das Gleichgewicht nach einer Änderung innerhalb kürzerer Zeit wieder einstellt. Dies steht in Übereinstimmung mit den sonstigen Beobachtungen während den Titrations-Experimenten, dass die

Kinetik in schmalen Zweiphasengebieten langsamer verläuft. Die Messungen der drei untersuchten Phasengebiete werden durch je eine lineare Regression dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturdaten wurden die Gleichungen der verschiedenen Regressionsgeraden mit Hilfe von Gleichung (5.2) auf elementares Lithium als Referenz umgerechnet. In Tabelle 5.1 sind die Regressionsgleichungen der drei Phasengebiete zusammengestellt. Wie zu erkennen ist, stimmen die Werte für das $\text{Li}_5\text{Sn}_2\text{-Li}_{13}\text{Sn}_5$ -Gebiet mit den Ergebnissen von Wen und Huggins [40] überein. Daraus können zunächst zwei Schlüsse gezogen werden. Erstens liefern der Aufbau und die gewählten Messparameter Resultate, die mit Literaturdaten in Einklang stehen, und zweitens verschlechtert die

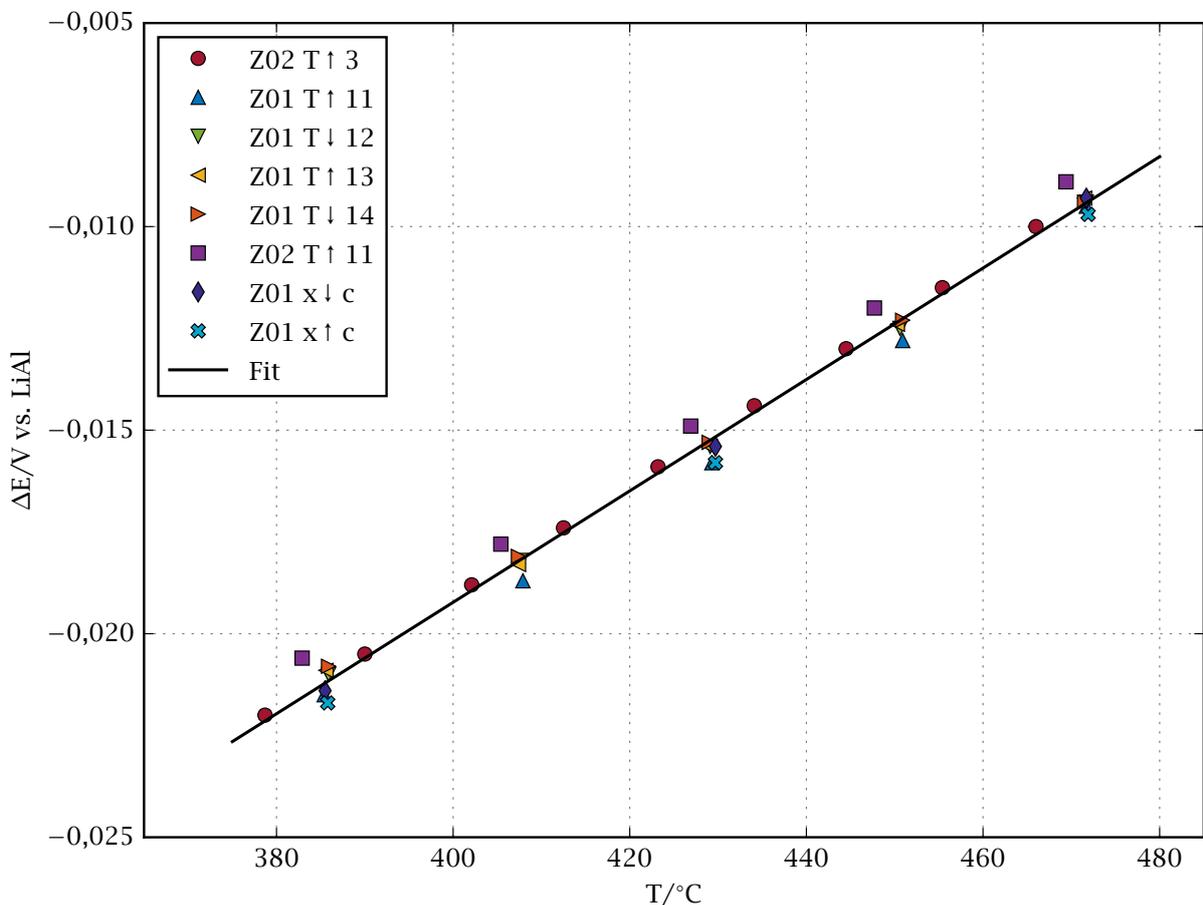


Abbildung 5.11: EMK-Messung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der Zelltemperatur im Zweiphasengebiet $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{-Li}_7\text{Sn}_2$. $T \uparrow/T \downarrow$: Temperaturänderung, $x \uparrow/x \downarrow$: GITT-Messung. Sonstige Angaben repräsentieren Messnummern.

oben erläuterte Korrekturprozedur der Spannungsabweichungen die gewonnenen Daten nicht.

Im $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{-Li}_7\text{Sn}_2$ -Gebiet, welches in der Literatur dem $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5\text{-Li}_7\text{Sn}_2$ -Gebiet entspricht, sind die Abweichungen der hier durchgeführten Messungen von den Literaturwerten größer. In Abbildung 5.12 sind die Lithium-Aktivitäten in den untersuchten Phasengebieten

Tabelle 5.1: Übersicht der Temperaturabhängigkeit der EMK. T in Kelvin, $E_{\text{vs. Li}}$ in mV.

Phasengebiet	EMK	Temperaturbereich	Quelle
$\text{Li}_5\text{Sn}_2/\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$E = 616,2(14) - 0,329(2) \cdot T$	380 °C bis 470 °C	Diese Arbeit
	$E = 616 - 0,330 \cdot T$	360 °C bis 590 °C	[40]
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5/\text{Li}_8\text{Sn}_3$	$E = 551,8(13) - 0,2695(18) \cdot T$	380 °C bis 470 °C	Diese Arbeit
$\text{Li}_8\text{Sn}_3/\text{Li}_7\text{Sn}_2$	$E = 339,7(7) - 0,0832(9) \cdot T$	380 °C bis 470 °C	Diese Arbeit
	$E = 365 - 0,1100 \cdot T$	360 °C bis 590 °C	[40]

mit verfügbaren Literaturwerten verglichen. Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. Besonders im Bereich zwischen der Li_8Sn_3 - und der Li_7Sn_2 -Phase, bei der die Abweichung in Tabelle 5.1 deutlich ist, liegen die Werte dicht zusammen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eine bessere Übereinstimmung mit dem, aus einer Regression der KEMS-Daten gewonnenen, Aktivitätsverlauf von Henriques et al. [85] als mit den Werten von Wen und Huggins [40].

Die in Abschnitt 4.1 dargestellten Herleitungen verknüpfen die elektrochemischen Größen mit den thermodynamischen Mischungsgrößen. Mit Gleichung (5.8) lassen sich diese in Bildungsgrößen überführen [35]. Hierbei beschreibt $\Delta_f G_{y_0}$ die Bildungs-Gibbs-Energie der anfangs vorliegenden Verbindung. Besteht die Arbeitselektrode zu Beginn der Messung aus einem reinen Material gilt $\Delta_f G_{y_0} = 0$.

$$\Delta_f G(A_y B) = (1 + y) \cdot \Delta_{\text{mix}} G + \Delta_f G_{y_0} \quad (5.8)$$

Da bei den hier durchgeführten Messungen kein zuverlässiger Ausgangspunkt vorlag, beziehen sich die berechneten Werte auf die Bildungs-Gibbs-Energie der Li_5Sn_2 -Phase aus der Arbeit von Wen und Huggins [40]. In Abbildung 5.13 sind die Bildungs-Gibbs-Energien der verschiedenen Phasen im Vergleich mit Literaturwerten dargestellt. Die berechneten Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Bei

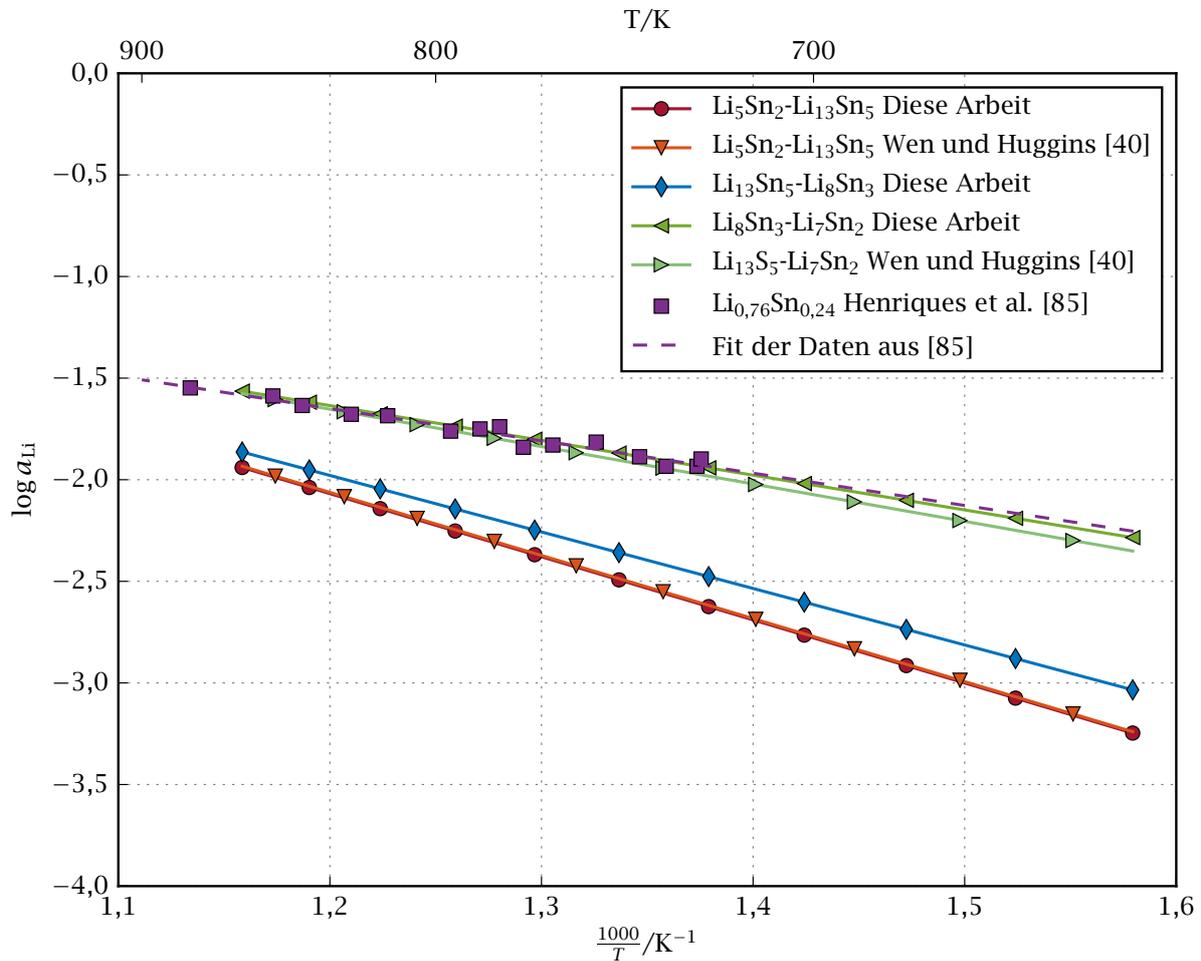


Abbildung 5.12: Vergleich der Li-Aktivität mit Literaturwerten.

der Berechnung spielt der Zusammensetzungsbereich der einzelnen Phasengebiete eine Rolle. Da die Stöchiometrie der Li_8Sn_3 -Phase noch nicht abschließend geklärt ist, sind sowohl die Bildungs-Gibbs-Energien für $\gamma = 2,6$ als auch die für $\gamma = 2,635$ angegeben. Aus den Geraden in Abbildung 5.13 lassen sich die Entropie und die Enthalpie bestimmen. Dabei repräsentiert die Steigung $-\Delta_f S$ und der Ordinatenabschnitt repräsentiert $\Delta_f H$. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 5.2 zusammengetragen. Zunächst zeigt sich, dass die Daten von Wen und Huggins [40] eine recht breite Streuung aufweisen, je nachdem, ob man die numerisch angegebenen Werte betrachtet oder die Diagramme manuell auswertet. In Tabelle 5.2 sind neben den direkten Werten auch die Daten aus den in der Quelle abgebildeten Diagrammen aufgelistet. Auch wenn die nachträgliche

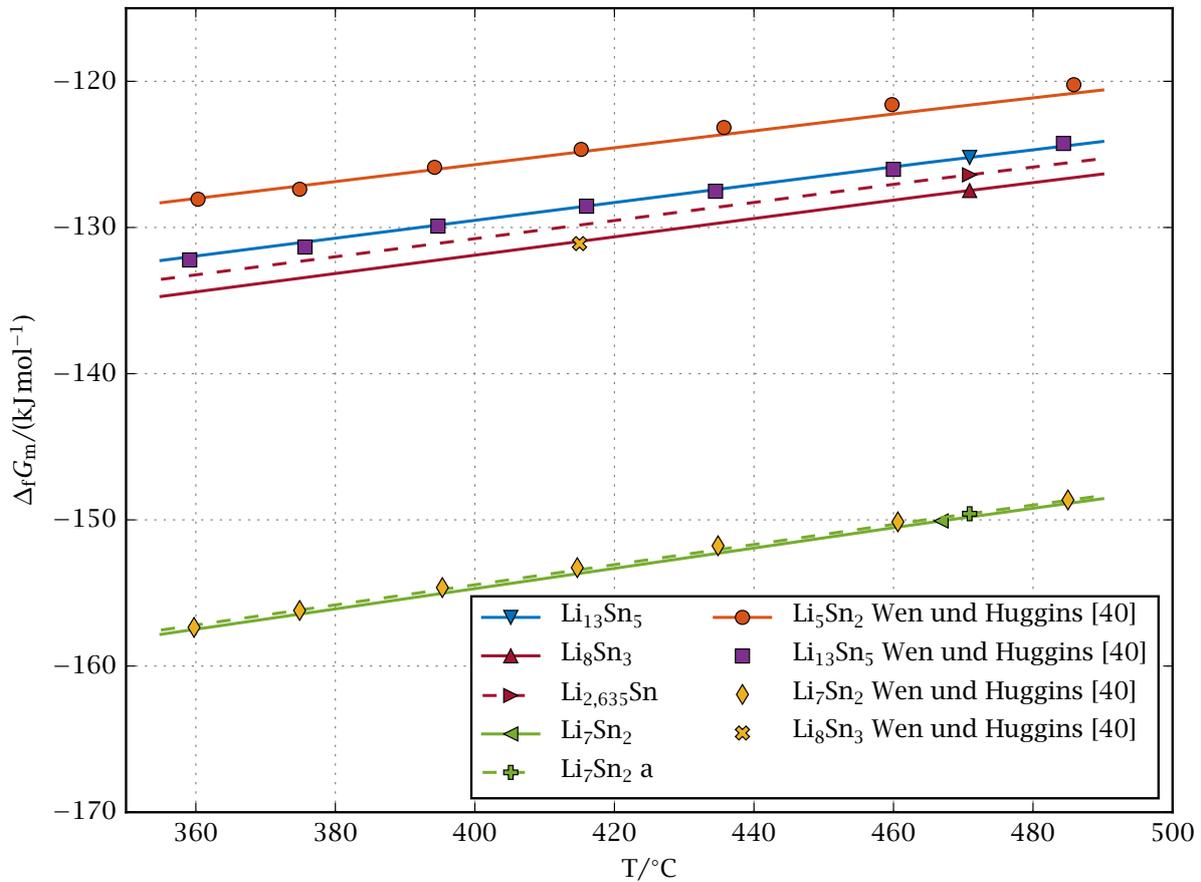


Abbildung 5.13: Molare Bildungs-Gibbs-Energie verschiedener intermetallischer Phasen im Lithium-Zinn-System in Abhängigkeit von der Temperatur. Li_7Sn_2 a mit $\text{Li}_{2,635}\text{Sn}$ berechnet.

Auswertung eine zusätzliche Unsicherheit, welche aus der begrenzten Ablesbarkeit resultiert, verursacht, liegen die extrahierten Daten näher bei den Ergebnissen dieser Arbeit. Aus den Arbeiten von Kubaschewski und Seith [86] sowie Wen und Huggins [40] können die Daten für nicht direkt untersuchte Phasen aus den in den jeweiligen Arbeiten angegebenen Diagrammen abgelesen werden. Auch diese sind in der tabellari-schen Übersicht angegeben. Im Rahmen der relativ breiten Streuung der vorhandenen experimentellen Daten fügen sich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in die Litera-turwerte ein. Zudem stellt sich heraus, dass die Abweichungen bei den relativ kleinen Bildungs-Entropien größer sind, als bei den Bildungs-Enthalpien.

Tabelle 5.2: Thermodynamische Daten der untersuchten intermetallischen Verbindungen.

Phase	$\Delta_f S_m / (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$				$\Delta_f H_m / (\text{kJ mol}^{-1})$				
	DA	[40]	[40] [‡]	[85]	DA	[40]	[40] [‡]	[86]	[85]
Li ₁₃ Sn ₅	-60,6	-52,8	-57,0	-	-153,8	-165,0	-152,5	-141,3 [†]	-
Li ₈ Sn ₃	-62,4	-	-54,3 [†]	-	-156,8	-	-168,6 [†]	-144,2 [†]	-
Li _{2,635} Sn	-61,6	-	-	-	-155,4	-	-	-	-
Li ₇ Sn ₂	-69,1	-63,1	-69,2	-53,1	-182,3	-197,0	-182,3	-180,7	-189,5
Li ₇ Sn ₂ [*]	-68,5	-	-	-	-181,8	-	-	-	-

DA Diese Arbeit.

* Mit Li_{2,635}Sn berechnet.

‡ Aus Diagrammen entnommen.

† Aus Diagrammen interpoliert.

6 Kalorimetrie

6.1 CR2032 LCO-Graphit

Die Eigenschaften des neuartigen DSC-Knopfzellen-Kalorimeters wurden mittels einer kommerziellen Knopfzelle untersucht. Zugleich konnten mit den Daten Einblicke in das thermische Verhalten sowie die Wärmeentwicklung der Lade- und Entladezyklen der verwendeten Zelle gewonnen werden. Im Folgenden wird die sogenannte C-Rate genutzt. Sie bezieht den Lade- beziehungsweise Entladestrom auf die Nennkapazität eines Akkumulators: $C\text{-Rate} = \frac{I}{C_N}$. 1 C entspricht demnach einer Stromstärke, welche eine Zelle innerhalb einer Stunde lädt oder entlädt. Bei 0,1 C (1/10 C) benötigt ein Ent-/Ladevorgang hingegen 10 h.

6.1.1 Literaturübersicht

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Studien über die Wärmeentwicklung sowie das elektrochemisch-thermische Verhalten verschiedener Zellen, die sich hinsichtlich ihrer Chemie, Geometrie und Leistung unterscheiden. Hauptsächlich werden dabei kleine Zellen über einen eingeschränkten Temperaturbereich untersucht. Des Weiteren werden verschiedene Modelle entwickelt und anhand von experimentellen Daten validiert. Hong et al. [128] untersuchten kommerzielle 18650 LCO-Disordered Carbon (DC)-Zellen mit einem Accelerating Rate Calorimeter (ARC) bis 1 C und in einem Temperaturbereich zwischen 35 °C und 55 °C. Dabei wurden Entropiekoeffizienten, flächenspezifische Impedanzen und die Wärmeentwicklung bestimmt. Al-Hallaj et al. [129] führten ähnliche Experimente durch. Sie setzten ebenfalls ein ARC ein, um Typ 18650 Zellen mit verschiedenen Zellchemien (auch LCO) zu untersuchen. Im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 70 °C mit C-Raten bis 1 ermittelten sie Entropiekoeffizienten und Wärmeentwicklungsraten. Zusätzlich untersuchten sie den Einfluss von Phasenänderungen der Elektrodenmaterialien auf die Wärme- und Temperaturverläufe. Al-Hallaj et al. [130] erweiterten ihre Untersuchungen durch die Ermittlung von Widerständen und Temperaturen von prismatischen LCO-Zellen bei 35 °C und C-Raten < 1. Schuster et al. [13] verwendeten ein ARC, um eine kommerzielle NMC-C-Pouchzelle mit C-Raten

zwischen 0,125 C und 1 C zu untersuchen. Bei ihren Messungen war die maximale Temperatur auf 60 °C begrenzt. Sie untersuchten die Zelle sowohl mit adiabaten als auch mit isoperibolen Messungen, wobei die Wärmeentwicklung aus dem Temperaturanstieg, der effektiven spezifischen Wärmekapazität und dem Wärmeübergangskoeffizienten berechnet wurde. Durch zusätzliche Messungen des Widerstandes und des Entropiekoeffizienten, konnte die gemessene Wärmeentwicklung mit der Summe der berechneten reversiblen und irreversiblen Anteile verglichen werden. Kim et al. [131] benutzten ein isothermes Mikrokalorimeter zur Analyse der thermischen Eigenschaften von Li-LiMnO₂ / LiMn₂O₄ (LMO) (Spinell)-Knopf-Halbzellen vom Typ 2016. Die Daten wurden zwischen 0,1 C und 1 C bei 25 °C gesammelt. Lu et al. [132] verwendeten das gleiche isotherme Mikrokalorimeter, um die Wärmeentwicklung von Li-Mesocarbon-Microbead (MCMB)-Halbzellen zu messen. Ebenfalls bei 25 °C und zwischen 0,1 C und 1 C konnten sie eine Verbindung zwischen den strukturellen Änderungen des MCMB und dem thermischen Verhalten der Zelle nachweisen. Bang et al. [133] führten Messungen mit dem gleichen Gerät wie Kim et al. und Lu et al. durch. Dabei nutzten sie Knopfzellen vom Typ 2032 mit LiMn₂O₄-Kathoden und Lithium-Anoden, um die Wärmeentwicklung zwischen 0,1 C und 1 C im Temperaturbereich von 25 °C bis 55 °C aufzuzeichnen. Kobayashi et al. [134] untersuchten sowohl die Wärmeentwicklung als auch die Impedanz von LCO-Graphit-Zellen und LCO-Li-Halbzellen. Hierzu verwendeten sie Knopfzellen in einem Calvet-Typ Wärmeleitungsmikrokalorimeter bei niedrigen C-Raten von 0,033 C bis 0,04 C. Die Autoren zeigen den jeweiligen Einfluss der beiden Elektroden auf die Wärmestromsignatur einer Vollzelle und zusätzlich die Verbindung der Wärmeentwicklung zu den Phasenänderungen der Materialsysteme. Weiterhin konnten sie durch die Verschiebung der Peaks mit steigender Zyklenzahl auf die Zellalterung schließen. Saito et al. [135] führten Experimente an kommerziellen Typ 18650 Zellen mit LCO in einem Wärmeleitungskalorimeter durch. Die Temperatur lag bei 40 °C und die C-Raten bei 0,037 C und 0,04 C. Sie verglichen die Wärmeströme mit XRD und DSC Messungen, um die Form der Wärmesignaturen zu erklären. Onda et al. [136] ermittelten mit Hilfe eines Wasserbad-Thermostaten und eines Wärmeleitungskalorimeters Entropiekoeffizienten sowie die Wärme- und Temperaturprofile von Typ 18650 Zellen. Die Untersuchungen wurden zwischen 20 °C und 40 °C bei C-Raten von 0,1 C bis 1 C durchgeführt. Des Weiteren maßen sie den Zellwiderstand und kombinierten ihre Ergebnisse mit Berechnungen, basierend auf der Wärmebilanz ihrer Zelle. Onda et al. [137] erweiterten ihre Forschung

um ein Modell, welches mit Widerstands-, Entropie-, spezifischen Wärmekapazitäts- und Temperaturmessungen von 18650er Zellen in einem Wasserbad-Thermostat validiert wurde. Liu et al. [63] maßen den internen Widerstand während des Ladens und Entladens sowie Entropiekoeffizienten und Temperaturen von prismatischen LMO-Graphit-Zellen. Dabei verglichen sie die Ergebnisse einer neuen Zelle mit denen einer gealterten. Die Experimente wurden zwischen 0,1 C und 20 C (Wärmeentwicklung bei 1 C, 2 C und 4 C) im Temperaturbereich von 5 °C bis 45 °C durchgeführt. Außerdem wurde ein Modell entwickelt, welches die Wärmeentwicklung in Abhängigkeit von verschiedenen Einflussfaktoren berechnet. Heubner et al. [62] bestimmten den Einfluss verschiedener Ursachen des Innenwiderstands von LCO-Lithium-Halbzellen (Swagelok[®]-Typ) zwischen 0,2 C und 1 C im Temperaturbereich von 10 °C bis 30 °C. Zusätzlich bestimmten sie Entropiekoeffizienten und berechneten die Wärmeentwicklung in Abhängigkeit von den einzelnen Komponenten des Zellwiderstands. Xiao et al. [138] führten Messungen an Hochleistungs-LMO-C-Pouchzellen durch. Zu diesem Zweck nutzten sie ein selbst entwickeltes Kalorimeter, welches auf thermoelektrischen Generatoren basierte. Die Analysen wurden bei 22 °C und zwischen 4,1 C und 7 C durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Wärmequellen auf die gesamte Wärmeerzeugung erweiterten sie bestehende Modelle um die Lithiumdiffusion in festen Phasen sowie um die Mischungswärme. Chen et al. [139] untersuchten prismatische LiFePO₄ (LFP)-Zellen mit einem selbst gebauten Kalorimeter. Das System besteht aus zwei Isolierschalen, welche die Batterie umschließen und in einem Badthermostaten platziert werden. Ihre Messungen führten sie zwischen -10 °C und 40 °C mit C-Raten von 0,25 C bis 3 C durch. Aufbauend auf den gemessenen Temperaturen berechneten sie die Wärmeentwicklung der Zelle und schlossen daraus, dass die Mischungswärme bei großen Zellen, selbst bei kleinen C-Raten, nicht vernachlässigbar ist. Drake et al. [140] nutzten kein Kalorimeter, sondern Temperaturfühler in Verbindung mit Wärmestromsensoren zur Untersuchung von zylindrischen 26650-LFP-Zellen. Ihre Messungen wurden zwischen 1 C und 9,6 C durchgeführt, wobei die maximale Temperatur auf 55 °C begrenzt war. Sie bestimmten die Wärmeentwicklung mit Hilfe der thermischen Antwort der Zelle auf den Entladeprozess. Durch Vergleich einer modifizierten mit einer herkömmlichen Zelle konnten sie auf die Kerntemperatur von baugleichen Zellen schließen, ohne diese mit internen Sensoren bestücken zu müssen.

Die vielfach eingesetzten ARC-Geräte haben den Vorteil, unter adiabaten Bedingungen messen zu können. Mit ihrer Hilfe ist es daher möglich, die Wärmeentwicklung während eines Thermal-Runaways aufzuzeichnen. Obgleich diese Analysen essentiell für die Sicherheitsentwicklung von Batteriesystemen sind, werden die Wärmeströme nur indirekt erfasst indem sie aus der Temperaturveränderung berechnet werden. Da für diese Berechnung intrinsische Eigenschaften der jeweiligen Geräte und Zellen bekannt sein müssen, liegt hierin eine mögliche Fehlerquelle. Im Gegensatz zu den ARC, messen isotherme Kalorimeter den Wärmestrom meist direkt, sind dafür aber durch ihren Temperaturbereich und ihre Trägheit eingeschränkt. Das hier eingesetzte DSC-Knopfzellen-Kalorimeter dient als eine Art Brückentechnologie. Zum einen misst es den Wärmestrom ebenfalls direkt (mit großer Trägheit, um isotherme Bedingungen aufrechtzuerhalten), zum anderen sind durch den erhöhten Temperaturbereich Bildungs- und Zersetzungsenergien detektierbar. Letzteres kann in ähnlicher Weise, wie bei einer klassischen DSC-Messung durchgeführt werden.

6.1.2 Batterie

Die untersuchte Zelle war eine kommerzielle Typ 2032 ($d = 20 \text{ mm}$, $h = 3,2 \text{ mm}$) Knopfzelle (Conrad Electronics, Hirschau, Deutschland) mit einer Nennspannung von 3,6 V. Die Elektrodenmaterialien wurden nach den Zyklertests mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) (*EVO MA 25* mit LaB_6 -Kathode, Zeiss, Jena, Deutschland) sowie Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) (*IncaX-act SSD*, Oxford Instruments, Abingdon, UK) untersucht. Zur Analyse wurden die Elektrodenbeschichtungen mit einem Spatel abgekratzt und in Aluminium-Tiegel gefüllt. Anschließend wurde das lose Pulver mit einem Stahlstift per Hand verdichtet. Da bei dieser Untersuchung nur die verwendeten Elektrodenmaterialien bestätigt, d. h. charakteristische Elemente (Co, Mn, Ni, etc.) identifiziert werden sollten, wurde auf eine Reinigung mittels Dimethylcarbonat (DMC) verzichtet.

Nach der Präparation wurden die Tiegel aus der Glovebox entnommen und in einem gasdichten Gefäß transportiert. Lediglich beim Einlegen der Proben in das REM waren sie der Umgebungsatmosphäre für kurze Zeit ausgesetzt. Über eine Fläche von ca. 16 mm^2 wurde ein EDX-Spektrum (200 s, 20 kV) aufgenommen, um die Zusammensetzung der Elektroden zu erhalten. Im Anhang befinden sich Aufnahmen der Kathoden-

Beschichtung mit Angaben zur Partikelgröße (Abbildungen C.4 und C.5), wie auch das aufgenommene EDX-Spektrum (Abbildung C.6). Da bei der Anode keine besonderen Erkenntnisse gewonnen werden konnten, sind diese Analyseergebnisse nicht dargestellt.

Bevor die kalorimetrischen Messungen starteten, wurde die Zelle fünf Mal bei 30 °C zyklert. Damit konnte verifiziert werden, dass sie reproduzierbar innerhalb ihrer spezifizierten Parameter arbeitete. Die Nennkapazität wird im Datenblatt mit 40 mA h angegeben. Basierend darauf wurde die Zelle mit 8 mA (entspricht ca. 0,2 C) zyklert und ihre reale Kapazität zu 44,2 mA h ermittelt.

6.1.3 Isotherme Zyklertung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der isothermen Zyklertung dargestellt. Die Knopfzelle wurde entsprechend der Angaben im Datenblatt zwischen 2,75 V und 4,25 V zyklert. Zu diesem Zweck fand die GCPL Anwendung. Nachdem die obere beziehungsweise untere Spannungsgrenze erreicht war, wurde die Spannung für 1 h konstant gehalten. Anschließend erfolgte für 15 min eine stromlose Spannungsmessung zur Relaxation. Zwischen den Messungen mit verschiedenen C-Raten kamen zusätzliche 2 h Relaxationszeit hinzu, damit die Zelle einen stabilen Zustand erreichen konnte. Jede C-Rate wurde insgesamt fünf Mal zyklert, bevor die nächstgrößere eingestellt wurde. Abbildung 6.1 zeigt ein Zyklusset (Zellspannung, Strom und Wärmestrom) bei 35 °C und 10 mA. Ladeströme sowie exotherme Reaktionen weisen ein positives Vorzeichen auf, Entladeströme und endotherme Reaktionen sind hingegen mit einem negativen Vorzeichen versehen. In Abbildung 6.2 sind Details des Wärmestroms aus Abbildung 6.1 dargestellt. Die Rohdaten der verschiedenen Wärmestromkurven wiesen einen Versatz in ihrer y-Achsen-Position auf. Aufgrund einer leichten, temperaturabhängigen Asymmetrie im Temperaturfeld, der großen thermischen Trägheit des massiven Probenträgers sowie der unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Proben- und Referenzzelle ist die Grundlinie der Messungen mit verschiedenen C-Raten und Temperaturen zunächst verschoben. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, wurde der Versatz bei allen dargestellten Kurven rechnerisch korrigiert. Die Abweichungen nahmen mit steigender Temperatur von -0,31 mW bei 30 °C bis auf 1,86 mW bei 50 °C zu. Im Allgemeinen

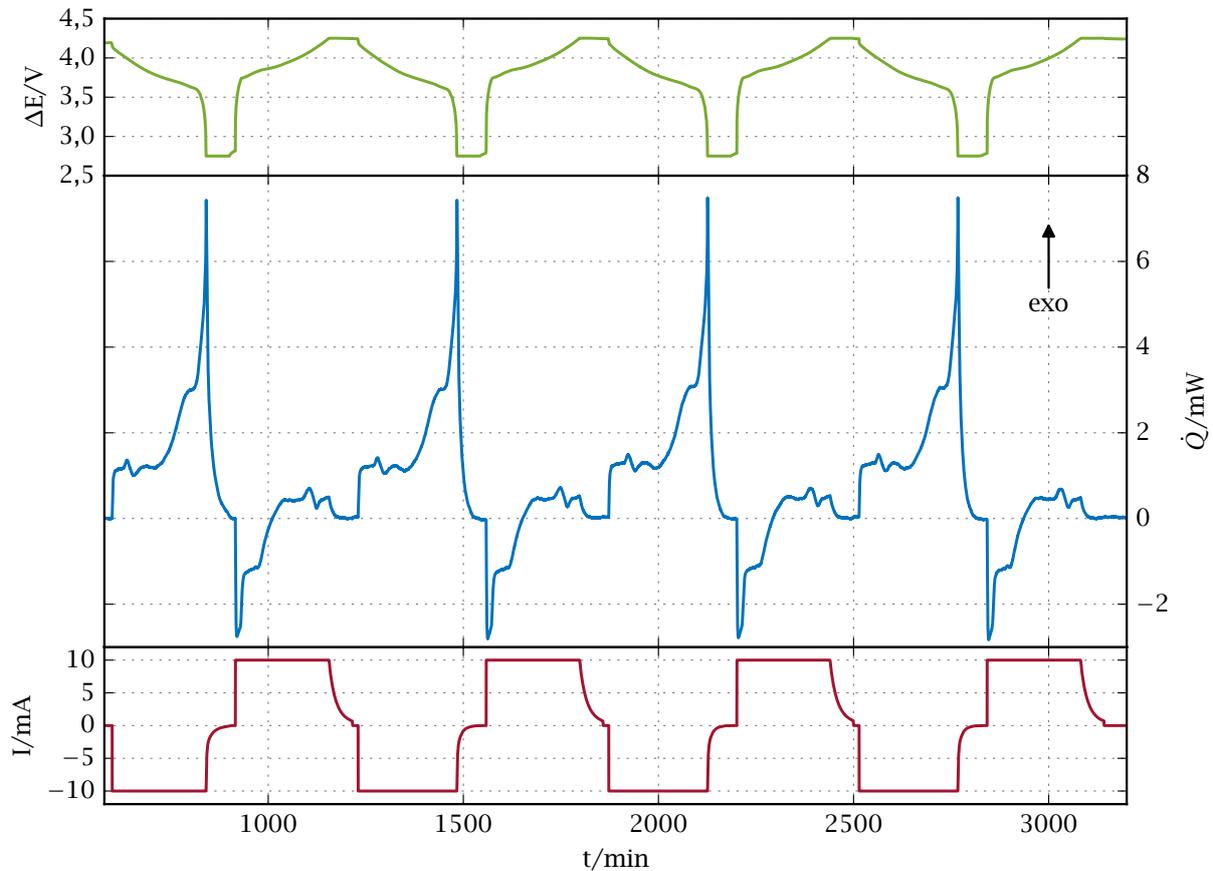


Abbildung 6.1: Wärmestrom, Zellspannung und Lade-/Entladestrom der $\text{LiCoO}_2\text{-C}$ Knopfzelle, gemessen bei 35°C und 10 mA mittels GCPL.

weisen die Wärmestromkurven der einzelnen Zyklen eine hohe Wiederholbarkeit auf ($s_{\dot{Q}} < 0,2 \text{ mW}$ für 40 mA und $s_{\dot{Q}} < 0,06 \text{ mW}$ für 10 mA).

Der Entladeprozess wird durch eine anhaltende exotherme Reaktion charakterisiert, wohingegen das Laden aus zwei unterschiedlichen Anteilen besteht. Anfangs erfolgt die Reaktion endotherm und wechselt mit wachsendem SoC zu einem exothermen Verlauf. Es zeigt sich, dass der endotherme Anteil mit wachsender C-Rate kleiner wird. Dies ist auf den steigenden Anteil irreversibler Effekte bei größeren C-Raten zurückzuführen, die der Wärmesignatur überlagert sind. Irreversible Anteile weisen grundsätzlich einen exothermen Verlauf auf. Dem gegenüber kann der reversible Anteil, welcher die Reaktionswärme repräsentiert, sowohl endo- als auch exotherm verlaufen. Der Vorzeichenwechsel tritt auf, da die Reaktionswärme mit der Reaktionsentropie verknüpft

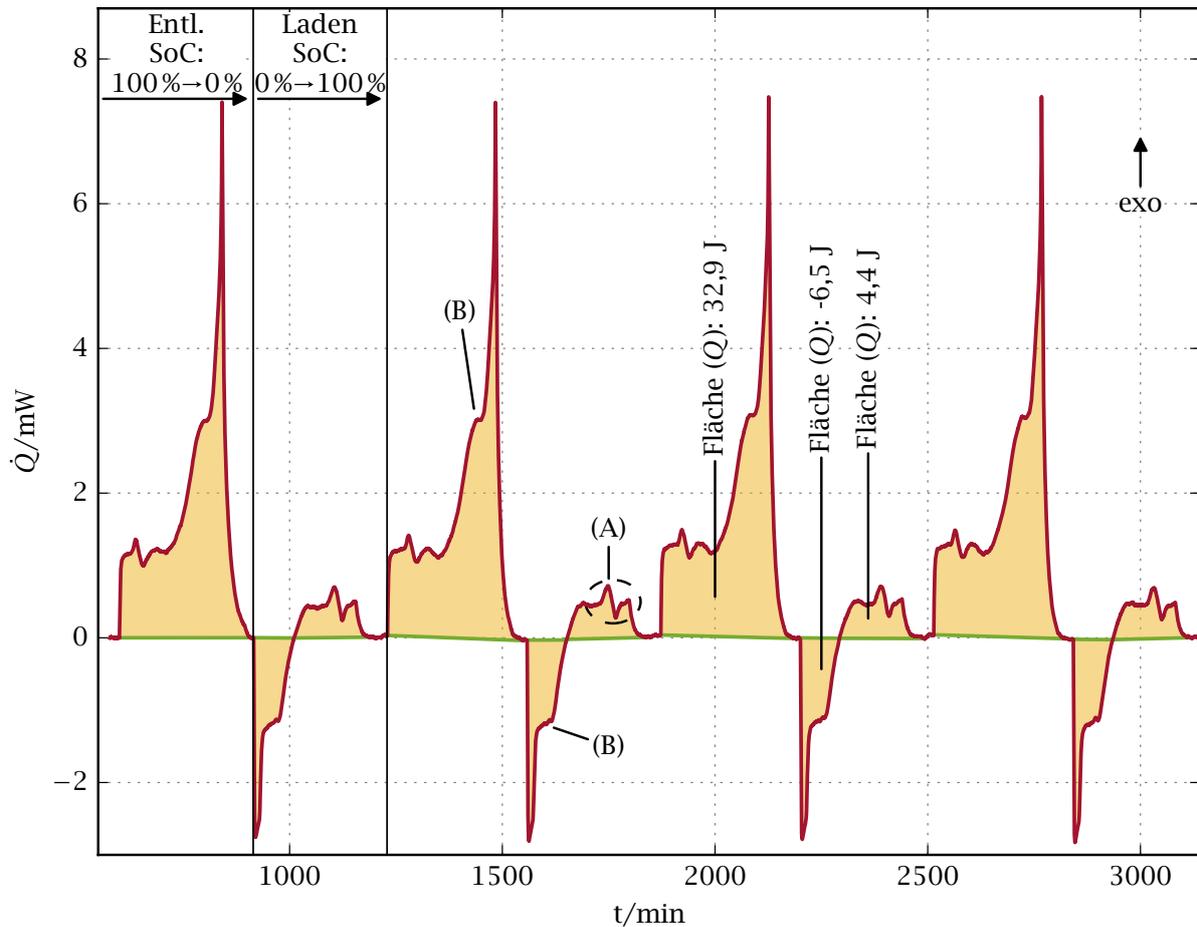


Abbildung 6.2: Wärmestrom und Wärme der Lade- und Entlade-Halbzyklen einer LiCoO₂-C Knopfzelle, gemessen bei 35 °C und 10 mA mittels GCPL.

ist, welche ihr Vorzeichen in Abhängigkeit vom Ladezustand ändern kann [141]. Der Verlauf der Reaktionsentropie wird hauptsächlich von den Elektrodenmaterialien und ihrer Zusammensetzung bestimmt.

Wird das Wärmestromsignal über der Zeit integriert, erhält man die während eines Sub- oder Vollzyklus insgesamt ausgetauschte Wärme. In Abbildung 6.2 sind kleine Peaks innerhalb des Wärmestroms (markiert mit A) sowie eine Schulter an den beiden größten Peaks des Lade- bzw. Entladeprozesses (markiert mit B) erkennbar. Diese können mit Phasenänderungen der Elektrodenmaterialien erklärt werden. Dabei tragen im Allgemeinen beide Elektroden zum Kurvenverlauf bei. Abbildung 6.3 zeigt das pseudo-binäre Phasendiagramm des O3-LiCoO₂. Die Bezeichnung O3 beschreibt die Stapelfol-

ge der stabilsten LCO-Modifikation [142, 143]. Mit zunehmender Lithiierung wird die hexagonale Phase II in eine ebenfalls hexagonale Phase I überführt. Die Umwandlung entspricht einem Metall-Isolator-Übergang, wobei Phase II metallische Eigenschaften aufweist und Phase I ein Isolator ist [142]. In LCO-Graphit-Zellen kann die Ursache der kleinen Peaks (A) (Abbildung 6.2) mit einer Phasenumwandlung des O3-LiCoO_2 von monoklin zu hexagonal (II) erklärt werden [129, 134, 144]. Im Gegensatz zur Umwandlung von monoklin zu hexagonal erzeugt der Übergang erster Ordnung im Bereich zwischen $x_{\text{Li}} \approx 0,75$ und $x_{\text{Li}} \approx 0,93$ keine eindeutig zuordenbaren Wärmeeffekte, da hier zusätzlich Effekte der Graphitelektrode präsent sind.

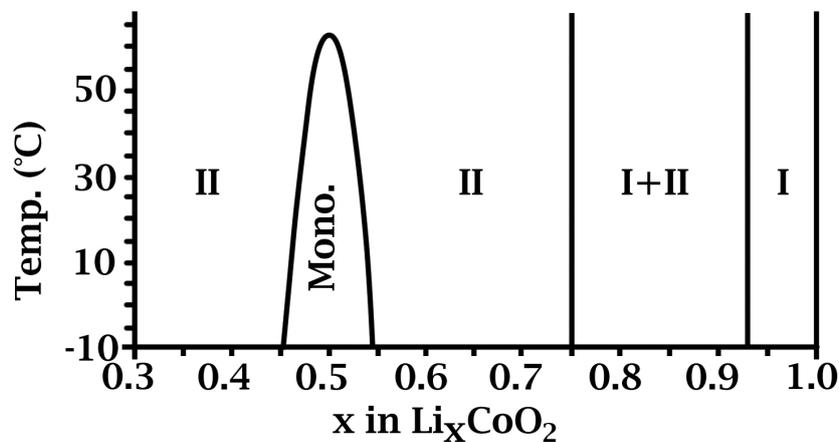


Abbildung 6.3: Pseudo-Binäres Phasendiagramm des O3-LCO nach [144].

Die Graphitelektrode erzeugt im Bereich niedriger Ladezustände aufgrund einer Vielzahl verschiedener Stapelfolgen, d. h. unterschiedlicher Anordnungen des Lithiums innerhalb der Graphit-Struktur, ebenfalls Wärmeeffekte [134, 145]. Abbildung 6.4 zeigt zwei Wärmesignaturen von Li-Graphit-Halbzellen aus der Literatur, anhand derer eine Zuordnung zu den einzelnen Stapelfolgen des Graphits ermöglicht wird. Dabei muss beachtet werden, dass der SoC einer Li-C-Halbzelle und der einer Vollzelle konträr definiert ist. Bei einer Li-C-Halbzelle wird der Graphit während des Entladens lithiiert, bei Vollzellen hingegen delithiiert. Daher entsprechen hohe Halbzellen-SoC niedrigen Vollzellen-SoC (vgl. Ladeprozess in Abbildung 6.2 mit Abbildung 6.4). Es ist zu erkennen, dass die Wärmeströme in beiden Messungen identische Verläufe zeigen. Vergleicht man die Wärmeströme dieser Halbzellen mit den Lademessungen der vorliegenden Arbeit, zeigt sich ein übereinstimmender Verlauf. Der einzige Unterschied sind die in

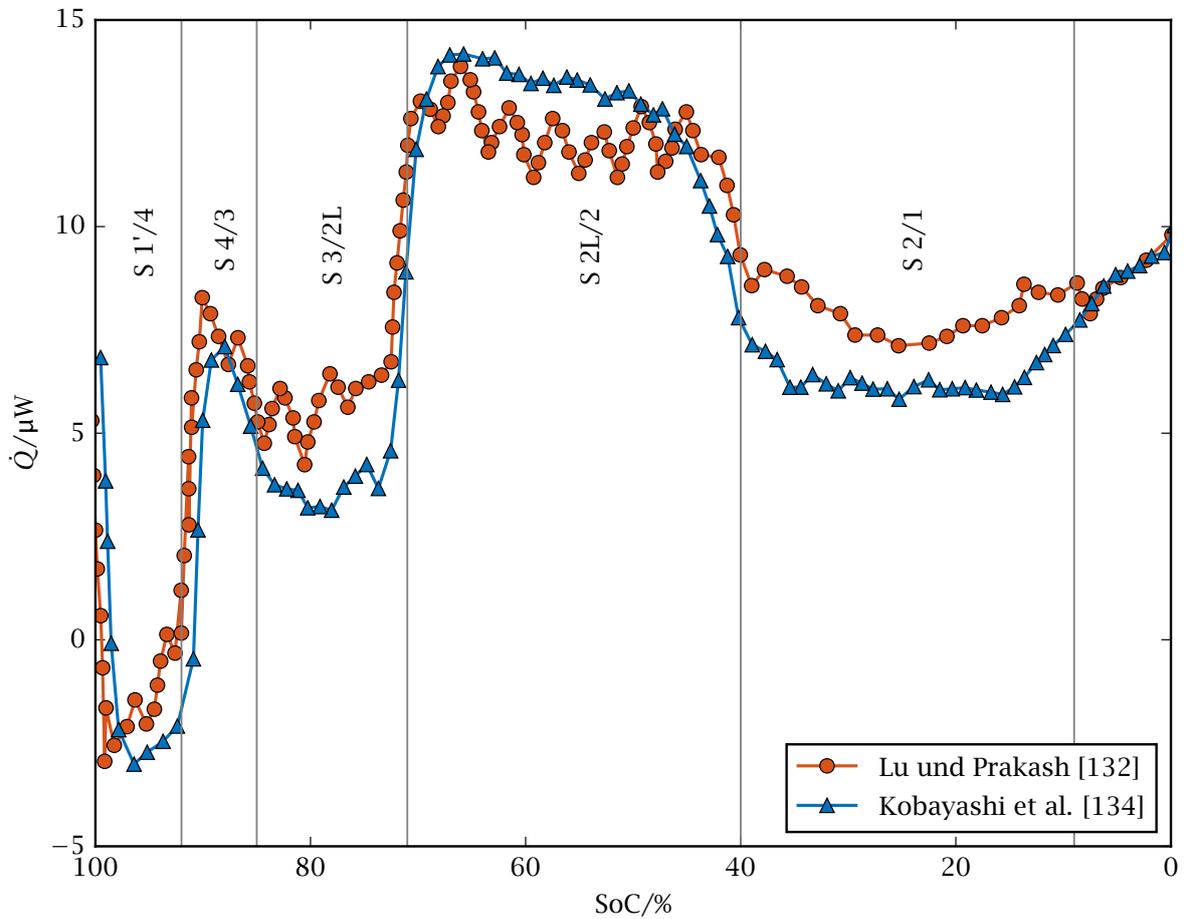


Abbildung 6.4: Vergleich zweier Literaturkurven für die Wärmeentwicklung von Li-C-Halbzellen.

Abbildung 6.4 fehlenden, durch das LCO verursachten Peaks, im Bereich des S 2/1-Zweiphasengebietes (vgl. Abbildung 6.5 (a), SoC \approx 80%). Beim Entladen treten diese Effekte des Graphits nicht derart differenziert auf (vgl. Abbildung 6.5 (b)), da sie von irreversiblen Effekten überlagert sind. In Abbildung 6.5 sind exemplarisch zwei der hier gemessenen Wärmeströme normalisiert und im Vergleich zu Literaturwerten dargestellt. Man erkennt, dass die Verläufe weitgehend übereinstimmen, lediglich die Ausprägung ist bei den Kurven der vorliegenden Arbeit geringer, da die Messungen mit höheren C-Raten erfolgten. Aus dieser Gegenüberstellung und den oben erläuterten Phasenumwandlungen der beiden Elektrodenwerkstoffe lässt sich ein eindeutiger Bezug zwischen der Wärmestromsignatur und den Phasendiagrammen herstellen.

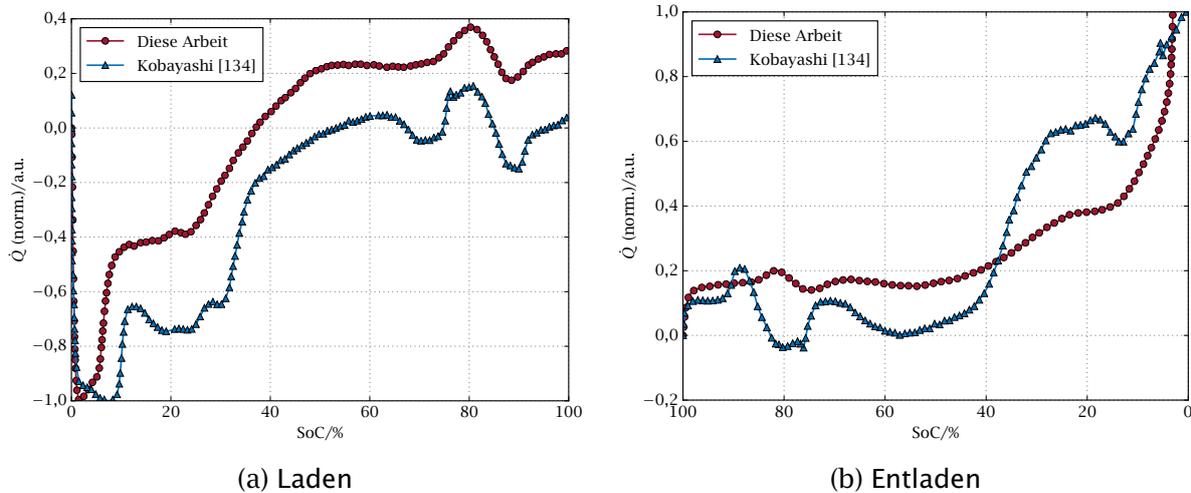


Abbildung 6.5: Wärmestrom in willkürlicher Einheit über dem SoC für (a) Laden und (b) Entladen im Vergleich zu einer Literaturkurve.

Eine weitere Möglichkeit, Phasenänderungen der Elektroden zu untersuchen, ist die Differenziation der Kapazität nach der Zellspannung $\frac{dC}{d\Delta E}$, aufgetragen über der Spannung oder der Kapazität. Dabei treten Effekte, die in den Spannungs-Kapazitäts(SoC)-Kurven (Abbildung 6.1, oberes Teilbild⁸) nur schwer erkennbar sind, deutlich ausgeprägter auf. Bei der Durchführung der angegebenen Differenziation erscheinen Plateaus in ΔE -C-Kurven als Peaks [144]. Um die Effekte der einzelnen Elektroden unterscheiden zu können, kommen im Normalfall Halbzellen oder Vollzellen mit Referenzelektroden zur Anwendung. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen war aufgrund der Verwendung kommerzieller Zellen beides nicht möglich. Dennoch wurde die Ableitung numerisch bestimmt, um mögliche Korrelationen zum Wärmestrom erkennbar zu machen. In Abbildung 6.6 ist die Auswertung der Messungen bei 30 °C exemplarisch dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass die einzelnen Peaks mit steigender C-Rate verschmieren und kleiner werden. Des Weiteren fällt auf, dass die Peaks der $\frac{dC}{d\Delta E}$ Kurven eine Änderung des Wärmestroms anzeigen, was mit Hilfe der schwarzen Linienkonstruktionen verdeutlicht werden soll. Dabei passt die Zuordnung des Peaks P2 zum Wendepunkt der Wärmestromkurve recht gut, bei Peak P1 ist hingegen ein Versatz erkennbar. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die Korrelation zwischen diesen

⁸Die dargestellte Zyklierzeit lässt sich mit den Faraday'schen Gesetzen in die aktuelle Zellkapazität umrechnen.

6 Kalorimetrie

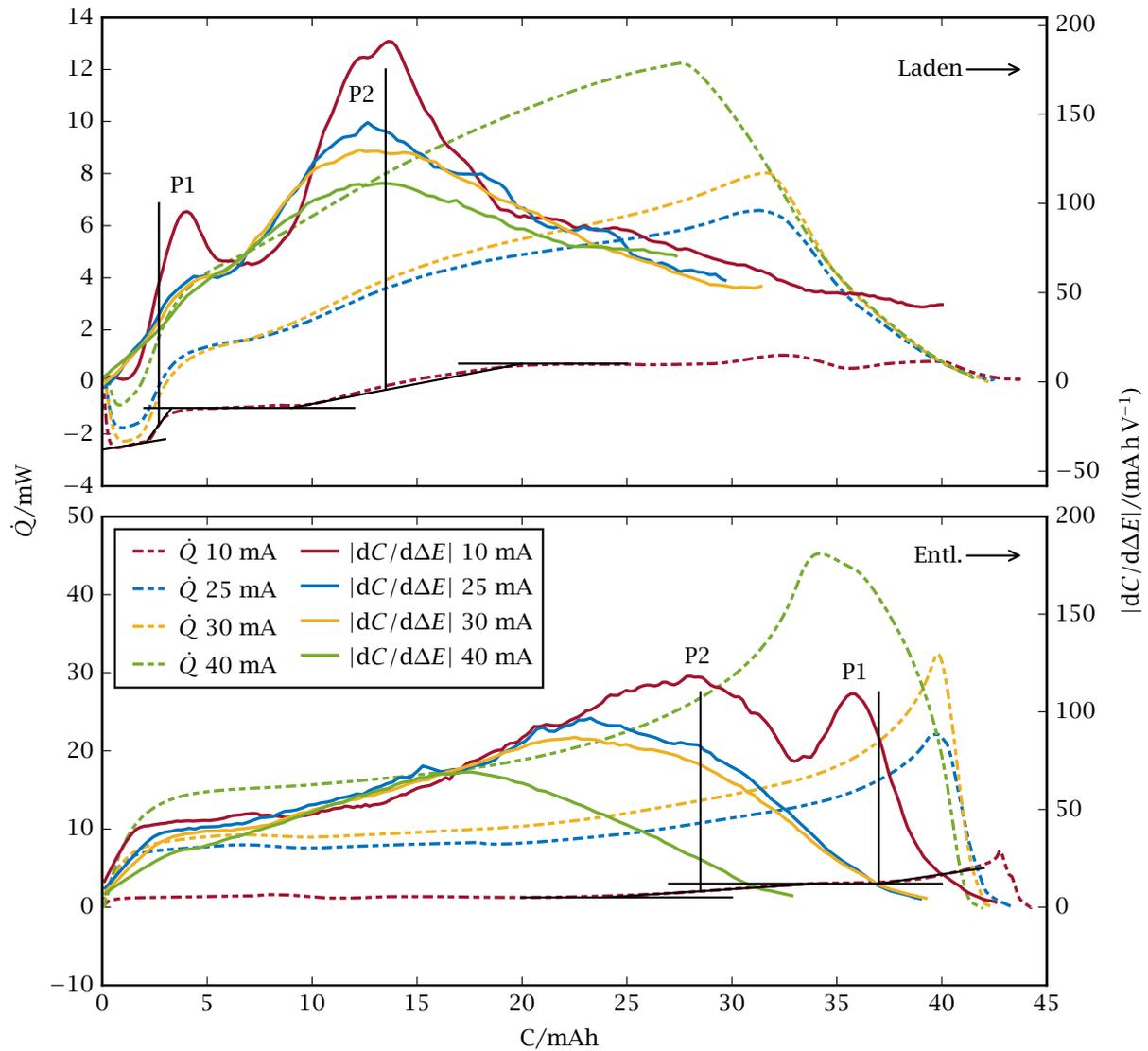


Abbildung 6.6: Wärmestrom sowie nach der Zellspannung differenzierte Ladung in Abhängigkeit von der Zellkapazität bei 30 °C.

beiden Kurven (\dot{Q} und $\frac{dC}{d\Delta E}$) zur Interpretation der Wärmeentwicklung zu nutzen. Um allerdings verlässliche Schlüsse ziehen zu können, sind die hier dargestellten Werte nicht aussagekräftig genug. Dies liegt zum einen an den vergleichsweise hohen C-Raten, welche die einzelnen Effekte überlagern und eine eindeutige Zuordnung erschweren. Zum anderen treten die Effekte zweier Elektroden simultan auf. Mit Hilfe einer hier fehlenden Referenzelektrode könnte die Zuordnung der einzelnen Effekte zu einer der Elektroden und deren Phasenänderungen exakter erfolgen sowie die Ursache des Versatzes bei Peak P1 eventuell erklärt werden.

Basierend auf den Phasendiagrammen der beiden Elektrodenwerkstoffe korreliert der breitere Peak (P2) am wahrscheinlichsten mit einer Überlagerung des II+I Zweiphasengebietes des LCO und dem S 2L/2 Zweiphasengebiet des Graphits. Der schmalere Peak (P1) resultiert entsprechend hauptsächlich aus dem Spannungseinfluss des S 1'4 Phasengebietes der Anode. Die Diagramme der restlichen Parameter (Strom und Temperatur) befinden sich im Anhang (Abbildungen D.5, D.6, D.7 und D.8).

Die farbig hinterlegten Flächen in Abbildung 6.2 zeigen, dass die Wärmeentwicklung beim Entladen wesentlich größer ist als beim Laden. Für dieses Verhalten sind hauptsächlich zwei Gründe verantwortlich: Zunächst existiert eine Lücke in der Wärmeentwicklung, ausgelöst durch den unterschiedlichen Verlauf der Reaktionswärmen in beiden Richtungen. Dadurch verlaufen beim Entladen sowohl die reversiblen als auch die irreversiblen Anteile exotherm. Beim Laden hingegen bleiben nur die irreversiblen Anteile über den gesamten Verlauf exotherm. Der zweite Grund ist der Innenwiderstand der Zelle, welcher beim Laden kleiner als beim Entladen ist (vgl. Abbildung 6.7). Durch die Auswertung der Spannungs-Strom-Charakteristika der Konstantstrommessungen kann der Widerstand berechnet werden [64]. Dabei wird für verschiedene SoC die Spannung über dem Strom aufgetragen. Die Steigungen der sich ergebenden Spannungs-Strom-Geraden stellen den Widerstand dar.

Auch bei LMO-Zellen tritt dieses Verhalten auf (vgl. [63]). Der Grund für den beim Entladen größeren Innenwiderstand wird von Heubner et al. [62] mit einer Behinderung in der Kinetik der Lithium-Diffusion im LCO, welche durch die Phasenumwandlung erster Ordnung ausgelöst wird, beschrieben. Zusätzlich wird ein Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie für die Oxidation von Co^{3+} und der Aktivierungsenergie für die Reduktion von Co^{4+} angegeben. Daraus resultiert, dass die Delithierung des LCO

(Laden) gegenüber der Lithiierung (Entladen) energetisch bevorzugt ist. Zhang et al. [146] kommen mit Hilfe eines semiempirischen Modells zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Der große Anstieg in der Wärmeentwicklung am Ende des Entladevorgangs (kleiner SoC) basiert auf dem Anstieg des Innenwiderstands der Knopfzelle.

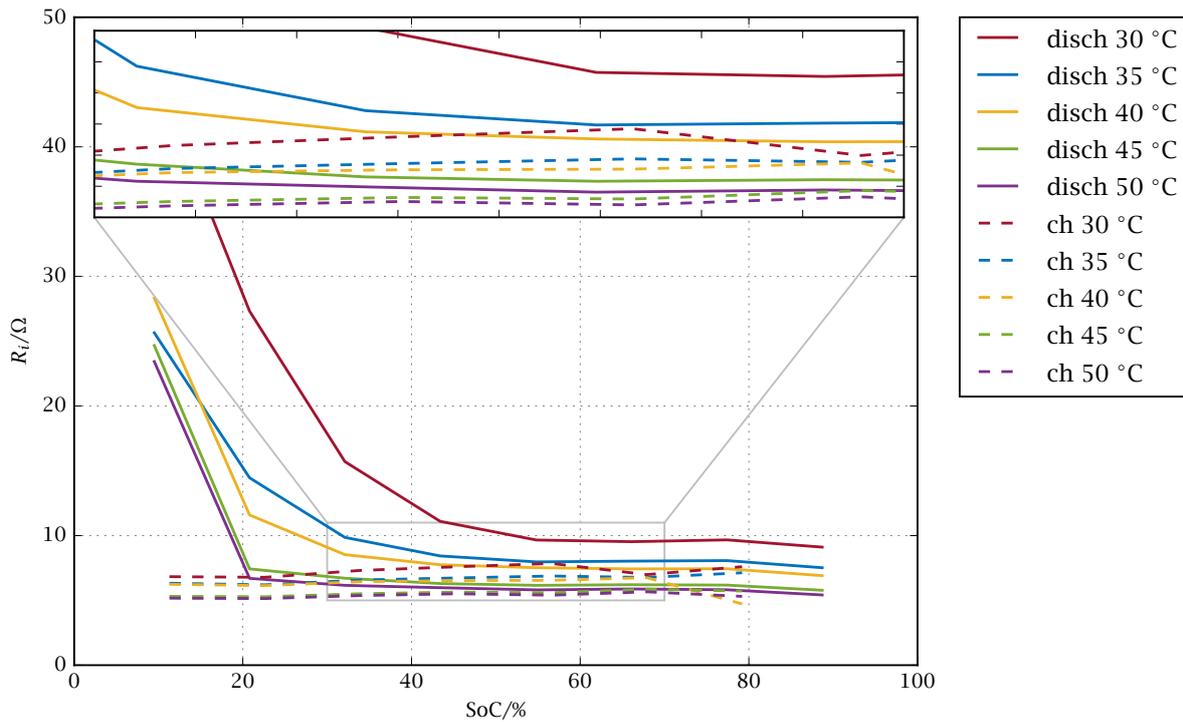


Abbildung 6.7: Zellwiderstand über SoC; Abschätzung aus den $\Delta E-I$ Charakteristika der Konstantstrom-Messungen.

Infolge der simultanen Messung von Wärmeströmen und elektrischen Größen der Zelle, wie Spannung und Strom, kann der energetische Wirkungsgrad entsprechend den Gleichungen (6.1) und (6.2) mit $W_{el} = \int P_{el} dt$ berechnet werden. Dabei muss beachtet werden, dass diese Definition des Wirkungsgrades nicht mit gängigen Definitionen [22, 147, 148] übereinstimmt, da hier nicht die Energiebeträge zwischen Laden und Entladen, sondern die Energiebilanz eines einzelnen Teilzyklus betrachtet wird (vgl. [140]).

$$\eta_{ch} = \frac{W_{el,ch} - Q_{ch}}{W_{el,ch}} \quad \text{mit } W_{el,ch} > 0 \quad (6.1)$$

$$\eta_{\text{disch}} = \frac{W_{\text{el,disch}}}{W_{\text{el,disch}} - Q_{\text{disch}}} \quad \text{mit } W_{\text{el,disch}} < 0 \quad (6.2)$$

Bei den Messungen variierten die Wirkungsgrade zwischen 95,4% und 83,4% beim Entladen und zwischen 101,0% und 95,2% beim Laden. Wirkungsgrade > 1 resultieren aus der Energieaufnahme aus der Umgebung. Tabelle 6.1 listet die berechneten Wirkungsgrade für die verschiedenen Messungen auf. Man erkennt, dass mit steigender Temperatur und sinkendem Strom die Effizienz der Zellreaktion zunimmt. Im Ver-

Tabelle 6.1: Teilzyklus-Wirkungsgrade nach Gleichung (6.1) und (6.2).

$\eta/-$ I/mA	$T/^\circ\text{C}$		30		35		40		45		50	
	ch	disch	ch	disch	ch	disch	ch	disch	ch	disch	ch	disch
10	1,001	0,942	1,004	0,946	1,005	0,949	1,009	0,952	1,010	0,954	1,010	0,954
25	0,966	0,892	0,980	0,914	0,982	0,918	0,989	0,927	0,990	0,929	0,990	0,929
30	0,965	0,884	0,973	0,901	0,975	0,907	0,983	0,917	0,980	0,921	0,980	0,921
40	0,952	0,834	0,960	0,865	0,963	0,883	0,972	0,897	0,974	0,903	0,974	0,903

gleich zu den Werten in Tabelle 6.1 kann mittels Gleichung (6.3) der Wh-Wirkungsgrad berechnet werden.

$$\eta_{\text{Wh}} = \frac{W_{\text{el,disch}}}{W_{\text{el,ch}}} \quad (6.3)$$

Tabelle 6.2 stellt die berechneten Werte dar. Im Allgemeinen sind diese Werte kleiner, außer bei der niedrigsten C-Rate, bei der Wärme aus der Umgebung aufgenommen wurde. Zusätzlich weisen sie die gleichen Tendenzen wie die Wirkungsgrade der Teilzyklen auf.

Tabelle 6.2: Wh-Effizienz.

$\eta_{\text{Wh}}/-$ I/mA	$T/^\circ\text{C}$				
	30	35	40	45	50
10	0,949	0,949	0,955	0,962	0,963
25	0,874	0,904	0,905	0,920	0,922
30	0,866	0,885	0,890	0,906	0,909
40	0,812	0,843	0,857	0,878	0,883

Allerdings ist die Vergleichbarkeit beider Datensätze begrenzt, da jeweils verschiedene Prozesse betrachtet werden.

Abbildung 6.8 zeigt die über der Zellkapazität aufgetragen Wärmestromsignale. Die Form der Kurven ist in allen Fällen ähnlich, variiert aber mit der Temperatur und dem Strom. Des Weiteren ist das erwartete Verhalten erkennbar, bei dem mit größeren C-Raten weniger Kapazität aus der Zelle genutzt werden kann. Die Spitzenwerte der Entladekurven werden mit steigender Temperatur kleiner, was auf eine erhöhte Effizienz hindeutet. Vergleicht man die maximale Kapazität der verschiedenen Temperaturen, zeigen sich gegenläufige Tendenzen (vgl. Abbildung D.1 im Anhang). Bei hohen C-Raten steigt die verfügbare Zellkapazität mit zunehmender Temperatur leicht an, was wiederum durch die vergrößerte Effizienz bedingt ist. Bei kleinen C-Raten nimmt die Kapazität mit steigender Temperatur hingegen ab. Betreibt man elektrochemische Zellen bei erhöhten Temperaturen, wird die Selbstentladung begünstigt und muss daher berücksichtigt werden [147].

Aufgrund der im Vergleich zu den normalen Betriebsbedingungen relativ hohen Temperaturen während der Messungen trat eine beschleunigte Alterung auf und die nutzbare Kapazität nahm ab. Bei der Analyse der Daten kann demnach eine verringerte Kapazität auch mit einer fortschreitenden Alterung erklärt werden. Die Messungen bei 40 °C weisen eine Kapazität auf, die nicht in die Serie der restlichen Messungen passt, da sie deutlich kleiner ist (durchschnittlich 4,2%). Der Grund für diese Abweichung ist in der Messreihenfolge zu finden. Da die Zyklen bei dieser Temperatur als letztes gemessen wurden, weist die Zelle bereits eine gewisse Alterung auf und daher eine verringerte Kapazität. Diese Tatsache unterstreicht, dass bei solchen Messungen der Gesundheitszustand (State of Health, SoH) der Zellen ebenfalls berücksichtigt werden muss. Eine Wiederholung der Messungen mit 25 mA und 35 °C nach Beendigung der Zyklertests ergab eine Verringerung der Kapazität um ungefähr 6% im Vergleich zu den ersten Messungen mit diesen Parametern. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Zelle bereits 105 Mal zyklert. Laut dem Datenblatt liegt der normale Kapazitätsverlust bei dieser Zyklenzahl bei ca. 2%.

Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluss des Stroms auf die Position (Zellkapazität) des Peak-Maximums ab (vgl. Abbildung D.1 und D.2 im Anhang), weshalb die Spitzenwerte der Entladekurven in Abbildung 6.8 dichter beieinander liegen. Dies entspricht einem effizienteren Betrieb der Zelle, da Transportprozesse der aktiven

6 Kalorimetrie

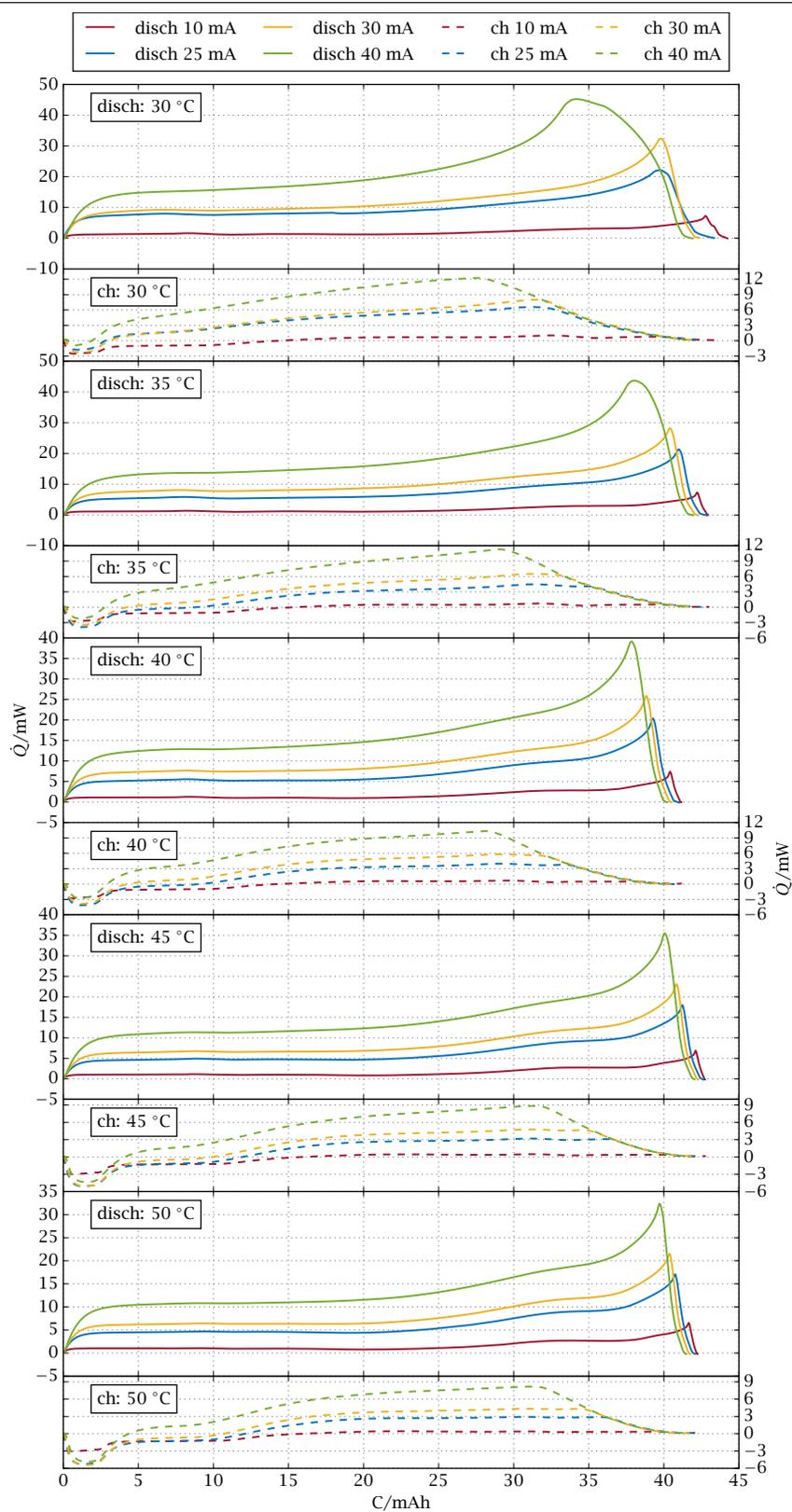


Abbildung 6.8: Lade- und Entladewärmeströme über der Zellkapazität für Temperaturen zwischen 30 °C und 50 °C, Strom (10 mA bis 40 mA) als Parameter.

Spezies begünstigt sind und daher ein größerer Strom weniger Einfluss hat. Bei höheren Stromstärken beobachtet man eine größere Variation der gemessenen maximalen Wärmeentwicklung mit der Temperatur, d. h. bei kleineren C-Raten hat eine erhöhte Temperatur einen kleineren Effekt auf die Zelleffizienz (vgl. Abbildungen D.3 und D.4 im Anhang).

In den folgenden Diagrammen werden die integrierten Wärmeströme der einzelnen Teilpeaks der Lade- und Entladevorgänge verglichen. Abbildung 6.9 (a) zeigt die Energie des endothermen Teilpeaks während des Ladens, wobei jeder Balken den arithmetischen Mittelwert der fünf Zyklen repräsentiert. In dieser Abbildung ist die Richtung der z-Achse umgedreht. Man erkennt, dass der endotherme Anteil mit steigender Tem-

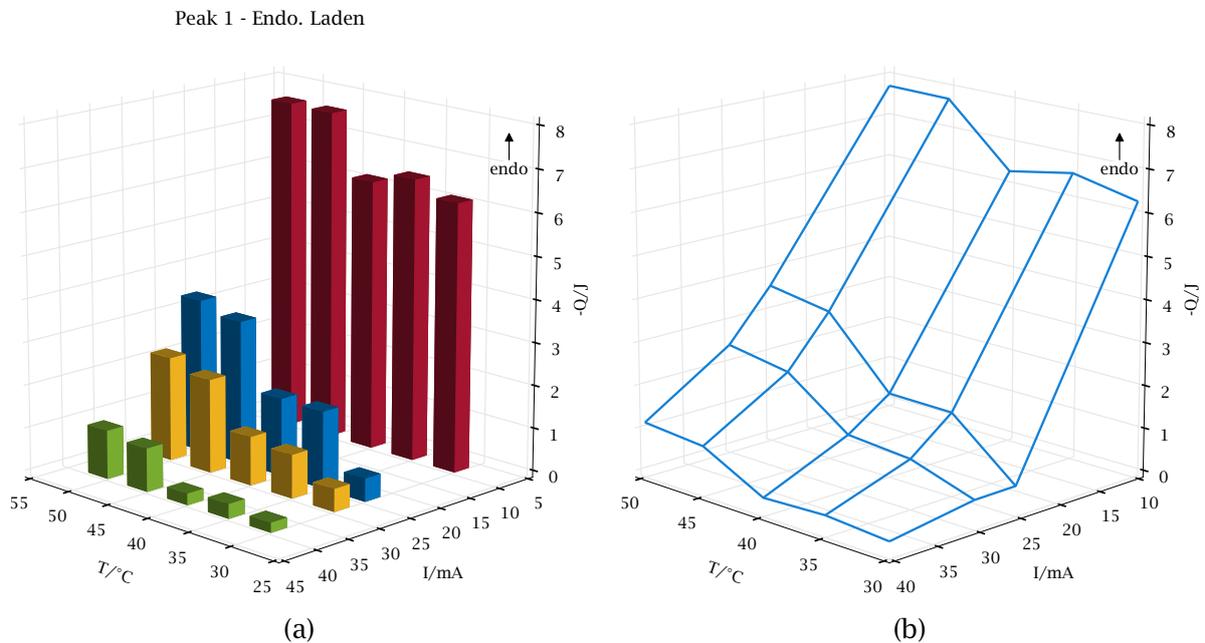


Abbildung 6.9: Peak 1: Endothermisch Laden. (a) Wärmeentwicklung für verschiedene Parameter. (b) Netzdarstellung zur besseren Erkennbarkeit der Abhängigkeiten von I und T .

peratur sowie sinkender Stromstärke zunimmt. Die Werte bei 40°C passen allerdings nicht zum generellen Verlauf, sie verlaufen bei kleineren Werten, was einem mehr exothermen Reaktionsverlauf entspricht. Wie oben bereits erläutert, ist der Grund für diese Abweichung eine Verschlechterung des SoH. Auch die Parameterkombination von 30°C und 25 mA folgt nicht dem Trend der übrigen Messungen. Die Zunahme der

erzeugten Wärmemenge mit steigender C-Rate kann mit dem Anstieg von irreversiblen Wärmen, wie beispielsweise der Joule-Wärme, verknüpft werden, die immer exotherm sind. Abbildung 6.9 (b) zeigt eine Gitternetz-Darstellung, wodurch das Erkennen von Trends vereinfacht wird.

Der zweite Teil der während des Ladens umgesetzten Wärme ist in Abbildung 6.10 (a) dargestellt. Im Vergleich zu den restlichen Datensätzen, liegen die Werte der integralen Wärme bei 40 °C auch hier höher. Der Teilzyklus bei 30 °C und 25 mA weist ebenfalls eine Abweichung auf, deren Ursache zurzeit allerdings noch ungeklärt ist. In Abbildung 6.10 (b) ist eine leichte quadratische Abhängigkeit der Wärmeentwicklung vom Strom zu erkennen. Zwar erscheinen die Kurven linear, doch bei kleineren Temperaturen kann eine Abweichung vom linearen Verlauf ausgemacht werden. Unterstützt wird die Annahme einer quadratischen Abhängigkeit von den Beobachtungen der übrigen Datensätze, besonders unter Berücksichtigung von Gleichung (6.4). Vernachlässigt man die Ausreißer bei 40 °C sowie 30 °C und 25 mA, nimmt die Wärmeentwicklung mit der Temperatur ebenfalls quadratisch ab.

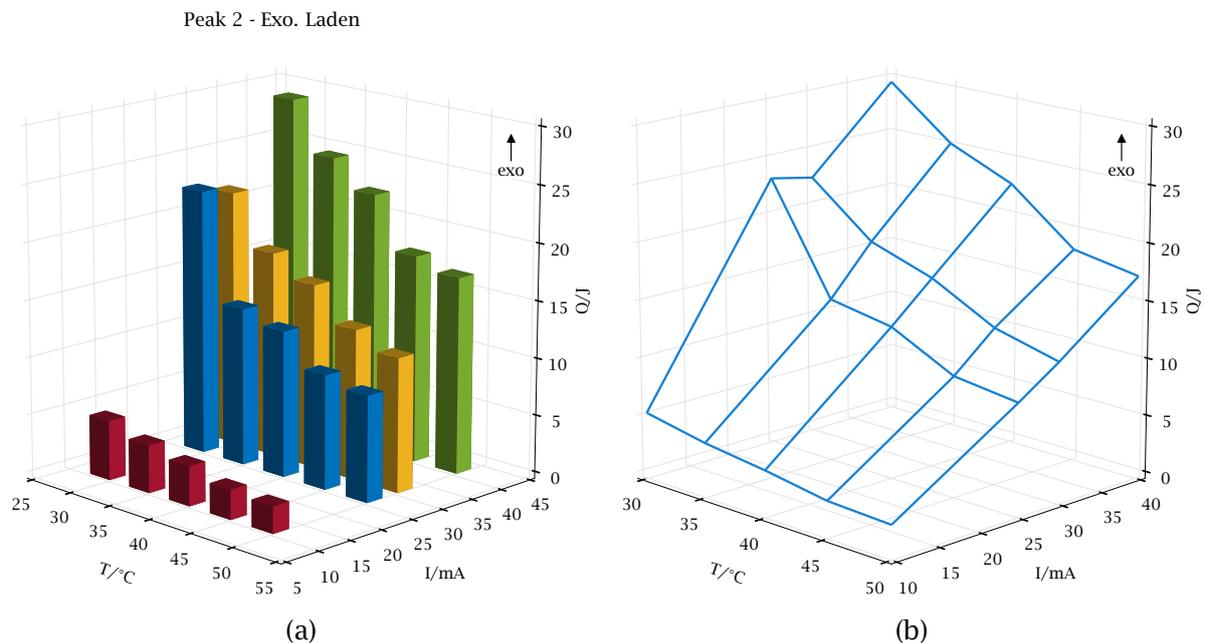


Abbildung 6.10: Peak 2: Exothermisch Laden. (a) Wärmeentwicklung für verschiedene Parameter. (b) Netzdarstellung zur besseren Erkennbarkeit der Abhängigkeiten von I und T .

Abbildung 6.11 zeigt die Wärmeentwicklung der Entladezyklen. Hier verläuft die Wärmeentwicklung ausschließlich exotherm. Auch hier zeigen die Messungen bei 30 °C und 25 mA einen auffälligen Verlauf. Im Gegensatz dazu ist bei der Entladung die Abweichung bei 40 °C nicht mehr erkennbar. Eine mögliche Ursache hierfür kann der generell höhere Wärmewert sein, welcher den Effekt überlagert und kaschiert. Des Weiteren haben Liu et al. [63] für LMO Zellen gezeigt, dass die Alterung einen größeren Einfluss auf den Lade- als auf den Entladevorgang hat. Obwohl sich die beiden Kathodenwerkstoffe unterscheiden, könnte diese Aussage aufgrund ihrer Ähnlichkeit auch hier zutreffen. Im Rahmen weiterer Messungen muss in Zukunft der unterschiedliche Einfluss der Zellalterung auf den Lade- und Entladevorgang des LCO überprüft werden. Die generierte Wärme weist, wie zuvor, eine quadratische Abhängigkeit vom Strom auf. Dies ist besonders bei kleinen Temperaturen erkennbar. Der quadratische Verlauf ist mit den irreversiblen Anteilen verknüpft, wie anhand von Gleichung (6.4) ersichtlich ist. Gleichung (4.23) kann als Funktion des Innenwiderstands dargestellt werden, indem man die Überspannungen ersetzt.

$$\dot{Q}_{\text{irrev}} = I^2 R_i \quad (6.4)$$

Die Abhängigkeit der integralen Wärme des Entladevorgangs von der Zelltemperatur verläuft ebenfalls quadratisch (vgl. Abbildung 6.11 (b)), wobei unterschiedliche Effekte diesen Verlauf beeinflussen: Der Innenwiderstand nimmt mit sinkender Temperatur quadratisch zu und vergrößert sich ebenfalls mit fortschreitender Alterung. Im Verlauf der Messungen haben diese beiden Effekte einen gegenläufigen Einfluss. Da die Zyklen bei höheren Temperaturen später gemessen werden, verringert die Temperatur den Innenwiderstand, der abnehmende SoH erhöht ihn jedoch gleichzeitig. Des Weiteren folgt aus den ermittelten Daten, dass $\left| \frac{d^2 Q}{dT^2} \right|$ mit der Temperatur abnimmt und der Einfluss des Stroms auf die Wärmeentwicklung mit steigender Temperatur daher ebenfalls sinkt. In ähnlicher Weise nimmt $\left| \frac{d^2 Q}{dI^2} \right|$ mit sinkendem Strom ab.

Abbildung 6.12 zeigt einen Vergleich der Entladewärmeströme der einzelnen C-Raten für unterschiedliche Temperaturen. Auch hier sind die Subpeaks ((A) und (B)), welche Phasenänderungen repräsentieren, sichtbar. In dieser Darstellung ist der Einfluss der Temperatur auf diese Effekte besonders deutlich. Man erkennt, dass der Abstand zwischen (A1) und (A2) mit der Temperatur abnimmt, was konsistent mit dem sich

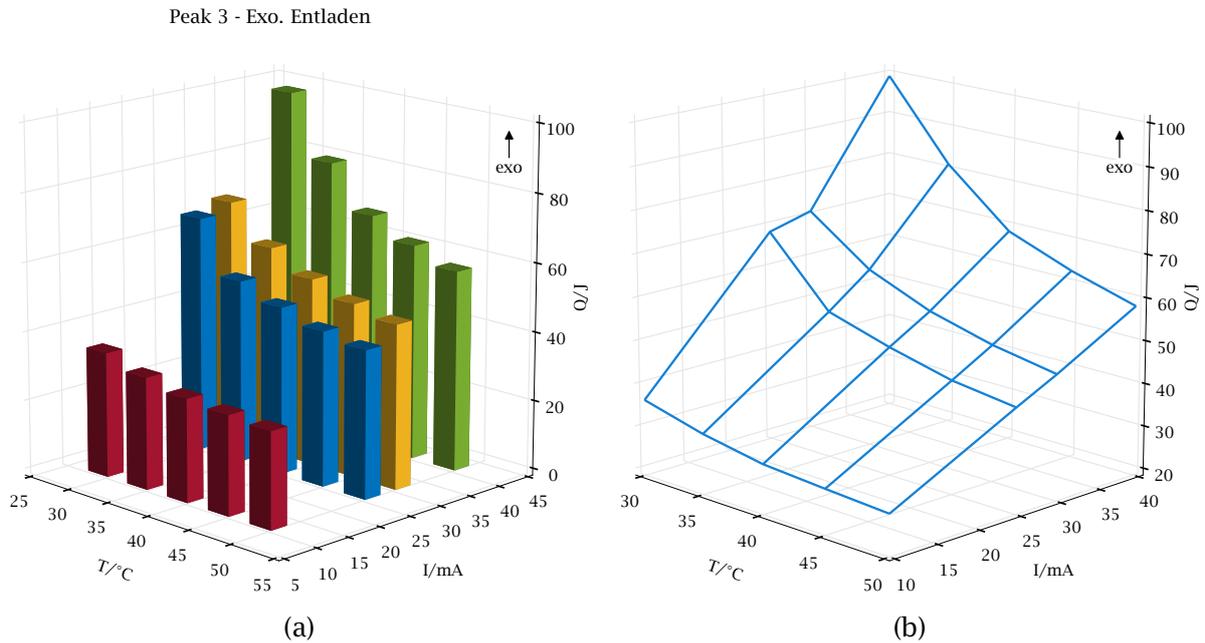


Abbildung 6.11: Peak 3: Exothermisch Entladen. (a) Wärmeentwicklung für verschiedene Parameter. (b) Netzdarstellung zur besseren Erkennbarkeit der Abhängigkeiten von I und T .

verjüngenden monoklinen Phasengebiet des LCO ist. Des Weiteren werden die Kurven mit steigendem Strom gleichmäßiger, da die zunehmenden irreversiblen Wärmean- teile dominieren. Aus dieser Darstellung lassen sich ähnliche Informationen wie aus den früheren Abbildungen entnehmen. So ergibt sich auch hier, dass der maximale Wärmestrom mit steigendem Strom und sinkender Temperatur zunimmt. Außerdem verringert sich $\left| \frac{d^2 \dot{Q}_{\max}}{dT^2} \right|$ mit T und $\left| \frac{d^2 \dot{Q}_{\max}}{dI^2} \right|$ steigt mit I .

In Tabelle 6.3 ist eine Übersicht über die einzelnen Wärmekomponenten gegeben, wobei sich die beim Laden ausgetauschte Wärme durch Addition von $\dot{Q}_{\text{en. ch.}}$ und $\dot{Q}_{\text{ex. ch.}}$ berechnen lässt. Weitere Messungen in kleineren Strom- und Temperaturschritten kön- nen in Zukunft die hier beobachtete quadratische Abhängigkeit der Wärmeentwicklung verifizieren.

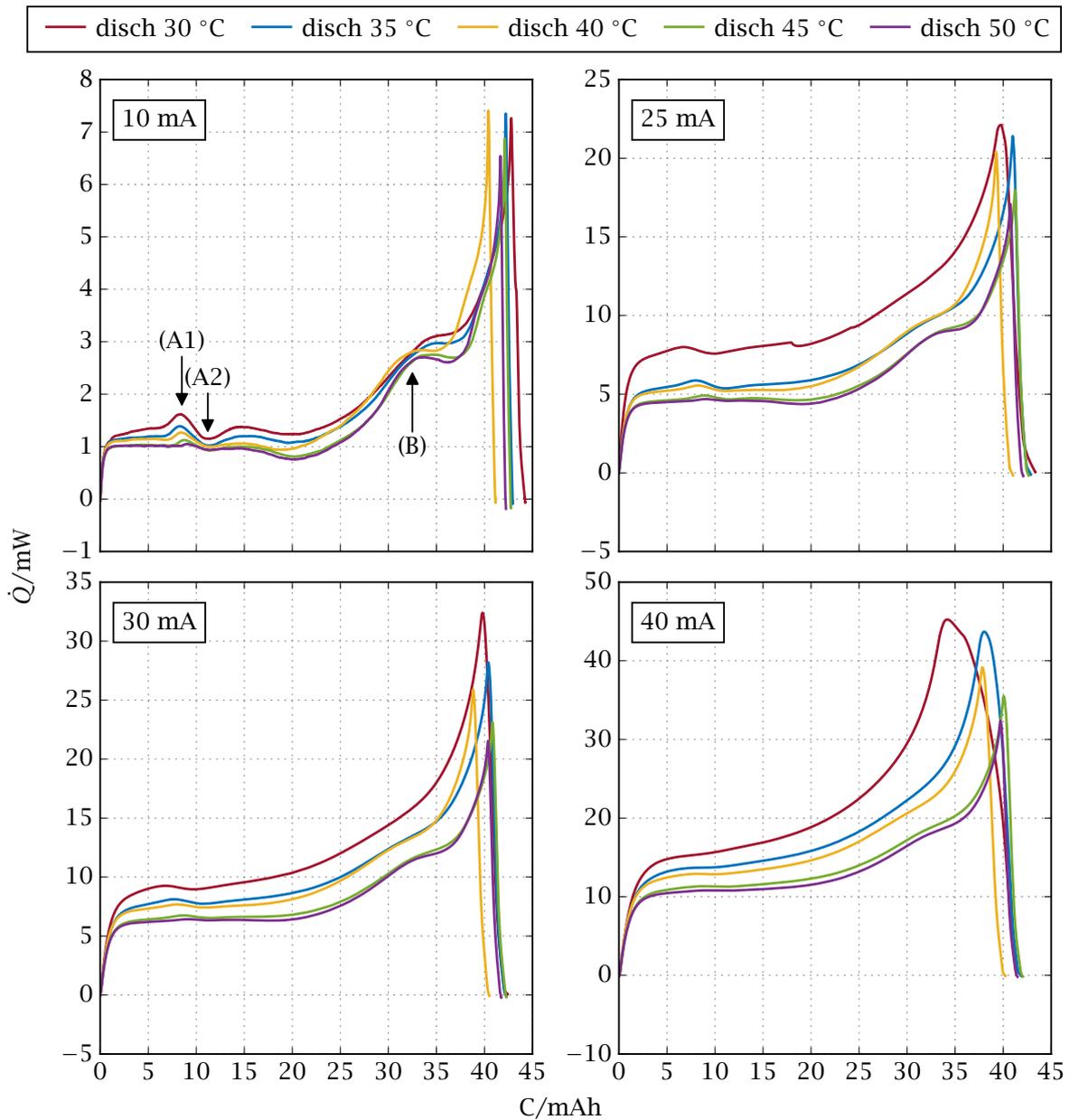


Abbildung 6.12: Lade- und Entladewärmeströme über der Zellkapazität für Ströme zwischen 10 mA und 40 mA, Temperatur (30 °C bis 50 °C) als Parameter.

Tabelle 6.3: Gesamtwärme unterteilt in endothermes Laden, exothermes Laden und exothermes Entladen für alle Parameter.

Q/J / $T/^\circ C$ / I/mA	30	35	40	45	50	
10	-6,3(5)	-6,58(9)	-6,30(1)	-7,70(11)	-7,72(9)	en. ch.
	5,2(6)	4,16(22)	3,47(3)	2,59(4)	2,34(15)	ex. ch.
	36,4(12)	32,5(4)	29,9(3)	29,15(13)	28,0(5)	ex. dis.
25	-0,52(28)	-1,79(5)	-1,81(3)	-3,34(3)	-3,58(3)	en. ch.
	23(3)	13,71(14)	12,74(9)	9,96(7)	9,25(5)	ex. ch.
	68(3)	52,9(5)	48,5(6)	44,9(3)	42,9(3)	ex. dis.
30	-0,53(1)	-1,01(3)	-1,133(14)	-2,18(2)	-2,42(2)	en. ch.
	22,3(2)	17,91(23)	16,05(3)	12,53(4)	11,70(2)	ex. ch.
	70,8(6)	60,36(22)	54,3(4)	50,31(21)	47,64(24)	ex. dis.
40	-0,085(3)	-0,340(13)	-0,44(1)	-1,01(2)	-1,13(2)	en. ch.
	29,4(3)	25,0(4)	22,61(22)	18,11(5)	17,14(5)	ex. ch.
	98,4(13)	80,9(9)	68,3(3)	62,46(9)	58,0(3)	ex. dis.

6.2 Spezifische Wärmekapazitäten von Elektrodenmaterialien

Bei der Auslegung und Modellierung von Batteriesystemen sind die thermodynamischen Kenngrößen der Elektroden von Interesse. Dazu zählt neben der Wärmeleitfähigkeit auch die spezifische Wärmekapazität. Mit ihr kann die Veränderung der Temperatur einzelner Zellen mit einem Wärmeeintrag oder -verlust vorausberechnet werden. Zurzeit wird in verschiedenen Modellen eine konstante Wärmekapazität angenommen. Mit einer Veränderung des SoC sowie fortschreitender Zellalterung ist die angenommene Konstanz der Kenngrößen allerdings nicht mehr gegeben. Ist die spezifische Wärmekapazität als Funktion des Ladezustandes bekannt, ist eine genauere Vorhersage des Zellverhaltens möglich und der Betrieb kann optimiert werden.

Es erscheint zunächst sinnvoll, das Elektrodenmaterial auf chemischem Wege mit verschiedenen Massenanteilen an Lithium herzustellen. Bei diesem Vorgehen werden jedoch sämtliche Prozesse, die während des Zellbetriebes auftreten und möglicherweise

einen zusätzlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben, vernachlässigt. Hier sind beispielsweise Fehlstellen oder die Verteilung des Lithiums in der Wirtsstruktur zu nennen. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass sich auf elektrochemischem Wege Phasen ausbilden, die sich bei der rein chemischen Synthese der Materialien nicht oder nicht in gleichem Ausmaß ausbilden. In Lithium-Zinn-Elektroden haben Hirai et al. [127] in elektrochemisch präparierten Elektroden die α -Sn-Phase nachgewiesen. Diese Niedrigtemperaturphase tritt bei normaler Herstellung der Materialien nicht auf. Daher ist es sinnvoll, die Materialien auf einem möglichst realistischen Weg zu erstellen. Im Falle der nachfolgend vorgestellten Materialien bedeutet dies, dass die Elektroden zyklisiert und anschließend aus der Zelle extrahiert werden. So können die Materialien unter realistischen Bedingungen analysiert werden.

Zur Erprobung des Verfahrens kamen in dieser Arbeit NMC-Kathoden mit einem Ni:Mn:Co-Verhältnis von 1:1:1 zum Einsatz.

6.2.1 NMC111-Rohmaterial

Der erste Schritt bestand in der Analyse des NMC-Rohmaterials. Dabei wurde ein kommerzielles Pulver (MTI, Richmond, USA) im Rahmen eines *Round-Robin* Versuches in fünf verschiedenen Einrichtungen untersucht. Bevor das Rohmaterial einer Untersuchung der spezifischen Wärmekapazität unterzogen werden konnte, erfolgte am KIT eine vollständige Charakterisierung mittels ICP-OES, XRD sowie verschiedener thermischer Analysen [149]. Diese Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Pulver um einphasiges NMC mit der Stöchiometrie $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,32}\text{Mn}_{0,31}\text{Co}_{0,30}\text{O}_2$ handelt. Des Weiteren wurde mit DTA- und TG-Messungen festgestellt, dass bei der Verwendung von reinem Argon als Atmosphäre ein leichter Massenverlust auftritt, der mit der Entstehung von Sauerstoff-Fehlstellen in Verbindung gebracht wird. Aus diesem Grund sollten die Proben nicht über $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden [149].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das NMC-Pulver mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Anlage untersucht. Dabei kamen Pt/Rh-Tiegel (80/20) mit einem Durchmesser von 6,8 mm ($85\text{ }\mu\text{L}$) und Deckel mit einer 0,3 mm Bohrung zum Einsatz. Zum Schutz vor etwaigen Reaktionen zwischen dem Probenmaterial und dem Tiegel wurde ein Al_2O_3 -Einsatz verwendet. Als Standard-Material für die c_p -Messungen wurde eine 0,5 mm dicke α - Al_2O_3 Scheibe mit einem Durchmesser von 5,8 mm und einer Masse von 42 mg

verwendet. Das Temperaturprogramm war für alle Messungen identisch, wobei zunächst eine definierte Starttemperatur von 40 °C angefahren und für 20 min konstant gehalten wurde. Im Anschluss daran erfolgte das Aufheizen mit einer Heizrate von 15 K min⁻¹ auf 800 °C und eine weitere Isothermphase für 10 min. Vorgesehen waren Messungen unter einer synthetischen Luft Atmosphäre (20 % O₂ und 80 % N₂, 99,999 %) sowie unter Argon (99,999 %). Im Verlauf der Messungen stellte sich jedoch heraus, dass bei der Verwendung von synthetischer Luft eine leichte Blaufärbung der Pt/Rh-Tiegel mit wenig reproduzierbaren Basislinien auftritt. REM- und EDX-Analysen konnten die Ursache für die Blaufärbung nicht aufklären, wobei eine Oxidation bei höheren Temperaturen möglich erscheint. Daher wurden nur die Messungen unter Argon verwendet, da hier keine Abweichungen auffällig waren.

Die Probenvorbereitung wurde in der mit Argon gefüllten Glovebox durchgeführt. Es wurden zwischen 43 mg und 45 mg Pulver in den Tiegel eingewogen. Um Hohlräume zu verringern und um einen möglichst guten Kontakt zwischen Pulver und Tiegelboden sicherzustellen, wurde das eingewogene Pulver mit einem Stahlstift von 6 mm Durchmesser komprimiert. Dies erfolgte per Hand, da eine zu hohe Krafteinwirkung den keramischen Einsatz möglicherweise zerbrochen und undefinierte Kontaktbedingungen generiert hätte. Vor den Messungen wurde keine weitere Wärmebehandlung durchgeführt.

Um ein vollständiges Bild der thermischen Eigenschaften von Elektrodenmaterialien zu erhalten und um die Modellierung ihrer Eigenschaften zu untermauern, sind auch Daten außerhalb des normalen Temperaturbereichs von Lithium-Ionen-Zellen notwendig. Zusätzlich können diese Ergebnisse bei der Vorhersage des Werkstoffverhaltens während verschiedener Zerstörungsszenarien, wie beispielsweise dem thermischen Durchgehen oder externen Wärmeeinflüssen, genutzt werden. In Abbildung 6.13 sind die Teilergebnisse dieser Arbeit sowie die Gesamtergebnisse des *Round-Robin* Versuchs dargestellt. Zum Vergleich sind zwei weitere Literaturquellen eingezeichnet. Wie zu erkennen ist, passen die verschiedenen Ergebnisse zusammen, lediglich die Werte von Loges et al. [150] verlaufen etwas niedriger. Die ermittelten c_p -Werte steigen von $(0,793 \pm 0,015) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 47 °C auf $(1,335 \pm 0,029) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 775 °C.

Basierend auf den Ergebnissen des Rohmaterials sollen im folgenden Abschnitt die spezifischen Wärmekapazitäten in Abhängigkeit vom Ladezustand analysiert werden.

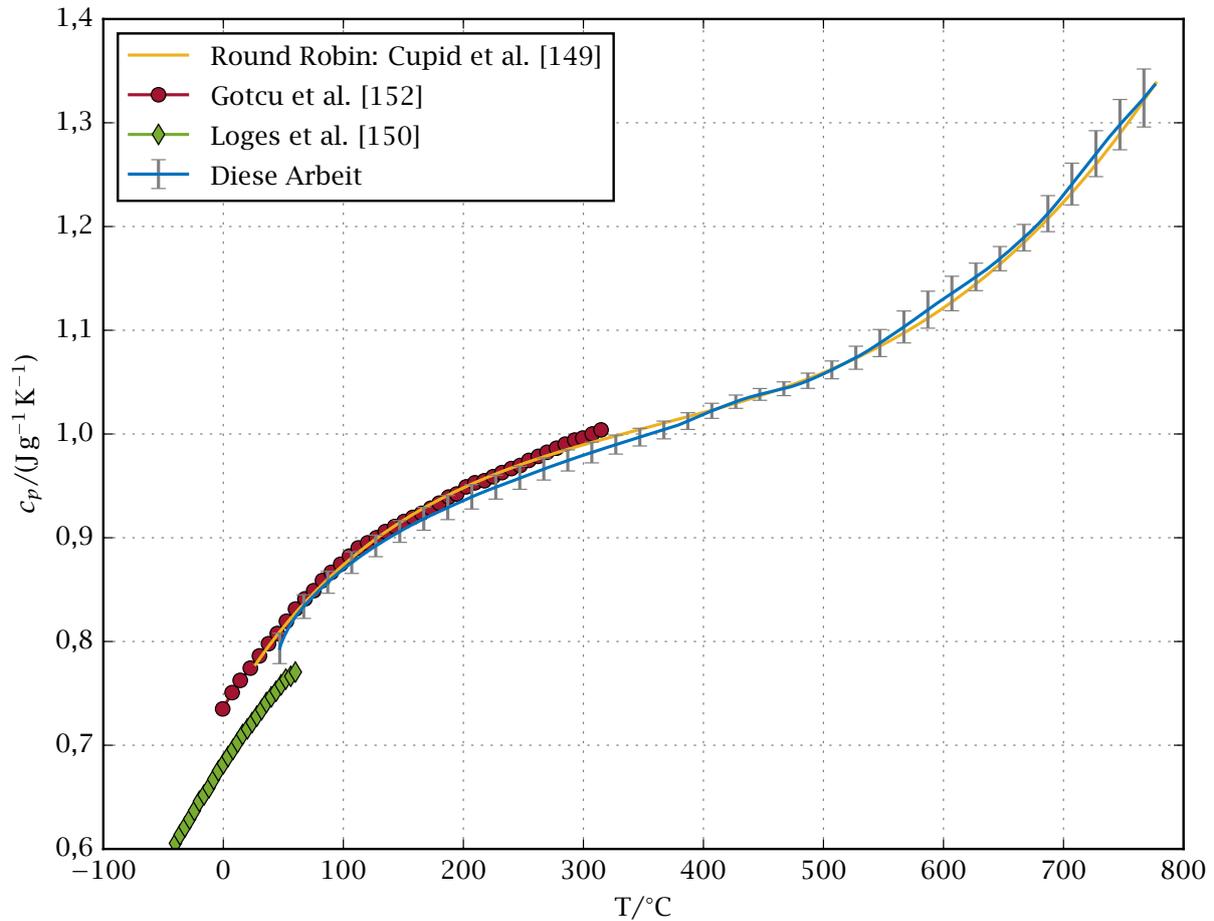


Abbildung 6.13: Spezifische Wärmekapazität von NMC111-Rohmaterial zwischen 47 $^\circ\text{C}$ und 775 $^\circ\text{C}$.

6.2.2 SoC-abhängige spezifische Wärmekapazität von NMC111-Kathoden

Im Labor für Werkstoffthermodynamik standen keine Anlagen zur Verfügung, die die Herstellung eigener Elektroden ermöglichten. Um dennoch die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität vom Ladezustand untersuchen zu können, kamen kommerzielle Elektroden der Fa. Custom Cells (Itzehoe, Deutschland) zum Einsatz. Diese Elektroden wurden in einem standardisierten Herstellungsprozess gefertigt und stammten alle aus der gleichen Charge. Durch die Verwendung professionell gefertigter Elektroden sollte der Einfluss möglicher Herstellungsfehler reduziert werden. Bei den Elektroden handel-

te es sich um Scheiben mit einem Durchmesser von 13 mm. Als Anode kam Graphit und als Kathode das zu untersuchende NMC111 zum Einsatz. Das Kathodenmaterial setzte sich aus 86% Aktivmaterial, 8% Leitruß sowie 6% Polyvinylidenfluorid (PVDF) zusammen und war auf einer 20 µm dicken Aluminiumfolie aufgebracht. Daraus folgte eine Gesamtdicke der Elektrodenscheibe von 95 µm.

Um die Elektroden zyklieren und den SoC einstellen zu können, mussten komplette Zellen aus ihnen gefertigt werden. Da die Demontage bei herkömmlichen Knopfzellen nur mit erheblichem Kraftaufwand möglich ist und dies außerdem die Gefahr birgt, dass die Elektroden beschädigt oder komplett zerstört werden, kamen spezielle Zellgehäuse zur Anwendung. Dabei handelte es sich um Gehäuse der *ECC-PAT-Core* Serie der Fa. EL-Cell (Hamburg, Deutschland). Abbildung 6.14 zeigt eine Schnittdarstellung einer solchen Testzelle. Sie besteht aus einem Gussgestell mit Flügelmutter, in das

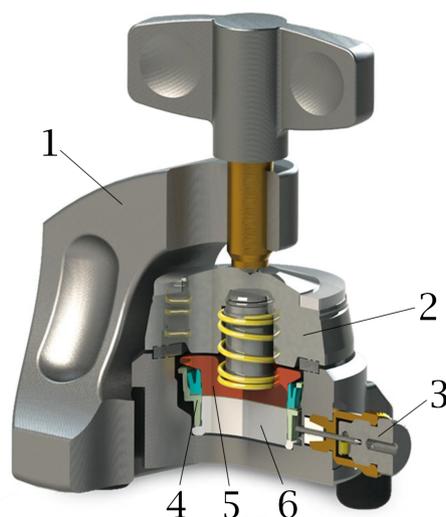


Abbildung 6.14: ECC-PAT-Core Testzelle [151]. 1: C-Gestell mit Flügelmutter, 2: zweigeteiltes Zellgehäuse mit Dichtungsring und Kontaktfeder, 3: optionaler Anschluss für Referenzelektrode, 4: Kunststoffring mit Separator, 5: Kolben für Elektrode, 6: Kolben für Elektrode.

ein Edelstahlgehäuse eingesetzt wird. Im Inneren befindet sich ein Kunststoffring, der den Glasfaserseparator und, falls notwendig, eine Lithium-Referenzelektrode trägt. Die Elektroden werden mit zwei Stahlkolben⁹ im Kunststoffring fixiert. Die Isolation

⁹Es sind auch Kupfer- beziehungsweise Aluminiumkolben möglich.

und Abdichtung erfolgt mit einem weiteren Kunststoffring, der zwischen die beiden Gehäusehälften gelegt wird.

Der Vorteil dieser Testzellen liegt in der einfachen Montage und besonders in der zerstörungsfreien Demontage der Elektrodenfolien. Als Elektrolyt wurden 120 μL einer 1,0 molaren LiPF_6 -Ethylencarbonat (EC):DMC 50:50 Lösung eingefüllt (<15 ppm H_2O und <50 ppm HF, Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland). Nachdem eine Zelle montiert war, blieb sie ca. 72 h stehen, damit der Elektrolyt sich gleichmäßig verteilen konnte.¹⁰ Da die Zelle im entladenen Zustand zusammengebaut wurden, konnte keine Selbstentladung stattfinden. Zunächst wurden die Elektroden nach Herstellerangaben formiert, d. h. einigen definierten Lade- und Entladezyklen unterzogen. Hierzu wurden zwei Zyklen mit einer C-Rate von 1/10 durchlaufen. Im Anschluss folgten zwei Zyklen mit einer C-Rate von 1/5 und dann ein Zyklus mit einer C-Rate von eins. Dieser Prozess soll zum Aufbau der SEI und zur Prüfung der generellen Arbeitsfähigkeit der Elektroden dienen. Da die C-Rate den Strom in Abhängigkeit von der Nennkapazität der Zelle beschreibt, musste letztere zunächst aus den Herstellerangaben berechnet werden. Für die Nennkapazität der NMC-Elektrode ergaben sich 2,791 mA h, woraus die notwendigen Stromstärken abgeleitet wurden. Die Kapazität der Graphit-Elektrode war größer und daher nicht maßgeblich, weil die NMC-Elektrode die maximal entnehmbare Ladungsmenge begrenzte. Im Anschluss an die Formierzyklen folgten drei weitere Zyklen mit einer C-Rate von 1/4. Aus diesen drei Zyklen wurde die tatsächliche Kapazität der aktuellen Elektrode ermittelt und für die Einstellung des SoC genutzt. Insgesamt wurden Elektroden mit den Ladezuständen 0%, 50% und 100% vorbereitet.

Nach dem Zyklieren und Einstellen des SoC wurde die Zelle demontiert und die Elektroden entnommen. Die Kathode wurde dann mit DMC ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland) gespült, um Reste des Elektrolyten zu entfernen. Anschließend wurde die Beschichtung vorsichtig mit einem Skalpell und einem Spatel von der Aluminiumfolie entfernt. Dabei musste darauf geachtet werden, dass keine Aluminiumpartikel in der Probe zurückblieben. Das auf diesem Weg gewonnene Probenmaterial wurde dann in einen Pt/Rh-Tiegel mit Al_2O_3 -Einsatz gefüllt und verdichtet. Vor der eigentlichen c_p -Messung wurde die Probe in der STA-Anlage getrocknet, wodurch der Massenverlust

¹⁰Die Planung der Experimente erlaubte hier keine kürzeren Zeiträume.

beobachtet werden konnte. Zu Beginn war ein deutlicher Verlust erkennbar, der auf Reste des DMC zurückgeführt wird.

Da neben dem Aktivmaterial zwei weitere Komponenten in der Probe enthalten sind, musste ausgeschlossen werden, dass sie zum Massenverlust beitragen. Der Temperaturbereich der Messungen erstreckte sich von 40 °C bis 350 °C, weshalb ein Verlust an Leitruß wenig wahrscheinlich erscheint. Dagegen erfährt der Binder (PVDF) eine Phasenumwandlung und zersetzt sich womöglich. Daher wurde zusätzlich reines PVDF (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland) analysiert.

Zunächst erfolgte eine DSC-Messung in Aluminium-Tiegeln mit zwei Aufheizungen. Die erste Aufheizung dient dazu, die thermische Vorgeschichte des Kunststoffes zu eliminieren sowie einen besseren Kontakt zur Tiegeloberfläche herzustellen. In Abbildung 6.15 sind die beiden DSC-Kurven dargestellt. Man erkennt, wie der dem Schmelzpeak vorgelagerte, ungleichmäßige Kurvenverlauf (50 °C bis 110 °C) bei der zweiten Aufheizung verschwindet. Des Weiteren kann anhand des Schmelzpeaks sowie der Kurvenform ein Vergleich zu den späteren Effekten des gesamten Elektrodenmaterials durchgeführt werden. Im Gegensatz zu Metallen wird bei Polymeren die Peaktemperatur als Schmelzpunkt genutzt, da der extrapolierte Onset nur wenig reproduzierbar bestimmt werden kann. Nach den beiden Aufheizungen wurde die PVDF-Probe noch für weitere 2 h bei 350 °C gehalten, wobei kein nennenswerter Massenverlust festgestellt werden konnte. Da auch bei den Messungen des NMC-Rohmaterials (auch bei deutlich größeren Temperaturen bis zu 775 °C) kein Massenverlust festgestellt wurde, kann angenommen werden, dass der beobachtete Massenverlust hauptsächlich von den verwendeten Lösungsmitteln stammt.

Auch die spezifische Wärmekapazität des Binders wurde ermittelt. Hierzu kamen sowohl Aluminium-Tiegel als auch PT/Rh-Tiegel mit Keramikeinsatz zur Anwendung. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit nahtlos in die Kurve von Loges et al. [150] übergehen. Die Kurve aus der Arbeit von Gotcu et al. [152] verläuft bei leicht größeren Werten, auch ist bei ungefähr -40 °C der Glasübergang des Polymers zu erkennen. Da bei einer Phasenumwandlung die Wärmekapazität nicht definiert ist, wurde der Bereich des Schmelzpeaks interpoliert. Dies erfolgt, um trotz des breiten Schmelzbereichs ausreichend Datenpunkte zu erhalten. Hierdurch wird die Vergleichbarkeit mit den

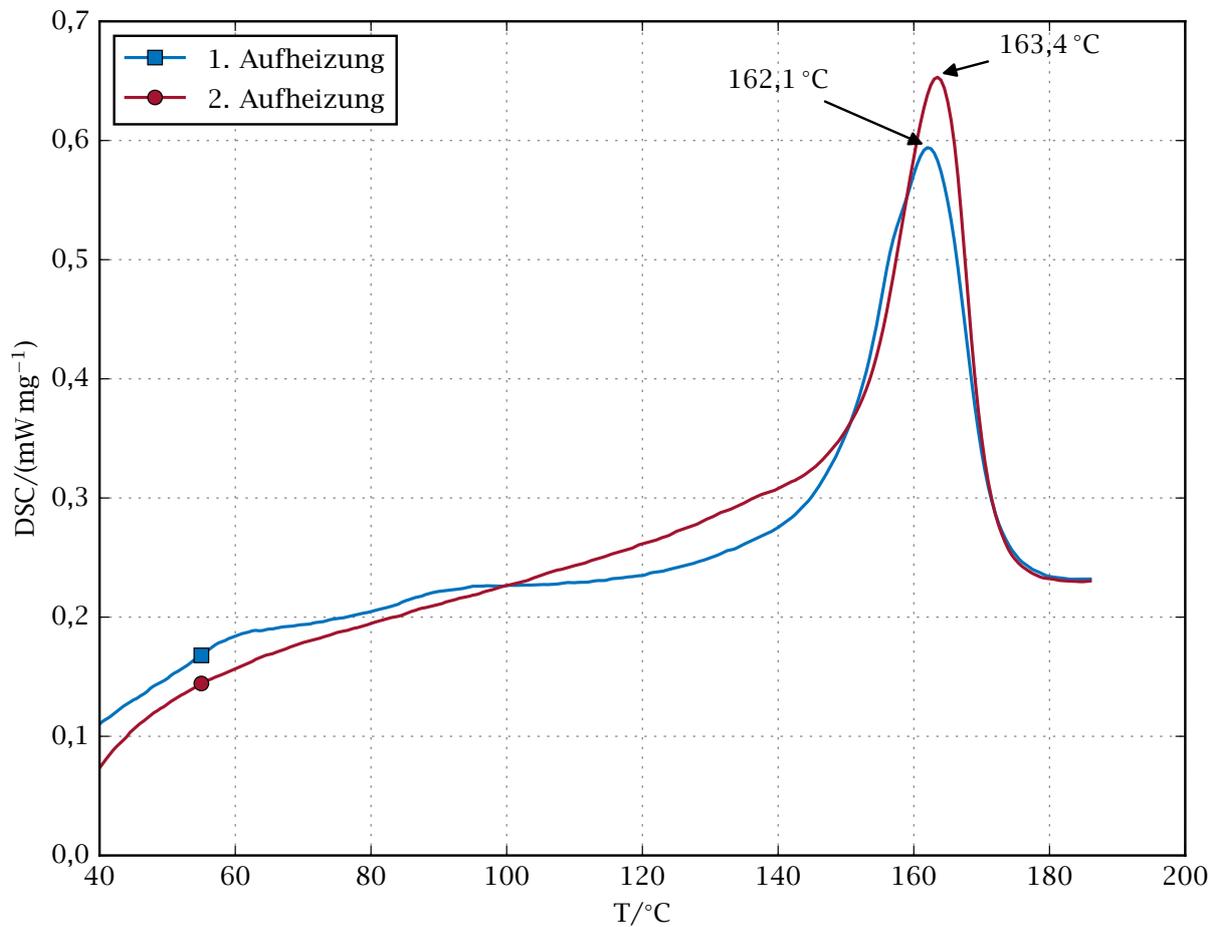


Abbildung 6.15: DSC-Analyse von PVDF.

spezifischen Wärmekapazitäten der anderen Komponenten verbessert. Die Interpolation erfolgte mit Hilfe einer Potenzreihe, die in Gleichung (6.5) angegeben ist.

$$c_p = A + B \cdot T^{-2} + C \cdot T + D \cdot T^2 \quad (6.5)$$

Dabei wurden die Messwerte vor Beginn und nach Beendigung des Schmelzvorganges (≈ 80 °C bis ≈ 190 °C) zusammen gefittet und, basierend auf dieser Regression, Werte für den Schmelzbereich interpoliert. Untermauert wird dieser Ansatz mit der Beobachtung, dass zwischen der spezifischen Wärmekapazität des festen und des geschmolzenen PVDF kein ausgeprägter Sprung erkennbar ist. Tabelle 6.4 gibt die einzelnen Werte der Koeffizienten wieder. Da hier die spezifischen Wärmekapazitäten der Elektroden

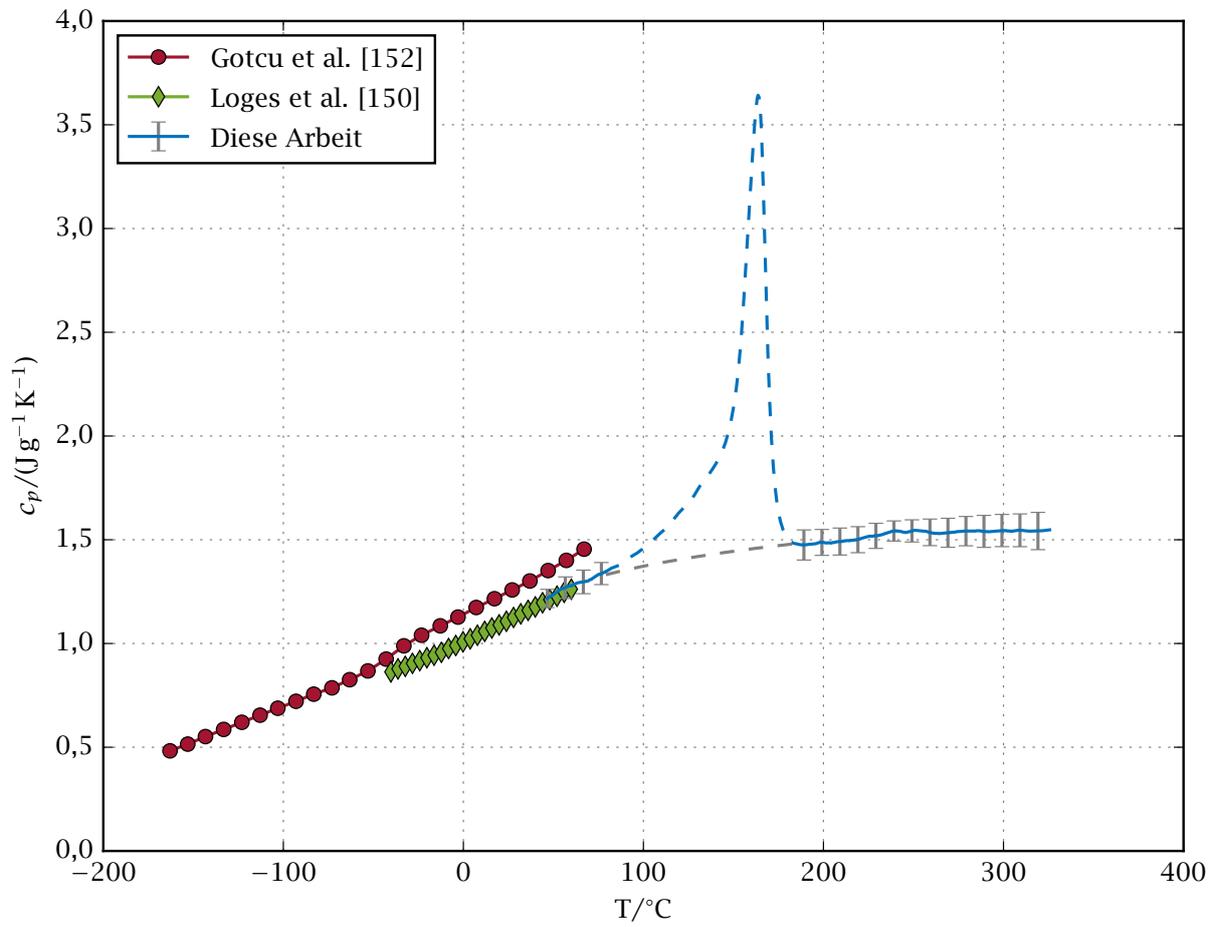


Abbildung 6.16: Spezifische Wärmekapazität des PVDF-Binders zwischen 46 $^{\circ}\text{C}$ und 325 $^{\circ}\text{C}$.

Tabelle 6.4: Koeffizienten der c_p -Potenzreihe von PVDF.

A	B	C	D
1,221 88	$-1,841 18 \cdot 10^2$	$1,995 55 \cdot 10^{-3}$	$-3,042 94 \cdot 10^{-6}$

mit den Werten ihrer einzelnen Materialien nur qualitativ verglichen werden, sind die exakten numerischen Werte weniger von Bedeutung. Die spezifische Wärmekapazität der auf SoC null zyklerten, also vollständig interkalierten Kathoden wird mit den Wärmekapazitätswerten der sonstigen Komponenten verglichen. In Abbildung 6.17 sind die hier gemessenen Kurven zusammen mit einer Literaturkurve für Kohlenstoff dargestellt. Da die temperaturabhängige Wärmekapazität von Leitruß nicht verfügbar war, wurde die Kurve für Kohlenstoff in der Graphit-Modifikation aus der *FactSage 7.0 FactPs* Datenbank [66] genutzt. Kombiniert man die einzelnen Wärmekapazitäten gewichtet nach ihrem jeweiligen Massenanteil (vgl. Gleichung (6.6)), zeigt sich, dass die spezifische Wärmekapazität der zyklerten Elektrodenbeschichtung mit den kombinierten Einzelwerten in guter Übereinstimmung ist.

$$c_p = \sum_{i=1}^n x_i \cdot c_{p,i} \quad (6.6)$$

Damit lässt sich die Modellierung der Wärmekapazitäten dahingehend unterstützen, dass fehlende Werte aus den spezifischen Wärmekapazitäten der Einzelstoffe berechnet werden können.

In Abbildung 6.18 sind die einzelnen Messkurven für die verschiedenen Ladezustände abgebildet. Insgesamt wurden zwei Zellen mit einem SoC von 0%, drei Zellen mit 50% und zwei Zellen mit 100% untersucht. Eine grobe Tendenz zu kleineren spezifischen Wärmekapazitäten mit zunehmendem SoC ist erkennbar. Allerdings ist die Aussagekraft der Ergebnisse begrenzt, da die Streuung der Werte in der selben Größenordnung wie die SoC-Abhängigkeit liegt. So verlaufen zwei der drei SoC 50% Kurven weitestgehend auf den 0% Kurven, die dritte hingegen zwischen den Extremwerten. Weiterhin ist erkennbar, dass die Kurven der vollständig geladenen Zellen bei den höchsten Temperaturen um fast $0,2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ voneinander abweichen. Verschiedene Ursachen können für diese uneindeutigen Resultate verantwortlich sein. Zunächst ist die verfügbare STA-Anlage in der aktuellen Konfiguration eher für höhere Temperaturbereiche ausgelegt, weshalb die Ergebnisse bei niedrigeren Temperaturen mit höheren Unsicherheiten behaftet sind. Wie allerdings die gute Vergleichbarkeit der sonstigen Messergebnisse mit Literaturdaten zeigt, kann dies nicht die einzige Ursache sein. Während der Lade- und Entladezyklen zeigte sich, dass die kommerziellen Elektroden über leicht unter-

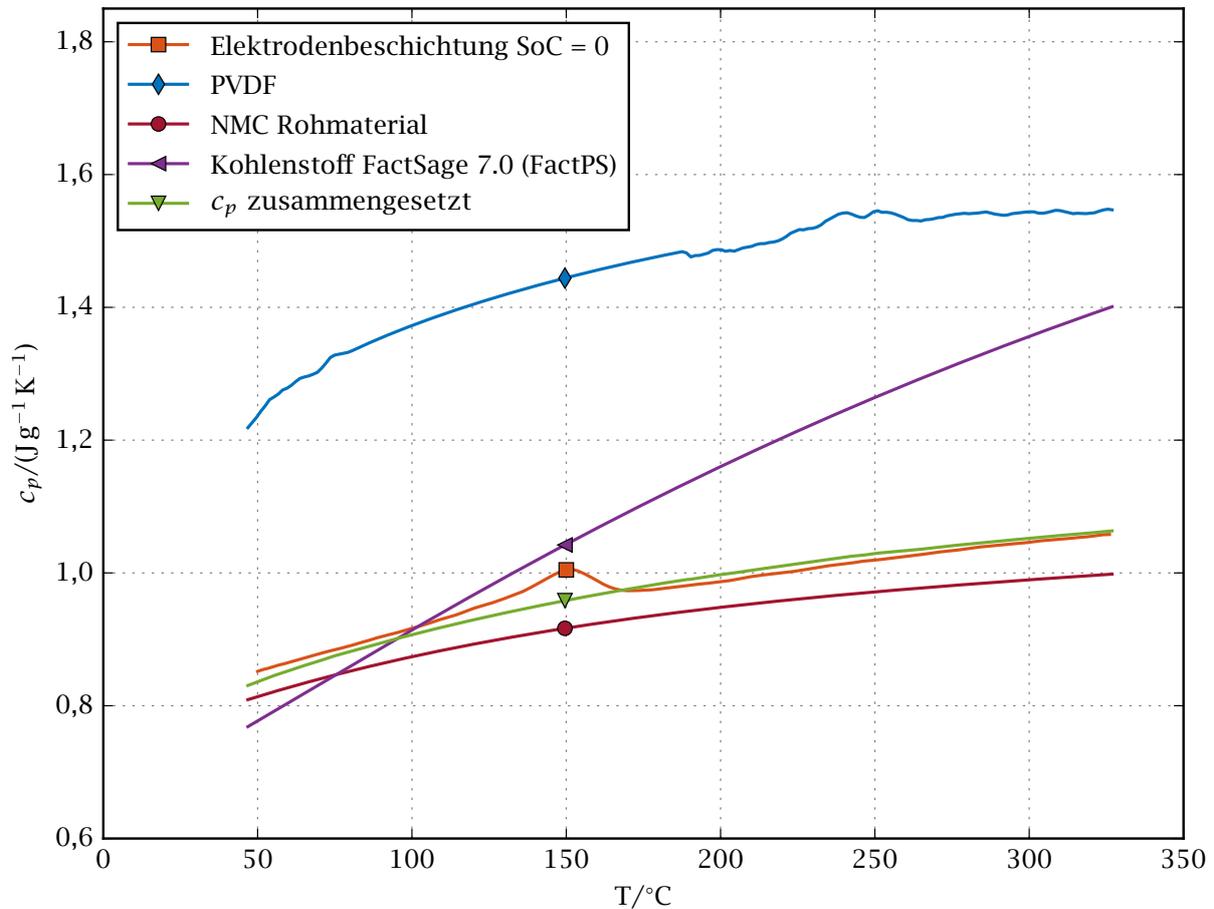


Abbildung 6.17: Zusammengesetzte spezifische Wärmekapazität der Elektrodenbeschichtung.

schiedliche Kapazitäten verfügen. Dies kann an Herstellungstoleranzen liegen oder an der Tatsache, dass die Elektroden etwas zu klein für die Testzellen sind und daher exakt positioniert werden müssen. Leichte Unterschiede in der Ausrichtung von Anode und Kathode zueinander können die SoC-Einstellung beeinflussen. Des Weiteren ist die tatsächliche Zusammensetzung der Elektroden, also der reale Lithiumgehalt der einzelnen Elektrodenscheiben, nach der Herstellung und der Zyklierung unbekannt. Es ist daher möglich, dass die Streuung der Ergebniskurven ebenfalls von einer Variation des Lithiumgehalts verursacht wird.

Auch die Verteilung des Lithiums sowie das mechanische Entfernen der Beschichtung haben möglicherweise einen Einfluss auf die Bestimmung der spezifischen Wärmekapa-

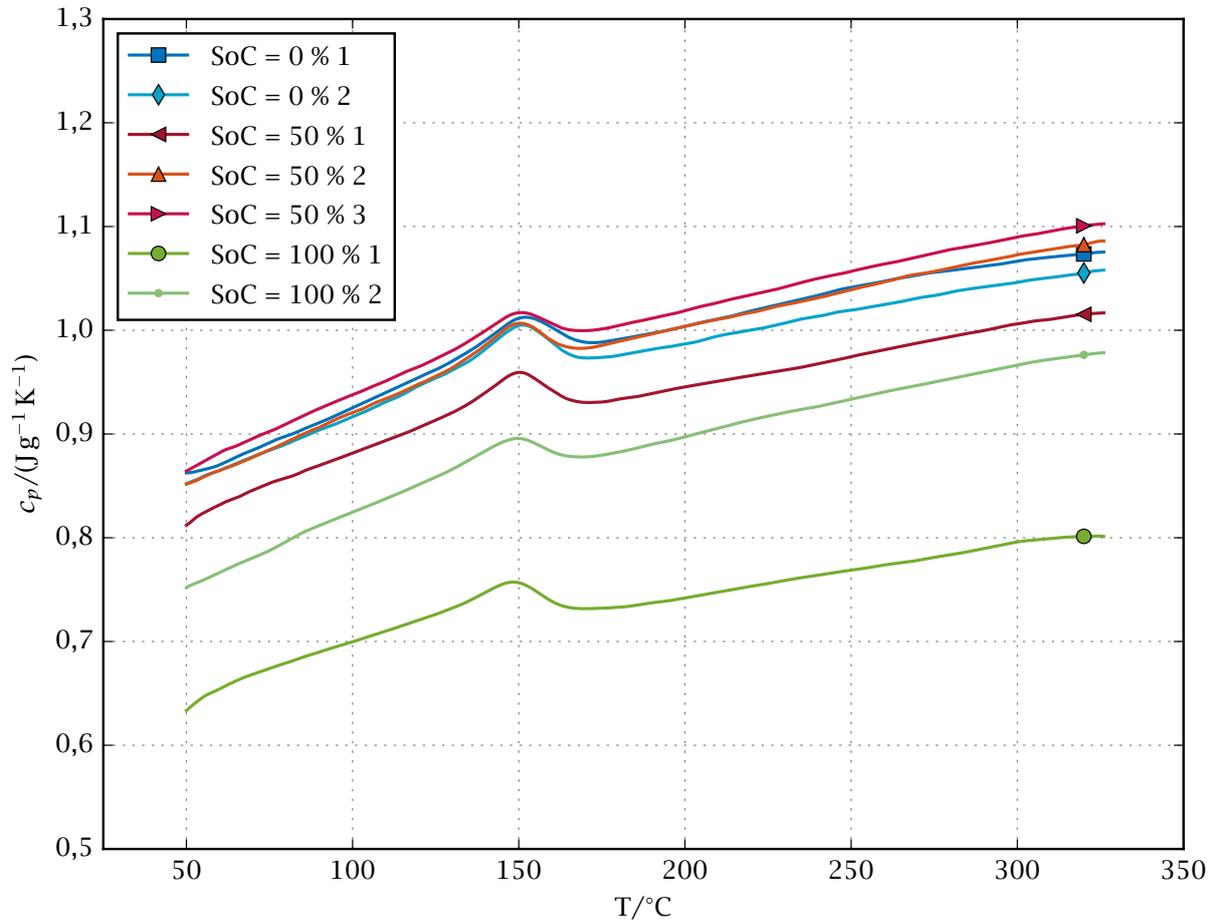


Abbildung 6.18: SoC-abhängige spezifische Wärmekapazität von NMC111 Elektroden.

zität. Die Tatsache, dass die Messungen bei für Batteriewerkstoffe hohen Temperaturen durchgeführt wurden, kann zu einer Veränderung der Stoffeigenschaften führen. Daher empfiehlt es sich, die Herstellung sowie die Charakterisierung der Elektrodenfolien mit der elektrochemischen De-/Lithiierung des Elektrodenmaterials zu korrelieren. Im Rahmen einer Charakterisierung sind besonders der tatsächliche Lithiumgehalt und die Verteilung des Lithiums von Bedeutung. Dadurch ist eine bessere Interpretation der Ergebnisse möglich und es können detailliertere Aussagen über die Veränderung der spezifischen Wärmekapazität getroffen werden. Zuletzt ist auch die Verwendung einer auf den niedrigeren Temperaturbereich und die hierfür erforderliche Empfindlichkeit angepassten Anlage empfehlenswert.

7 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein neues Labor zur Durchführung thermodynamischer Untersuchungen an Batteriematerialien konzipiert und aufgebaut. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf das Zusammenspiel verschiedener Messmethoden sowie auf mögliche Synergieeffekte bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse gelegt. So können beispielsweise grundlegende thermodynamische Größen bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Coulometrischen Titration erfasst werden. Ergänzt wird dies durch DSC- und DTA-Messungen sowie die Analyse von spezifischen Wärmekapazitäten. Mit einem neuartigen Knopfzellen-Kalorimeter können die gewonnenen Daten und Materialeigenschaften in realen Zellen sowohl elektrochemisch als auch thermodynamisch untersucht werden. Dadurch ist es möglich, ein umfassendes Bild der Einflussfaktoren und der Eignung verschiedener Werkstoffe für den möglichen Einsatz in elektrochemischen Energiespeichern zu erhalten. Um das limitierte Platzangebot der verfügbaren Räumlichkeiten effizient auszunutzen, wurden weiterhin kompakte Werkzeuge entwickelt und gefertigt. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Bördelpressen für Knopfzellen ist die hier eingesetzte Version signifikant kleiner und ergänzt sich durch das modulare Konzept mit den Stanzwerkzeugen.

Die Hauptaufgabe der Entwicklungen war die Optimierung der Coulometrischen Titration, bei der es durch präzise Strom- und Spannungsmessungen möglich ist, Phasendiagramme mit engen Zusammensetzungsgebieten in einer hohen Auflösung zu untersuchen. Des Weiteren kann diese Methode auch zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung genutzt werden, wodurch verschiedene thermodynamische Potenziale bestimmt werden konnten. Dabei war das Hauptziel die Miniaturisierung des Aufbaus, wodurch sowohl Temperatur- und Konzentrationsgradienten verringert als auch mehrere Zellen parallel eingesetzt werden können. Durch den Einsatz mehrerer Zellen wird die Datenausbeute bei den prinzipbedingt recht langen Laufzeiten erhöht. Kernstück des neuen Zellaufbaus ist eine Keramikkapillare, welche die gepressten Elektroden trägt und eine Demontage der zyklerten Materialien erlaubt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich das Lithium-Zinn-System untersucht. Dieses System ist in der Literatur sehr gut bekannt und viele Eigenschaften können als ausreichend gesichert angesehen werden. Damit war es möglich, den neu-

en Aufbau und die verschiedenen Parameter zu validieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Zusammensetzungsbereich zwischen $x_{\text{Li}} = 0$ und $x_{\text{Li}} = 3$ in Li_xSn bei $406\text{ }^\circ\text{C}$ mit der GITT-Methode analysiert. Hierbei stellte sich heraus, dass der neuentwickelte Aufbau der Coulometrischen Titration funktioniert und die in der Literatur angegebenen Daten reproduzieren kann. Bei den Validierungsmessungen trat eine in der Literatur bisher selten beachtete, zusätzliche intermetallische Phase auf. Um die Existenz dieser Phase genauer zu untersuchen, wurde mehrfach um den fraglichen Zusammensetzungsbereich herum titriert, wodurch klare Belege für die Existenz eines zusätzlichen Spannungsplateaus gefunden wurden. Die Stöchiometrie ergibt sich bei den Messungen zu $\text{Li}_{2,635}\text{Sn}$. Zusätzliche Hinweise können kristallographische Analysen der als Li_8Sn_3 bezeichneten Phase geben, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden konnten. Aufgrund der möglichen Demontierbarkeit des neuen CT-Aufbaus kann die Phase in Zukunft elektrochemisch synthetisiert und für weitere Untersuchungen vorbereitet werden. In weiteren Untersuchungen konnten durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung erstmals thermodynamische Größen dieser Phase bestimmt werden. Dabei ergab sich, für die Stöchiometrie Li_8Sn_3 , eine Bildungsentropie von $-62,4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ und eine Bildungsenthalpie von $-156,8\text{ kJ mol}^{-1}$. Die thermodynamischen Aktivitäten sowie die Bildungsentropien und -enthalpien der benachbarten Phasengebiete, welche im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ermittelt wurden, sind in guter Übereinstimmung mit den Werten aus verschiedenen Literaturquellen.

Bei den Titrationsexperimenten traten Effekte auf, die einer zusätzlichen Untersuchung bedürfen. Zu nennen wäre hier beispielsweise die Hysterese der Leerlaufspannung zwischen Lithiierung und Delithiierung, deren Ursache nicht abschließend geklärt werden konnte. Eine vielversprechende Erklärungsvariante ist das Auftreten mechanischer Spannungen, die das thermodynamische Gleichgewicht beeinflussen können. Auch trat eine gewisse Selbstentladung auf, die nach derzeitigem Kenntnisstand auf eine partielle Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten und Lithiumdiffusion zurückzuführen ist. Nach einer Analyse der zu Grunde liegenden Zusammenhänge konnte ein durch den Parasitärstrom verursachter Fehler kompensiert werden.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde ein kommerzieller Lithium-Ionen-Akkumulator mit LCO-Kathode und Graphit-Anode mit einem neuartigen Knopfzellenkalorimeter auf seine thermischen Eigenschaften während des Zyklierens untersucht. Dabei wurde

die Zelle auf verschiedene, jeweils konstante Temperaturen zwischen 30 °C und 50 °C aufgeheizt und mit verschiedenen C-Raten zyklert. Gleichzeitig wurde die Wärmeentwicklung der Zelle erfasst. Neben der Analyse des energetischen Wirkungsgrades konnte auch die insgesamt ausgetauschte Wärme berechnet werden. Weiterhin wurden verschiedene Teilpeaks in den Wärmestromsignalen der Lade- und Entladevorgänge erkannt, die mit Phasenumwandlungsprozessen der beiden Elektroden korrelieren. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen zweierlei: Erstens bestätigen sie durch die Übereinstimmung mit Literaturwerten, dass das Gerät im Stande ist, verlässliche und reproduzierbare Messungen der Wärmeentwicklung durchzuführen. Zweitens offenbaren sie Schwächen, die das Gerät in seinem aktuellen Entwicklungsstand noch aufweist. Einige dieser Nachteile konnten im Rahmen dieser Arbeit beseitigt werden. So war es durch die Entwicklung und den Einsatz einer handgefertigten Heizknopfzelle möglich, den Kalibrierprozess zu optimieren. Außerdem konnte die Eignung zur Ermittlung von spezifischen Wärmekapazitäten durch eine Reihe von Messungen überprüft werden. Zwar war es mit einigem Aufwand möglich, Wärmekapazitäten zu bestimmen, doch war die Messunsicherheit für eine verlässliche Anwendung der Daten zu groß. Die beste Messung lieferte eine maximale Abweichung von ca. 15 % zum Referenzwert aus der Literatur. Verschiedene Erkenntnisse, welche durch die Testmessungen gewonnen werden konnten, gaben dennoch Hinweise, welche Modifikationen eine Verbesserung der Anlage herbeiführen könnten. Hierdurch wird möglicherweise die präzise Messung der spezifischen Wärmekapazität von Knopfzellen ermöglicht. Als Beispiel sei an dieser Stelle die Reduktion der thermischen Trägheit des Probenträgers und die Optimierung der Ofenregelung, d. h. die Deaktivierbarkeit der STC-Regelung, genannt.

Weiterhin wurde mit Hilfe der STA-Anlage eine umfassende Analyse der spezifischen Wärmekapazität von NMC111 durchgeführt. Sie steigt von $(0,793 \pm 0,015) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 47 °C auf $(1,335 \pm 0,029) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 775 °C. Mit Kenntnis dieser Materialeigenschaft kann künftig die Modellierung und Auslegung von Zellen sowie der TMS verbessert werden. Zunächst wurde das Rohmaterial mit internationalen Partnern im Rahmen eines *Round-Robin* Versuches untersucht. Aus diesen Messreihen konnte die spezifische Wärmekapazität von NMC111 von 40 °C bis 800 °C bestimmt werden. Anschließend wurde das Material in realen Elektroden zyklert und auf unterschiedliche Ladezustände eingestellt, wodurch der Einfluss des SoC auf die spezifische Wärmekapazität analysiert werden sollte. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Streuung der Werte eine

exakte Interpretation der Ergebnisse verhinderte und nur eine Tendenz erkennen ließ. Im Zusammenhang mit den Messungen der zyklisierten Elektroden wurde zusätzlich der Einfluss verschiedener Komponenten auf die spezifische Wärmekapazität der Gesamtelektrode betrachtet. Dabei wurde die massengewichtete Additivität der einzelnen Wärmekapazitäten bestätigt.

Nach der Etablierung des neuen Labors sowie dem Aufbau elektrochemischer und thermodynamischer Messmethoden ist in Zukunft eine Verfeinerung dieser einzelnen Methoden anzustreben. Hierzu zählt zum Beispiel eine detaillierte Analyse der Messunsicherheiten, die weiter reicht als einfache statistische Ansätze. Zu diesem Zweck können vollständige Messunsicherheitsbudgets (GUM) erstellt werden. Auch ist eine Klärung der noch nicht vollständig verstandenen Probleme, die während der CT auftraten, erstrebenswert. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen kann eine weitere Verbesserung des experimentellen Aufbaus durchgeführt werden, woraus ein gesteigerter Probendurchsatz resultieren kann. Da die Elektroden aktuell per Hand gepresst werden müssen, kann der Einsatz einer automatischen Presse künftig die aufwendige Vorbereitung vereinfachen und zu kürzeren Präparationszyklen führen. Ebenfalls ist eine Steuerung der Ofentemperatur mit dem Potentiostaten denkbar, wodurch der gesamte Messablauf automatisiert werden kann. Des Weiteren können ergänzende Messungen der elektronischen Leitfähigkeit des Elektrolyten oder die Anwendung anderer Materialien die Präzision der Methode weiter erhöhen.

Im Bereich der Knopfzellenkalorimetrie bietet sich die thermische Messung neuer Elektrodenwerkstoffe an, z. B. intermetallische Anodensysteme. Mit Hilfe dieser Untersuchungen kann die Entwicklung moderner Speichersysteme unterstützt werden. Durch Modifikationen, die gestützt von den hier gewonnenen Erkenntnissen durchgeführt werden können, ist es möglich, spezifische Wärmekapazitäten von ganzen Zellen oder einzelnen Komponenten direkt in Abhängigkeit von den Betriebsparametern zu untersuchen. Somit kann die Regelung der Zellen in BMS und die Simulation der Wärmeentwicklung und sonstiger Batterieparameter, wie beispielsweise die Zellspannung oder die Zellkapazität, durch reale Messdaten optimiert werden.

Da bei den Messungen der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit vom SoC kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den beiden Größen gefunden werden konnte, empfiehlt sich eine Fortsetzung der Untersuchungen, um eine breite Datenbasis zu schaffen, welche auch für statistische Analysen geeignet ist. Allerdings ist die verfügbare

STA-Anlage in der aktuellen Konfiguration eher für höhere Temperaturbereiche geeignet. Daher wäre der Einsatz anderer Probenträger in Betracht zu ziehen, die für niedrigere Temperaturbereiche geeignet sind. Auch sollte die Möglichkeit geschaffen werden, eigene Elektroden herzustellen. Nur dadurch kann gewährleistet werden, dass die gemessenen Eigenschaften nicht durch unbekannte Herstellungseffekte beeinflusst werden.

Zusammenfassend konnte mit dieser Arbeit der Grundstein für das produktive Messen einer Vielzahl werkstoffthermodynamischer Daten gelegt werden. Somit ist in Zukunft, nach oben erläuterten Anpassungen, die umfassende Analyse und Entwicklung moderner Materialien kommender Speichersysteme möglich.

8 Literatur

- [1] M. S. Whittingham. „Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage“. In: *MRS Bull.* 33.04 (2008), S. 411–419.
- [2] M. Winter und J. O. Besenhard. „Wiederaufladbare Batterien“. In: *Chem. unserer Zeit* 33.6 (1999), S. 320–332.
- [3] StreetScooter GmbH. URL: <https://www.streetscooter.eu/> (besucht am 01.08.2018).
- [4] A. Manthiram. „An Outlook on Lithium Ion Battery Technology“. In: *ACS Cent. Sci.* 3.10 (2017), S. 1063–1069.
- [5] J. B. Goodenough und K.-S. Park. „The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 135.4 (2013), S. 1167–1176.
- [6] G. E. Blomgren. „The Development and Future of Lithium Ion Batteries“. In: *J. Electrochem. Soc.* 164.1 (2017), A5019–A5025.
- [7] M. Winter und J. O. Besenhard. „Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites“. In: *Electrochim. Acta* 45.1-2 (1999), S. 31–50.
- [8] C. M. Hayner, X. Zhao und H. H. Kung. „Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries“. In: *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3.1 (2012), S. 445–471.
- [9] M. Armand und J.-M. Tarascon. „Building better batteries“. In: *Nature* 451.7179 (2008), S. 652–657.
- [10] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua und M. Ouyang. „A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles“. In: *J. Power Sources* 226 (2013), S. 272–288.
- [11] G. Karimi und X. Li. „Thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles“. In: *Int. J. Energy Res.* 37.1 (2012), S. 13–24.
- [12] T. M. Bandhauer, S. Garimella und T. F. Fuller. „A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries“. In: *J. Electrochem. Soc.* 158.3 (2011), R1–R25.

- [13] E. Schuster, C. Ziebert, A. Melcher, M. Rohde und H. J. Seifert. „Thermal behavior and electrochemical heat generation in a commercial 40 Ah lithium ion pouch cell“. In: *J. Power Sources* 286 (2015), S. 580–589.
- [14] J. Wang, I. D. Raistrick und R. A. Huggins. „Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes“. In: *J. Electrochem. Soc.* 133.3 (1986), S. 457–460.
- [15] DIN EN 60086-1. *Primärbatterien – Teil 1: Allgemeines (IEC 60086-1:2015)*. Juli 2016.
- [16] DIN 40729. *Galvanische Sekundärelemente: Grundbegriffe*. Mai 1985.
- [17] S.-T. Myung, Y. Hitoshi und Y.-K. Sun. „Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries“. In: *J. Mater. Chem.* 21.27 (2011), S. 9891–9911.
- [18] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh und T. P. Kumar. „Safety mechanisms in lithium-ion batteries“. In: *J. Power Sources* 155.2 (2006), S. 401–414.
- [19] D. Miranda, C. M. Costa und S. Lanceros-Mendez. „Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations“. In: *J. Electroanal. Chem.* 739 (2015), S. 97–110.
- [20] J.-M. Tarascon und M. Armand. „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“. In: *Nature* 414.6861 (2001), S. 359–367.
- [21] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher und M. R. Palacín. „Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions“. In: *Adv. Mater.* 22.35 (2010), E170–E192.
- [22] R. A. Huggins. *Advanced Batteries. Materials Science Aspects*. New York: Springer, 2009.
- [23] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee und G. Yushin. „Li-ion battery materials: present and future“. In: *Mater. Today* 18.5 (2015), S. 252–264.
- [24] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He und W. Han. „High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion-batteries“. In: *J. Materiomics* 1.3 (2015), S. 153–169.

- [25] R. A. Huggins. „Lithium alloy negative electrodes“. In: *J. Power Sources* 81-82 (1999), S. 13-19.
- [26] B. Wang, B. Luo, X. Li und L. Zhi. „The dimensionality of Sn anodes in Li-ion batteries“. In: *Mater. Today* 15.12 (2012), S. 544-552.
- [27] C. Lupu, J.-G. Mao, J. W. Rabalais, A. M. Guloy und J. W. Richardson. „X-ray and Neutron Diffraction Studies on “Li_{4.4}Sn”“. In: *Inorg. Chem.* 42.12 (2003), S. 3765-3771.
- [28] B. A. Boukamp, G. C. Lesh und R. A. Huggins. „All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix“. In: *J. Electrochem. Soc.* 128.4 (1981), S. 725-729.
- [29] E. Gileadi. *Physical Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [30] G. Wedler und H.-J. Freund. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [31] I. Riess. „What does a voltmeter measure?“ In: *Solid State Ionics* 95.3-4 (1997), S. 327-328.
- [32] S. Trasatti. „The absolute electrode potential: an explanatory note“. In: *Pure Appl. Chem.* 58.7 (1986), S. 955-966.
- [33] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 4., aktualisierte Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2010.
- [34] C. Wagner. „Investigations on Silver Sulfide“. In: *J. Chem. Phys.* 21.10 (1953), S. 1819-1827.
- [35] B. E. Liebert. „Evaluation of Lithium Titanates as Cathode Materials“. Diss. Stanford University, 1977.
- [36] W. Weppner und R. A. Huggins. „Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth“. In: *J. Electrochem. Soc.* 125.1 (1978), S. 7-14.
- [37] W. Plieth. *Electrochemistry for Materials Science*. Amsterdam: Elsevier B. V., 2008.
- [38] W. Becker, G. Schwitzgebel und H. Ruppertsberg. „Thermodynamic Investigations of Liquid Li-Pb and Li-Ag-Alloys - A Comparative Study“. In: *Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)* 72 (3 1981), S. 186-190.

- [39] D. Muñoz-Rojas, J.-B. Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M. R. Palacín und J.-M. Tarascon. „Development and implementation of a high temperature electrochemical cell for lithium batteries“. In: *Electrochem. Commun.* 9.4 (2007), S. 708–712.
- [40] C. J. Wen und R. A. Huggins. „Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System“. In: *J. Electrochem. Soc.* 128.6 (1981), S. 1181–1187.
- [41] W. Weppner und R. A. Huggins. „Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li_3Sb and Li_3Bi “. In: *J. Solid State Chem.* 22.3 (1977), S. 297–308.
- [42] H. Wittel, D. Muhs, D. Jannasch und J. Voßiek. *Roloff/Matek Maschinenelemente*. 22., überarb. u. erw. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [43] J. Gröbner und Materials Science International Team, MSIT®. *Assessed phase diagram of the Al-Li system: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. Hrsg. von G. Effenberg. 2002. URL: https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_20_013517_01_full_LnkDia0 (besucht am 31.03.2018).
- [44] M. W. Barsoum und H. L. Tuller. „Thermodynamics of molten Li-Sn alloys“. In: *Metall. Trans. A* 19.3 (1988), S. 637–644.
- [45] P. Masset und R. A. Guidotti. „Thermal activated (thermal) battery technology Part II. Molten salt electrolytes“. In: *J. Power Sources* 164.1 (2007), S. 397–414.
- [46] A. S. Basin, A. B. Kaplun, A. B. Meshalkin und N. F. Uvarov. „The LiCl-KCl binary system“. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 53.9 (2008), S. 1509–1511.
- [47] R. N. Seefurth. „Investigation of the Reaction Between Liquid Lithium and Lithium Chloride-Potassium Chloride Melts“. In: *J. Electrochem. Soc.* 122.8 (1975), S. 1049–1053.
- [48] G. J. Reynolds, M. C. Y. Lee und R. A. Huggins. „Measurements of the Partial Electronic Conductivity in Lithium Chloride - Potassium Chloride Molten Salts“. In: *Proceedings - The Electrochemical Society*. Bd. 84. 1984, S. 519–533.

- [49] W. Weppner und R. Huggins. „Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Applications to the System Li_3Sb “. In: *J. Electrochem. Soc.* 124.10 (1977), S. 1569–1578.
- [50] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson et al. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. URL: <http://www.scipy.org/> (besucht am 13.07.2018).
- [51] T. E. Oliphant. *A guide to NumPy*. USA: Trelgol Publishing, 2006.
- [52] J. D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. In: *Comput. Sci. Eng.* 9.3 (2007), S. 90–95.
- [53] W. McKinney. „Data Structures for Statistical Computing in Python“. In: *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. Hrsg. von S. van der Walt und J. Millman. 2010, S. 51–56.
- [54] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga. *Methoden der Thermischen Analyse*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
- [55] G. D. Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge und S. Stølen. „Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry. (IUPAC Technical Report)“. In: *Pure Appl. Chem.* 78.7 (2006), S. 1455–1476.
- [56] E. Gmelin und S. M. Sarge. „Calibration of differential scanning calorimeters“. In: *Pure Appl. Chem.* 67.11 (1995), S. 1789–1800.
- [57] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. 2., revised and enlarged edition. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [58] W. J. Boettinger, U. R. Kattner und K.-W. Moon. *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. Special Publication 960-15. NIST, 2006.
- [59] DIN 51007. *Thermische Analyse - (TA) Differenzthermoanalyse (DTA): Grundlagen*. Juni 1994.
- [60] D. Bernardi, E. Pawlikowski und J. Newman. „A General Energy Balance for Battery Systems“. In: *J. Electrochem. Soc.* 132.1 (1985), S. 5–12.

- [61] K. E. Thomas und J. Newman. „Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes“. In: *J. Power Sources* 119-121 (2003), S. 844-849.
- [62] C. Heubner, M. Schneider und A. Michaelis. „Detailed study of heat generation in porous LiCoO₂ electrodes“. In: *J. Power Sources* 307 (2016), S. 199-207.
- [63] G. Liu, M. Ouyang, L. Lu, J. Li und X. Han. „Analysis of the heat generation of lithium-ion battery during charging and discharging considering different influencing factors“. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* 116 (2014), S. 1001-1010.
- [64] Y. Abdul-Quadir, T. Laurila, J. Karppinen, K. Jalkanen, K. Vuorilehto, L. Skogström und M. Paulasto-Kröckel. „Heat generation in high power prismatic Li-ion battery cell with LiMnNiCoO₂ cathode material“. In: *Int. J. Energy Res.* 38.11 (2014), S. 1424-1437.
- [65] K. E. Thomas, C. Bogatu und J. Newman. „Measurement of the Entropy of Reaction as a Function of State of Charge in Doped and Undoped Lithium Manganese Oxide“. In: *J. Electrochem. Soc.* 148.6 (2001), S. 570-575.
- [66] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Deckerov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer und M.-A. V. Ende. „FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016“. In: *Calphad* 54 (2016), S. 35-53.
- [67] Joint Committee for Guides in Metrology. *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Sep. 2008.
- [68] B. Pesch. *Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM*. Norderstedt: Books on Demand, 2004.
- [69] W. Hässelbarth. *BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen*. Forschungsber. Version 1. Bundesanstalt für Materialforschung- und Prüfung, März 2004.
- [70] C. B. Alcock, V. P. Itkin und M. K. Horrigan. „Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298-2500 K“. In: *Can. Metall. Q.* 23.3 (1984), S. 309-313.

- [71] G. Masing und G. Tammann. „Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. LXXV. Über das Verhalten von Lithium zu Natrium, Kalium, Zinn, Cadmium und Magnesium“. In: *Z. Anorg. Chem.* 67.1 (1910), S. 183–199.
- [72] A. Baroni. „Chimica (Chimica fisica). - Sulle leghe di lithio. - I. Analisi termica e röntgenografica del sistema litio-stagno“. Italienisch. In: *Accad. Naz. Lincei* 16 (1932), S. 153–158.
- [73] G. Grube und E. Meyer. „Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen“. In: *Ztschr. Elektrochem.* 40.11 (1934), S. 771–777.
- [74] E. Jenckel und L. Roth. „Die Löslichkeit einiger Metalle in Zinn und ihr Einfluß auf die Erholungs-Temperatur“. In: *Z. Metallkd.* 30.4 (1938), S. 135–144.
- [75] M. S. Foster, C. E. Crouthamel und S. E. Wood. „Thermodynamics of Binary Alloys. II. The Lithium—Tin System“. In: *J. Phys. Chem.* 70.10 (1966), S. 3042–3045.
- [76] A. G. Morachevsky, L. N. Germasimenko, A. N. Demidova und O. A. Drozdova. „Thermodynamische Eigenschaften flüssiger Lithium-Zinnlegierungen“. Russisch. In: *Elektrokhimiya* 8.11 (1972), S. 1622–1624.
- [77] C. J. Wen und R. A. Huggins. „Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Tin System“. In: *J. Solid State Chem.* 35 (1980), S. 376–384.
- [78] W. Gasior und Z. Moser. „Thermodynamic Properties of Li-Sn (Lithium-Tin) Liquid Solutions“. In: *Arch. Metall.* 44 (1 1999), S. 83–92.
- [79] Z. Moser, W. Gasior, F. Sommer, G. Schwitzgebel und B. Predel. „Calorimetric and emf studies on liquid Li-Sn alloys“. In: *Metall. Trans. B* 17.4 (1986), S. 791–796.
- [80] W. Gasior, Z. Moser und W. Zakulski. „Thermodynamic studies and the phase diagram of the Li-Sn system“. In: *J. Non-Cryst. Solids* 205-207 (1996), S. 379–382.
- [81] D. Li, S. Fürtauer, H. Flandorfer und D. M. Cupid. „Thermodynamic assessment and experimental investigation of the Li-Sn system“. In: *Calphad* 47 (2014), S. 181–195.
- [82] P. Baradel, A. Vermandé, I. Ansara und P. Desré. „Étude Thermodynamique des Alliages Liquides Lithium-Étain“. Französisch. In: *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.* 8 (1971), S. 201–204.

- [83] A. K. Fischer und S. A. Johnson. „Liquid-Vapor Equilibria and Thermodynamics of Lithium-Tin System“. In: *J. Chem. Eng. Data* 17.3 (1972), S. 280–283.
- [84] D. Henriques, V. B. Motalov, L. Bencze und T. Markus. „Experimental Thermodynamics of New Electrode Materials for Li-Ion Batteries“. In: *ECS Trans.* 46.1 (2013), S. 303–312.
- [85] D. Henriques, V. Motalov, L. Bencze, S. Fürtauer und T. Markus. „Experimental thermodynamics of the Li-Sn system by Knudsen Effusion Mass Spectrometry“. In: *J. Alloys Compd.* 585 (2014), S. 299–306.
- [86] O. Kubaschewski und W. Seith. „Bildungswärmen von Nichteisenmetall-Legierungen“. In: *Z. Metallkd.* 30.1 (1938), S. 7–9.
- [87] D. M. Bailey, W. H. Skelton und J. F. Smith. „Lithium-tin phase relationships between Li_7Sn_2 and LiSn “. In: *J. Less-Common Met.* 64.2 (1979), S. 233–239.
- [88] A. T. Dadd, P. Hubberstey und P. G. Roberts. „Solutions of group IV elements in liquid lithium. Solubilities, enthalpies of solution and solvation enthalpies“. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F* 78.9 (1982), S. 2735–2741.
- [89] F. Sommer, B. Fischer und B. Predel. „Determination of the Formation Enthalpies of Sodium Alloys of Lithium with In, Tl, Sn, Pb and Bi“. In: *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*. Hrsg. von H. U. Borgsted. Plenum Press New York, 1982, S. 395–400.
- [90] R. N. Singh und F. Sommer. „Temperature dependence of the thermodynamic functions of strongly interacting liquid Alloys“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992), S. 5345–5358.
- [91] S. Fürtauer, E. Tserenjav, A. Yakymovych und H. Flandorfer. „Calorimetric studies of Cu-Li, Li-Sn, and Cu-Li-Sn“. In: *J. Chem. Thermodyn.* 61 (2013), S. 105–116.
- [92] T. L. Reichmann, C. Gebert und D. M. Cupid. „Investigation of the Li solubility in the intermediate phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ relevant to understanding lithiation mechanisms in Sn-based anode materials“. In: *J. Alloys Compd.* 714 (2017), S. 593–602.
- [93] F. Taubert. „Thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Lithium-Silicium und Lithium-Zinn“. Diss. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2017.

- [94] E. I. Gladyshevsky, G. I. Oleksiv und P. I. Kripyakevich. „Neue Elemente des Strukturtyps $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ “. Russisch. In: *Kristallografiya* 9.3 (1964), S. 338–341.
- [95] D. A. Hansen und L. J. Chang. „Crystal structure of Li_2Sn_5 “. In: *Acta Crystallogr.* 25.11 (1969), S. 2392–2395.
- [96] W. Müller und H. Schäfer. „The Crystal Structure of LiSn “. In: *Z. Naturforsch. B* 28.5-6 (1973), S. 246–248.
- [97] W. Müller. „Preparation und Crystal Structure of Li_7Sn_3 “. In: *Z. Naturforsch. B* 29.5-6 (1974), S. 304–311.
- [98] U. Frank, W. Müller und H. Schäfer. „The Crystal Structure of Li_5Sn_2 “. In: *Z. Naturforsch. B* 30.1-2 (1975), S. 1–5.
- [99] U. Frank und W. Müller. „The Preparation and Crystal Structure of $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ and the Structural Relations Between the Phases of the Systems Li-Sn and Li-Pb“. In: *Z. Naturforsch. B* 30.5-6 (1975), S. 316–322.
- [100] U. Frank, W. Müller und H. Schäfer. „The Crystal Structure of Li_7Sn_2 “. In: *Z. Naturforsch. B* 30.1-2 (1975), S. 6–9.
- [101] B. P. Alblas, W. van der Lugt, J. Dijkstra und C. van Dijk. „Structure of liquid Li-Sn alloys“. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 14.9 (1984), S. 1995–2006.
- [102] I. A. Courtney, J. S. Tse, O. Mao, J. Hafner und J. R. Dahn. „Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile“. In: *Phys. Rev. B* 58.23 (1998), S. 15583–15588.
- [103] G. R. Goward, N. J. Taylor, D. C. S. Souza und L. F. Nazar. „The true crystal structure of Li_{17}M_4 (M=Ge, Sn, Pb)–revised from Li_{22}M_5 “. In: *J. Alloys Compd.* 329.1-2 (2001), S. 82–91.
- [104] C.-Y. Chou, H. Kim und G. S. Hwang. „A Comparative First-Principles Study of the Structure, Energetics, and Properties of Li-M (M=Si, Ge, Sn) Alloys“. In: *J. Phys. Chem. C* 115.40 (2011), S. 20018–20026.
- [105] M. Mayo und A. J. Morris. „Structure Prediction of Li-Sn and Li-Sb Intermetallics for Lithium-Ion Batteries Anodes“. In: *Chem. Mater.* 29.14 (2017), S. 5787–5795.
- [106] F. Yin, X. Su, Z. Li und J. Wang. „Thermodynamic assessment of the Li-Sn (Lithium-Tin) system“. In: *J. Alloys Compd.* 393.1-2 (2005), S. 105–108.

- [107] Z. Du, Z. Jiang und C. Guo. „Thermodynamic optimizing of the Li-Sn system“. In: *Z. Metallkd.* 97.1 (2006), S. 10–16.
- [108] J. Wang, J. Han, I.-H. Jung, D. Bairos und P. Chartrand. „Thermodynamic optimizations on the binary Li-Sn system and ternary Mg-Sn-Li system“. In: *Calphad* 47 (2014), S. 100–113.
- [109] L. Bencze, D. Henriques, V. Motalov und T. Markus. „Thermodynamic modelling of Li-Sn liquid alloy based on Knudsen effusion mass spectrometric measurements“. In: *J. Alloys Compd.* 607 (2014), S. 183–192.
- [110] M. Hansen und K. Anderko. „Lithium-Tin“. In: *Constitution of Binary Alloys*. 2. ed. New-York: McGraw-Hill, 1958.
- [111] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser und K. K. Kelley. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Ohio: American Society for Metals, 1973.
- [112] J. F. Smith und Z. Moser. „Thermodynamic properties of binary lithium systems - A review“. In: *J. Nucl. Mater.* 59.2 (1976), S. 158–174.
- [113] H. U. Borgstedt und C. Guminski. „Metals in Liquid Alkali Metals Part II: Co to Bi“. In: *Solubility Data Series*. Bd. 64. Oxford University Press, 1996.
- [114] J. Sangster und C. W. Bale. „The Li-Sn (Lithium-Tin) System“. In: *J. Phase Equilib.* 19.1 (1998), S. 70–75.
- [115] S. Lippmann, I. Saenko, L. Dreval, A. Watson und Materials Science International Team, MSIT®. *Li-Sn Binary Phase Diagram Evaluation · Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data*. Hrsg. von G. Effenberg. 2016. URL: https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_011366_01 (besucht am 08.08.2018).
- [116] T. Nakajima, R. Minami, K. Nakanishi und N. Watanabe. „Miscibility of Lithium with Lithium Chloride and Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic Mixture“. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47.8 (1974), S. 2071–2072.
- [117] L. Redey und S. L. Marshall. „Self-Discharge and Related Phenomena in Li-Alloy/Metal Sulfide Cells“. In: *Extended Abstracts. Proceedings - The Electrochemical Society*. Bd. 89. 1. 1989, S. 27–28.

- [118] C. Wagner. „Galvanic Cells with Solid Electrolytes involving Ionic and Electronic Conduction“. In: *Proceedings of the CITCE*. Bd. 7. 1957, S. 361–377.
- [119] R. J. Heus und J. J. Egan. „Electronic conductivity in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic“. In: *J. Phys. Chem.* 77.16 (1973), S. 1989–1993.
- [120] R. J. Heus und J. J. Egan. „Electronic Conduction in Molten Halides“. In: *Proceedings of the International Symposium on Molten Salts*. Bd. 6. 1976, S. 523–536.
- [121] L. Li, R. Jacobs, P. Gao, L. Gan, F. Wang, D. Morgan und S. Jin. „Origins of Large Voltage Hysteresis in High-Energy-Density Metal Fluoride Lithium-Ion Battery Conversion Electrodes“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 138.8 (2016), S. 2838–2848.
- [122] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon und M. Gaberšček. „The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries“. In: *Nat. Mater.* 9.5 (2010), S. 448–453.
- [123] D. Chang, H. Huo, K. E. Johnston, M. Ménétrier, L. Monconduit, C. P. Grey und A. V. der Ven. „Elucidating the origins of phase transformation hysteresis during electrochemical cycling of Li-Sb electrodes“. In: *J. Mater. Chem. A* 3.37 (2015), S. 18928–18943.
- [124] R. Xu und K. Zhao. „Electrochemomechanics of Electrodes in Li-Ion Batteries: A Review“. In: *J. Electrochem. En. Conv. Stor* 13.3 (2016), S. 030803-1–030803-9.
- [125] K. Zhao, M. Pharr, Q. Wan, W. L. Wang, E. Kaxiras, J. J. Vlassak und Z. Suo. „Concurrent Reaction and Plasticity during Initial Lithiation of Crystalline Silicon in Lithium-Ion Batteries“. In: *J. Electrochem. Soc.* 159.3 (2012), A238–A243.
- [126] T. Ichitsubo, S. Yuditani, K. Hirai, S. Yagi, T. Uda und E. Matsubara. „Mechanical-energy influences to electrochemical phenomena in lithium-ion batteries“. In: *J. Mater. Chem.* 21.8 (2011), S. 2701–2708.
- [127] K. Hirai, T. Ichitsubo, T. Uda, A. Miyazaki, S. Yagi und E. Matsubara. „Effects of volume strain due to Li-Sn compound formation on electrode potential in lithium-ion batteries“. In: *Acta Mater.* 56.7 (2008), S. 1539–1545.

- [128] J.-S. Hong, H. Maleki, S. Al-Hallaj, L. Redey und J. R. Selman. „Electrochemical-Calorimetric Studies of Lithium-Ion Cells“. In: *J. Electrochem. Soc.* 145.5 (1998), S. 1489–1501.
- [129] S. Al-Hallaj, R. Venkatachalapathy, J. Prakash und J. R. Selman. „Entropy Changes Due to Structural Transformation in the Graphite Anode and Phase Change of the LiCoO_2 Cathode“. In: *J. Electrochem. Soc.* 147.7 (2000), S. 2432–2436.
- [130] S. Al-Hallaj, J. Prakash und J. R. Selman. „Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical-calorimetric measurements“. In: *J. Power Sources* 87.1-2 (2000), S. 186–194.
- [131] J.-S. Kim, J. Prakash und J. R. Selman. „Thermal Characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Spinel“. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 4.9 (2001), A141–A144.
- [132] W. Lu und J. Prakash. „In Situ Measurements of Heat Generation in a Li/Meso-carbon Microbead Half-Cell“. In: *J. Electrochem. Soc.* 150.3 (2003), A262–A266.
- [133] H. Bang, H. Yang, Y. K. Sun und J. Prakash. „In Situ Studies of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{Al}_{0,17}\text{Mn}_{1,83}\text{O}_{3,97}\text{S}_{0,03}$ Cathode by IMC“. In: *J. Electrochem. Soc.* 152.2 (2005), A421–A428.
- [134] Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Kumai, K. Takei, T. Iwahori und I. Uchida. „Precise Electrochemical Calorimetry of $\text{LiCoO}_2/\text{Graphite}$ Lithium-Ion Cell“. In: *J. Electrochem. Soc.* 149.8 (2002), A978–A982.
- [135] Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, A. Negishi, K. Nozaki und K. Kato. „Comparative study of thermal behaviors of various lithium-ion cells“. In: *J. Power Sources* 97-98 (2001), S. 688–692.
- [136] K. Onda, H. Kameyama, T. Hanamoto und K. Ito. „Experimental Study on Heat Generation Behavior of Small Lithium-Ion Secondary Batteries“. In: *J. Electrochem. Soc.* 150.3 (2003), A285–A291.
- [137] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda und T. Araki. „Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles“. In: *J. Power Sources* 158.1 (2006), S. 535–542.

-
- [138] M. Xiao und S.-Y. Choe. „Theoretical and experimental analysis of heat generations of a pouch type LiMn_2O_4 /carbon high power Li-polymer battery“. In: *J. Power Sources* 241 (2013), S. 46–55.
- [139] K. Chen, G. Unsworth und X. Li. „Measurements of heat generation in prismatic Li-ion batteries“. In: *J. Power Sources* 261 (2014), S. 28–37.
- [140] S. J. Drake, M. Martin, D. A. Wetz, J. K. Ostanek, S. P. Miller, J. M. Heinzl und A. Jain. „Heat generation rate measurement in a Li-ion cell at large C-rates through temperature and heat flux measurements“. In: *J. Power Sources* 285 (2015), S. 266–273.
- [141] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu und Z. Yang. „Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management“. In: *J. Power Sources* 195 (2010), S. 3720–3729.
- [142] T. Abe und T. Koyama. „Thermodynamic modeling of the LiCoO_2 - CoO_2 pseudo-binary system“. In: *Calphad* 35.2 (2011), S. 209–218.
- [143] K. Chang, B. Hallstedt, D. Music, J. Fischer, C. Ziebert, S. Ulrich und H. J. Seifert. „Thermodynamic description of the layered O3 and O2 structural LiCoO_2 - CoO_2 pseudo-binary systems“. In: *Calphad* 41 (2013), S. 6–15.
- [144] J. N. Reimers und J. R. Dahn. „Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 “. In: *J. Electrochem. Soc.* 139.8 (1992), S. 2091–2097.
- [145] J. R. Dahn. „Phase diagram of Li_xC_6 “. In: *Phys. Rev. B* 44.17 (1991), S. 9170–9177.
- [146] Q. Zhang, Q. Guo und R. E. White. „Semi-empirical modeling of charge and discharge profiles for a LiCoO_2 electrode“. In: *J. Power Sources* 165.1 (2007), S. 427–435.
- [147] D. Linden. „Factors Affecting Battery Performance“. In: *Handbook Of Batteries*. Hrsg. von D. Linden und T. B. Reddy. 3. ed. New York [u. a.]: McGraw-Hill, 2002, S. 3.1–3.24.

- [148] K. Li und K. J. Tseng. „Energy Efficiency of Lithium-Ion Battery Used as Energy Storage Devices in Micro-Grid“. In: *IECON 2015 - 41st Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*. 2015.
- [149] D. M. Cupid, P. Gotcu, A. Beutl, T. Bergfeldt, H. Giel, D. Henriques, A. Kozlov, M. Masoumi, J. Seidel, H. Flandorfer, T. Markus, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer und H. J. Seifert. „Interlaboratory study of the heat capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) with layered structure“. In: *Int. J. Mater. Res.* 108.11 (2017), S. 1008–1021.
- [150] A. Loges, S. Herberger, P. Seegert und T. Wetzel. „A study on specific heat capacities of Li-ion cell components and their influence on thermal management“. In: *J. Power Sources* 336 (2016), S. 341–350.
- [151] El-Cell GmbH. URL: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-pat-core> (besucht am 25.08.2018).
- [152] P. Gotcu, W. Pflöging, P. Smyrek und H. J. Seifert. „Thermal behaviour of Li_xMeO_2 (Me=Co or Ni + Mn + Co) cathode materials“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.19 (2017), S. 11920–11930.

A Publikationen und Konferenzbeiträge

Die folgenden Publikationen sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden und in ihre Ausarbeitung eingeflossen:

Publikationen

- H. Giel, D. Henriques, G. Bourne, T. Markus. „Investigation of the heat generation of a commercial 2032 (LiCoO₂) coin cell with a novel differential scanning battery calorimeter“, In: Journal of Power Sources 390 (2018), S. 116-126
- H. Giel, D. Henriques, T. Markus. „Investigation of the Li₈Sn₃ Phase in the Binary Li-Sn System Using an Improved Coulometric-Titration Setup“, In: Journal of The Electrochemical Society 164.4 (2017), A907-A911
- D. M. Cupid, P. Gotcu, A. Beutl, T. Bergfeld, H. Giel, D. Henriques, A. Kozlov, M. Masoumi, J. Seidel, H. Flandorfer, T. Markus, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer, H. J. Seifert. „Interlaboratory study of the heat capacity of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC111) with layered structure“, In: International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift für Metallkunde), 108.11 (2017), S. 1008-1021
- S. Fürtauer, D. Li, D. Henriques, A. Beutl, H. Giel, D. Cupid, T. Markus, H. Flandorfer. „Phase diagram, thermodynamic investigations, and modelling of systems relevant to lithium-ion batteries“, In: International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift für Metallkunde), 108.11 (2017), S. 887-903

Konferenzbeiträge

- MSE Konferenz, Darmstadt 2018 (Präsentation)
- WeNDeLiB Abschlusskolloquium, Karlsruhe 2016 (Präsentation + Poster)
- MSE Konferenz, Darmstadt 2016 (Präsentation)
- WeNDeLiB Workshop, Goslar 2015 (Präsentation)

B Hilfskonstruktionen

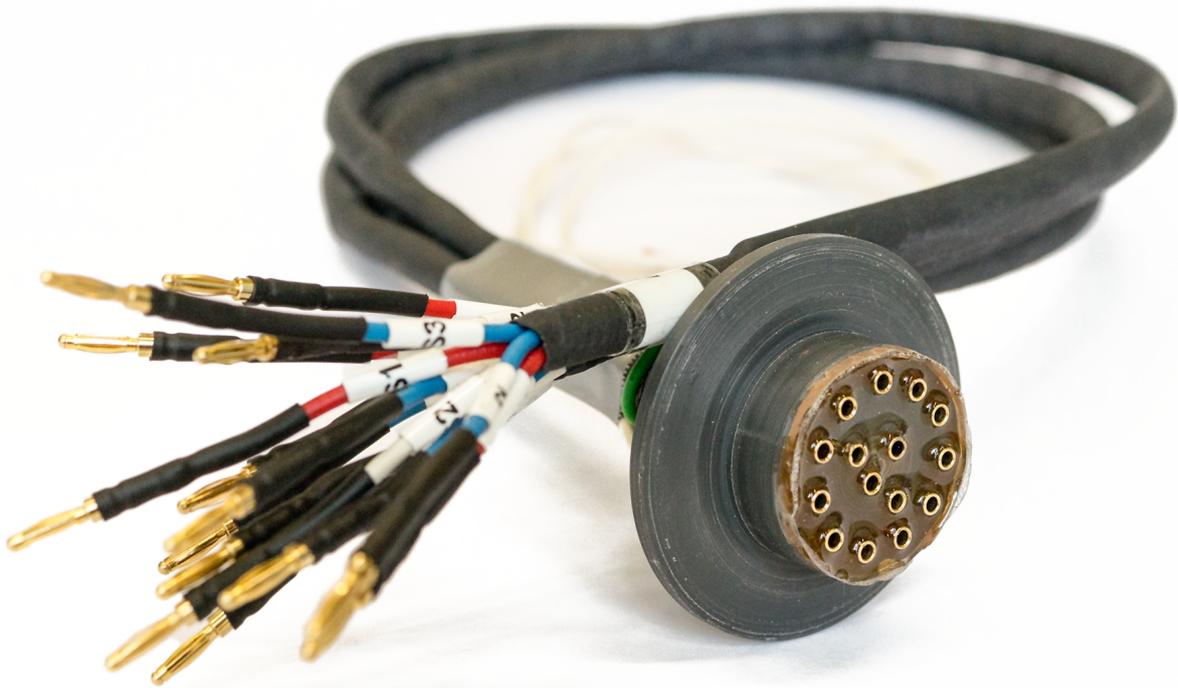


Abbildung B.1: Für CT angepasste, abgeschirmte Glovebox-Kabeldurchführung.



Abbildung B.2: Kniehebelpresse mit Elektroden-Stanzwerkzeugen. Stanzwerkzeuge: gehärtet durch Plasmanitrieren und geschliffen.



Abbildung B.3: Knopfzellen-Bördelpresse.

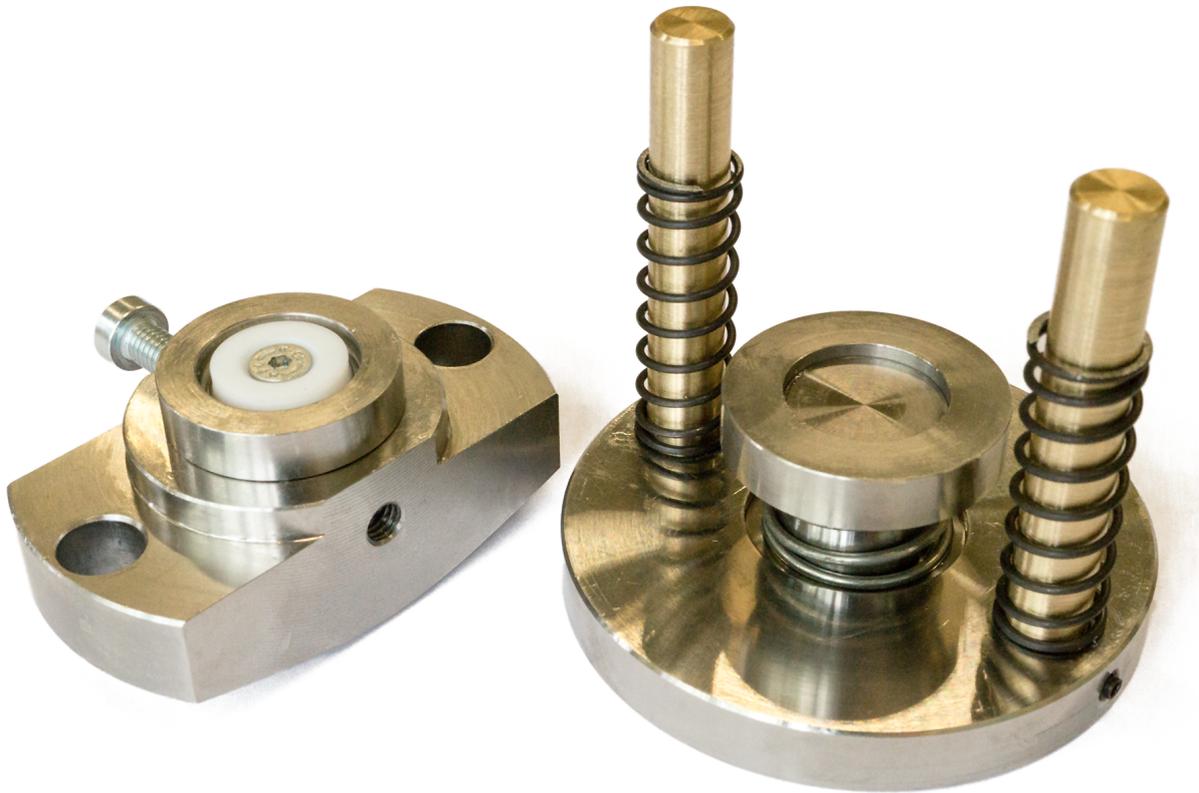


Abbildung B.4: Knopfzellen-Bördelpresse demontiert.

C Probenanalyse

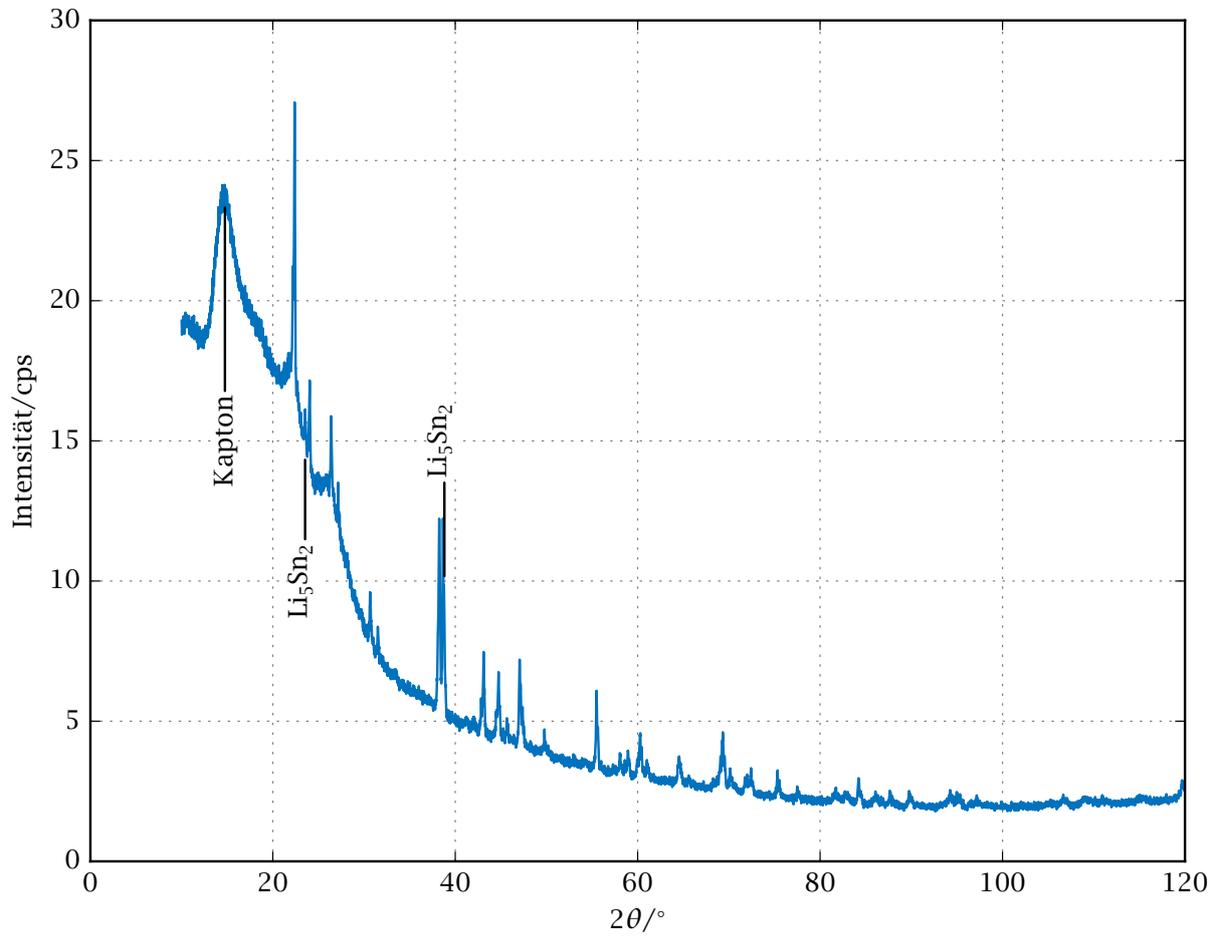


Abbildung C.1: XRD-Analyse von $\text{Li}_{2,55}\text{Sn}$. Peaks ohne explizite Bezeichnung repräsentieren $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$.

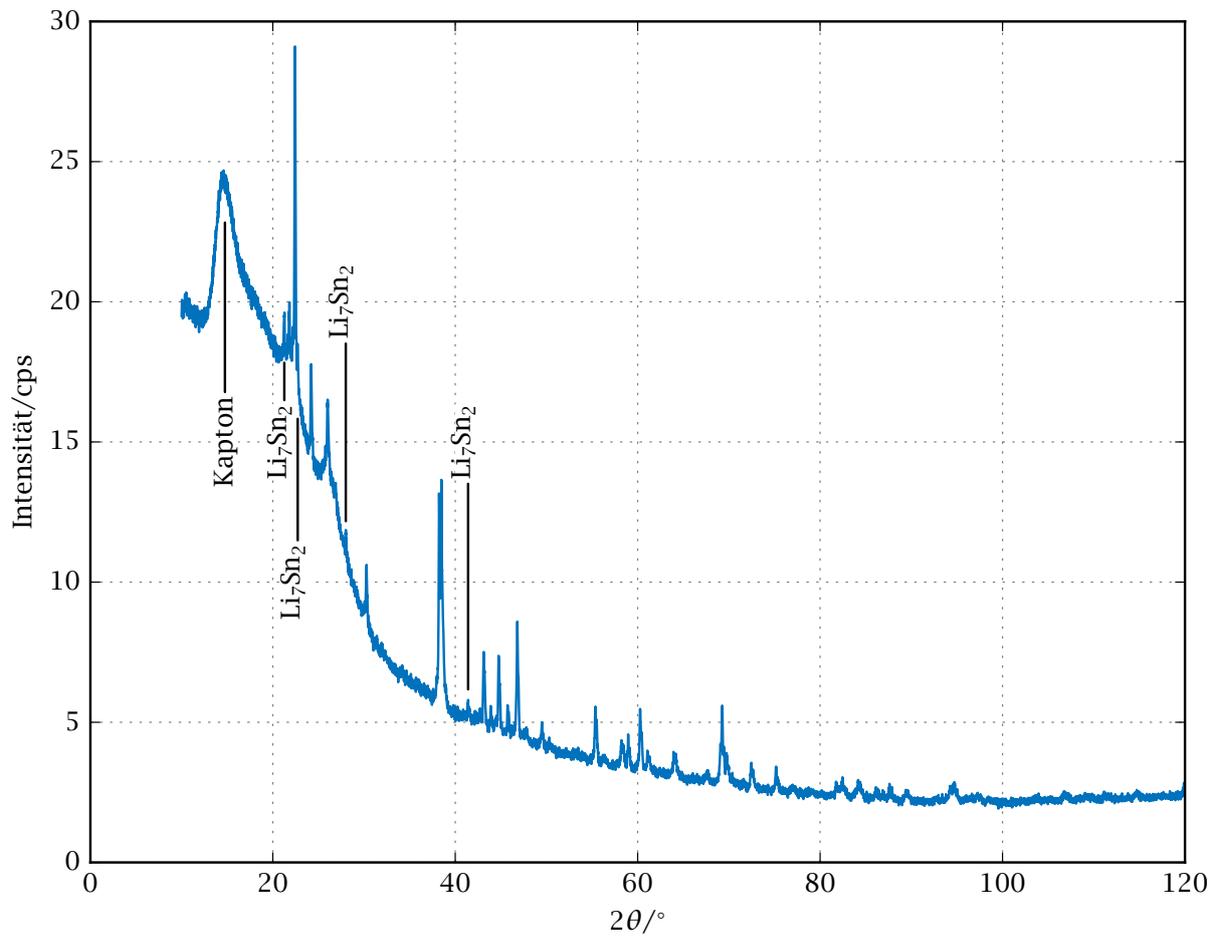


Abbildung C.2: XRD-Analyse von $\text{Li}_{2,75}\text{Sn}$. Peaks ohne explizite Bezeichnung repräsentieren $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$.

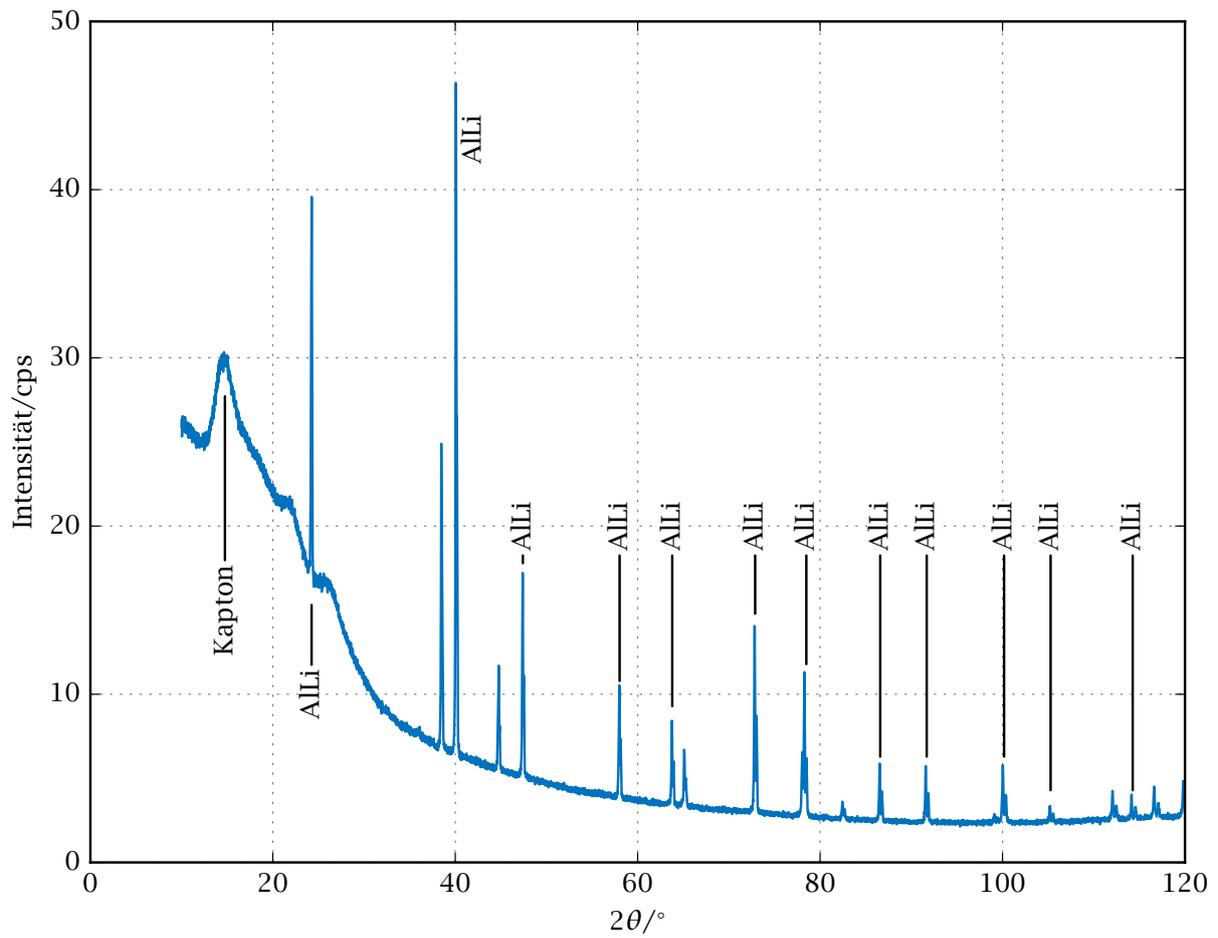


Abbildung C.3: XRD-Analyse von $\text{Li}_{40}\text{Al}_{60}$. Peaks ohne explizite Bezeichnung repräsentieren Al.

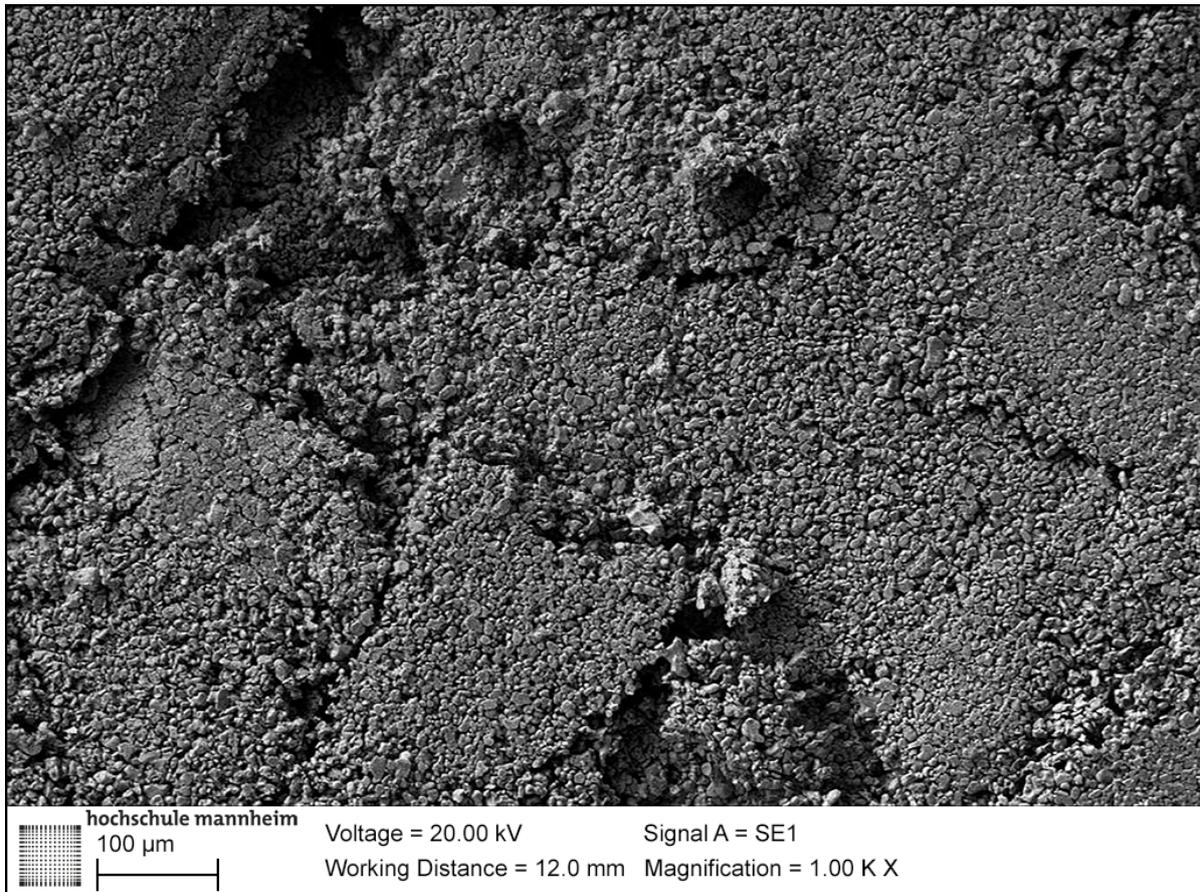


Abbildung C.4: REM Aufnahme der Kathoden-Beschichtung (LCO) gepresst in Aluminium Tiegel.

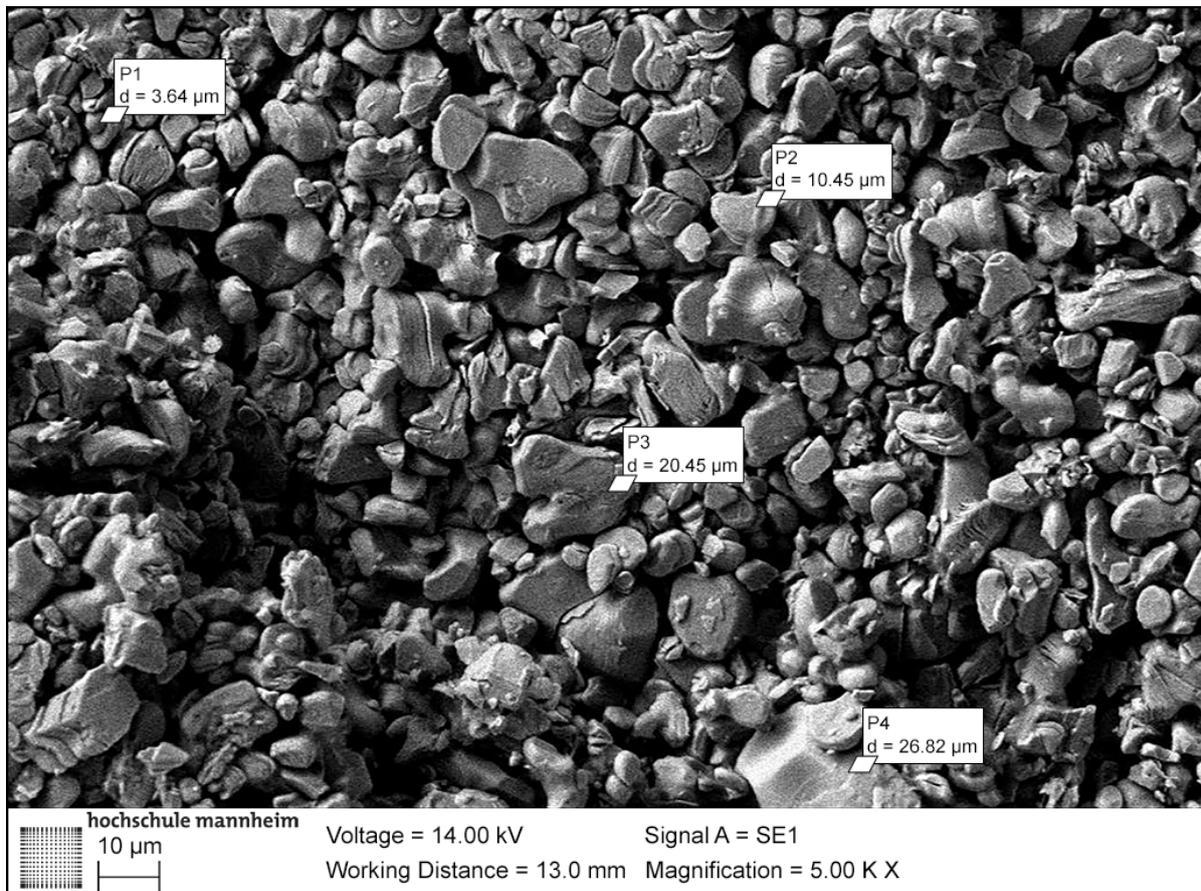


Abbildung C.5: REM Aufnahme der Kathodenpartikel (LCO). Partikelgröße variiert zwischen ungefähr 3 μm und 27 μm. Die unteren, rechten Ecken der Rhomben markieren die gemessenen Partikel.

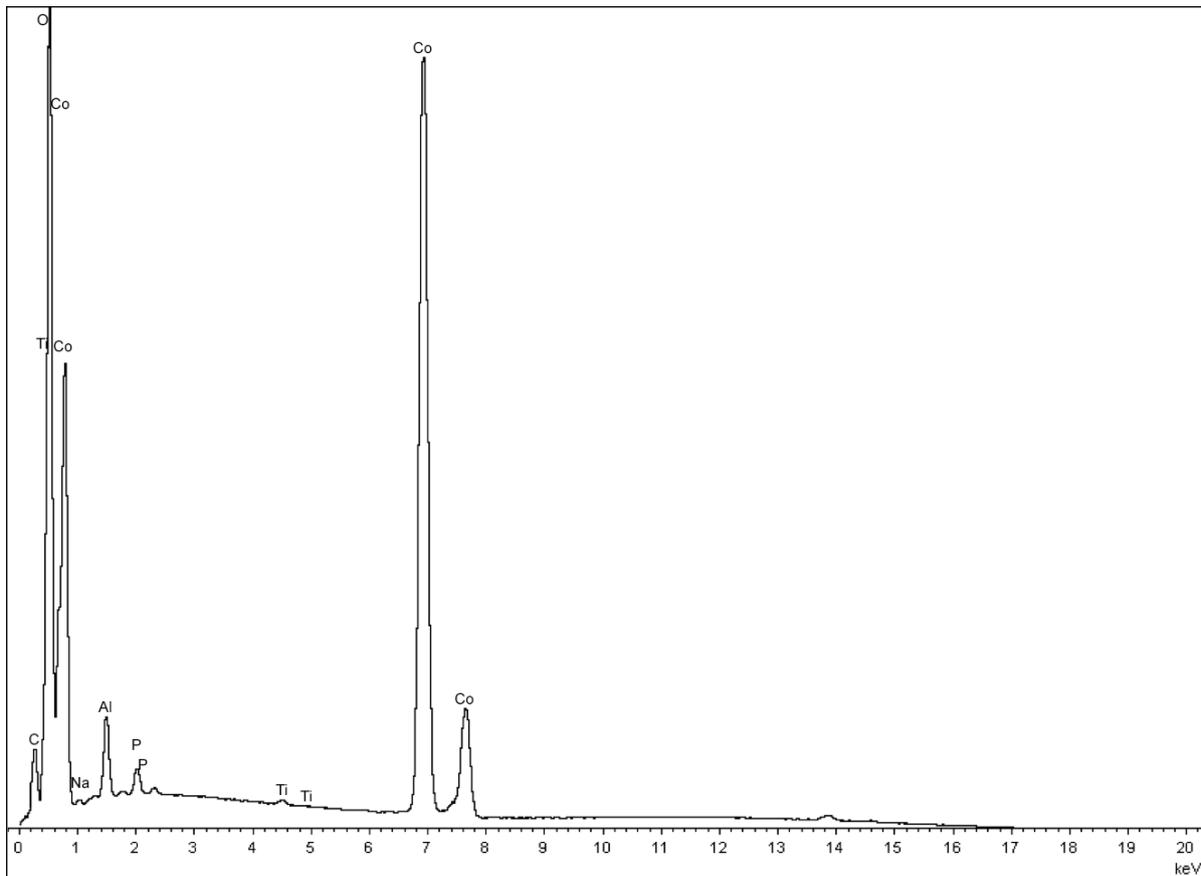


Abbildung C.6: EDX Energien des Kathodenmaterials (LCO). Es wird angenommen, dass die Al-Spuren von der Trägerfolie der Elektrode stammen. P und C können von Elektrolytresten stammen; Ti und Na Spuren werden vernachlässigt.

D CC-Kalorimetrie

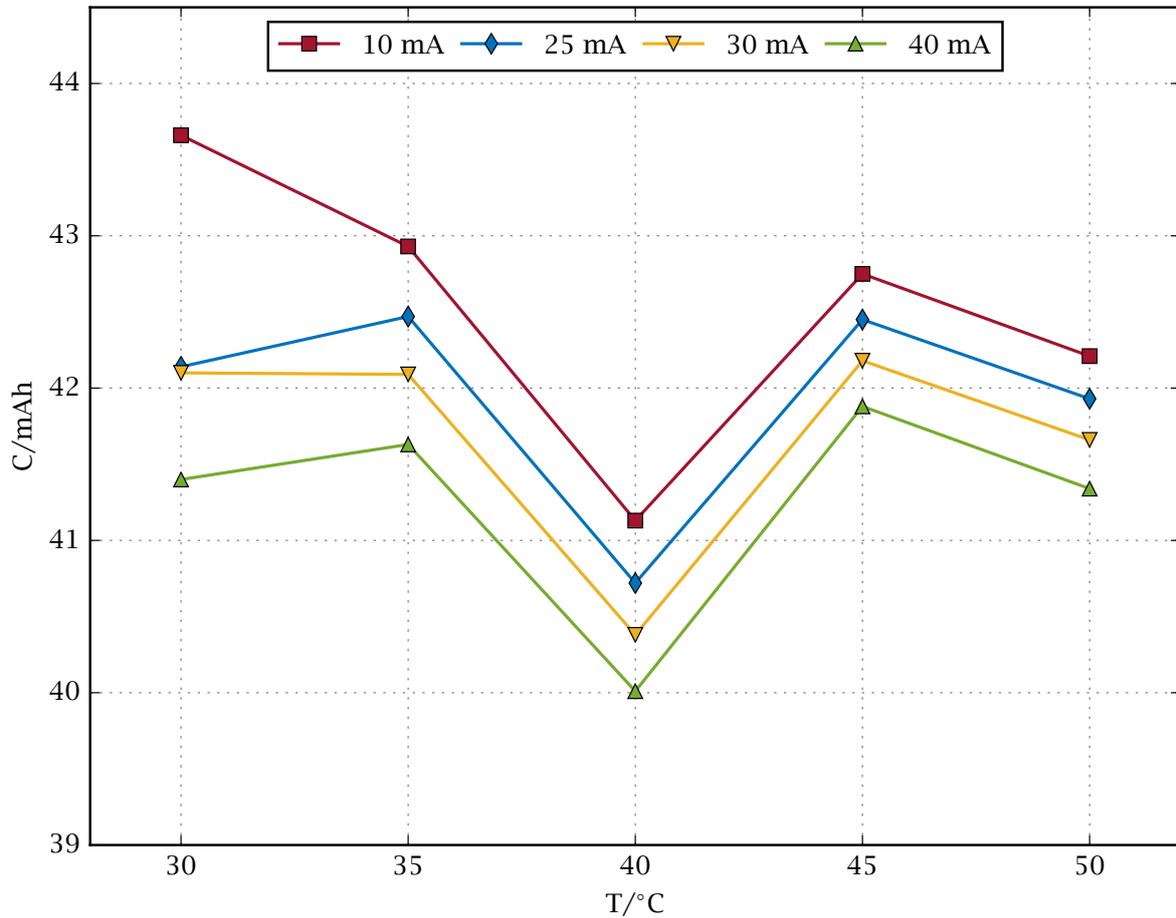


Abbildung D.1: Maximale Kapazität bei verschiedenen Temperaturen und Strömen. 40 °C ist letzte Messung; Abnahme der Kapazität lässt sich auf Abnahme des SoH zurückführen.

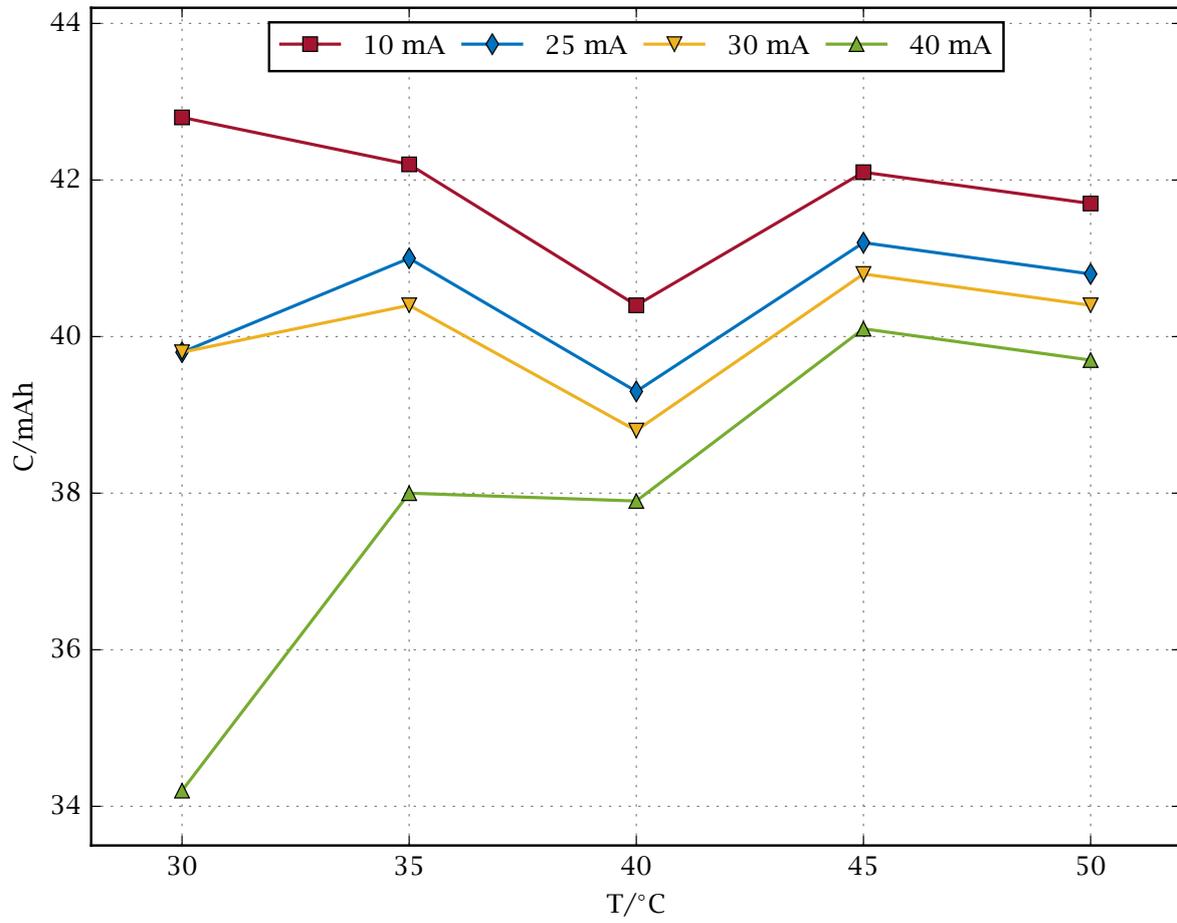


Abbildung D.2: Kapazität beim Wärmestrommaximum für verschiedene Temperaturen und Ströme. 40 °C ist letzte Messung; Abnahme der Kapazität lässt sich auf Abnahme des SoH zurückführen.

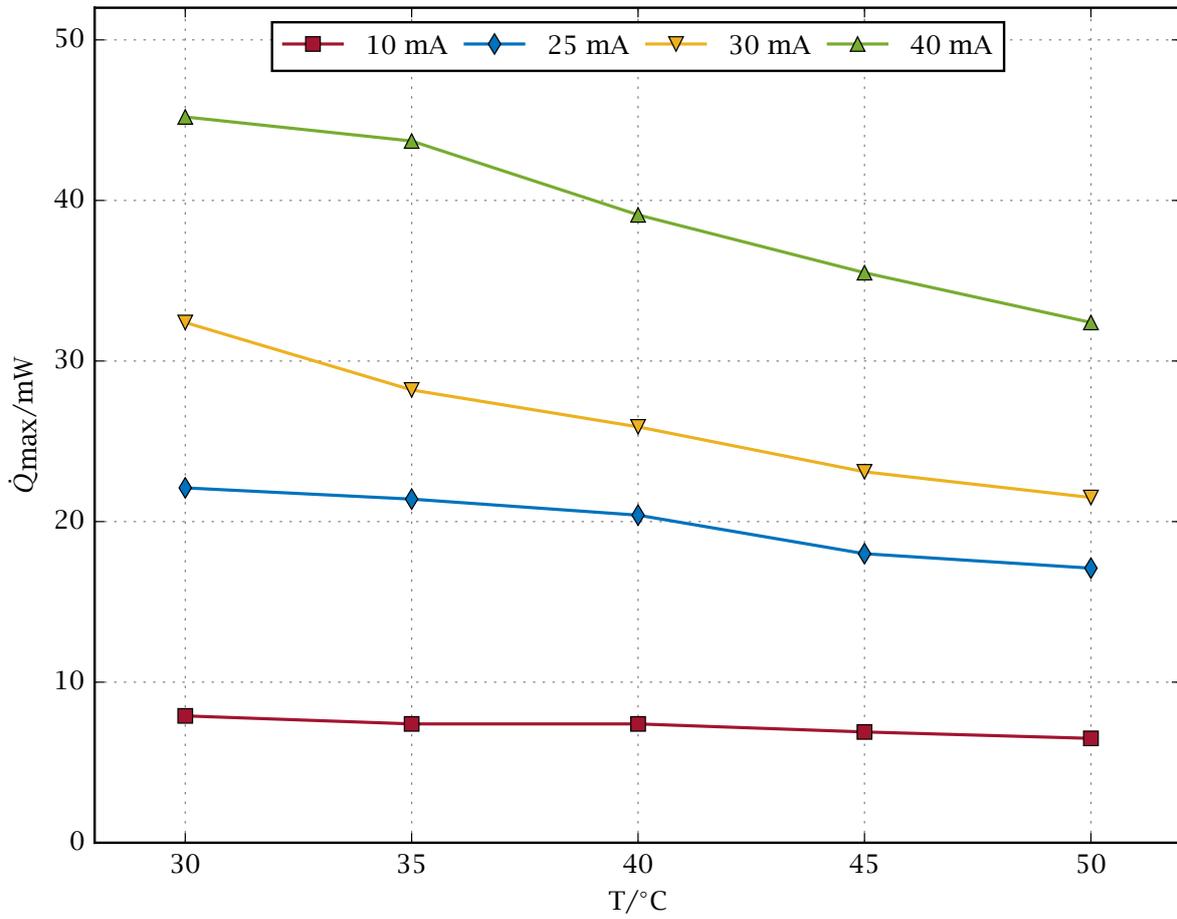


Abbildung D.3: Maximaler Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Ströme.

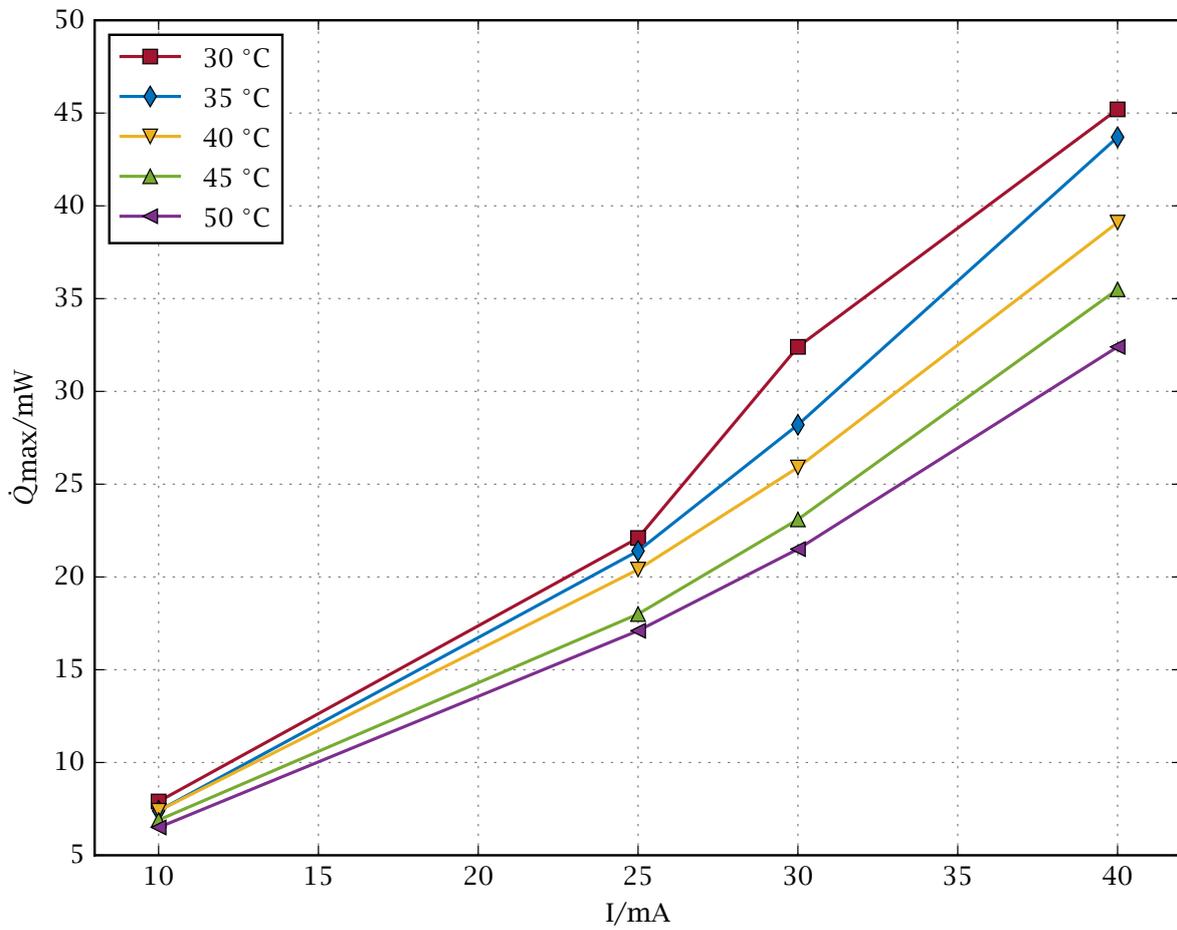


Abbildung D.4: Maximaler Wärmestrom in Abhängigkeit vom Strom für verschiedene Temperaturen.

D CC-Kalorimetrie

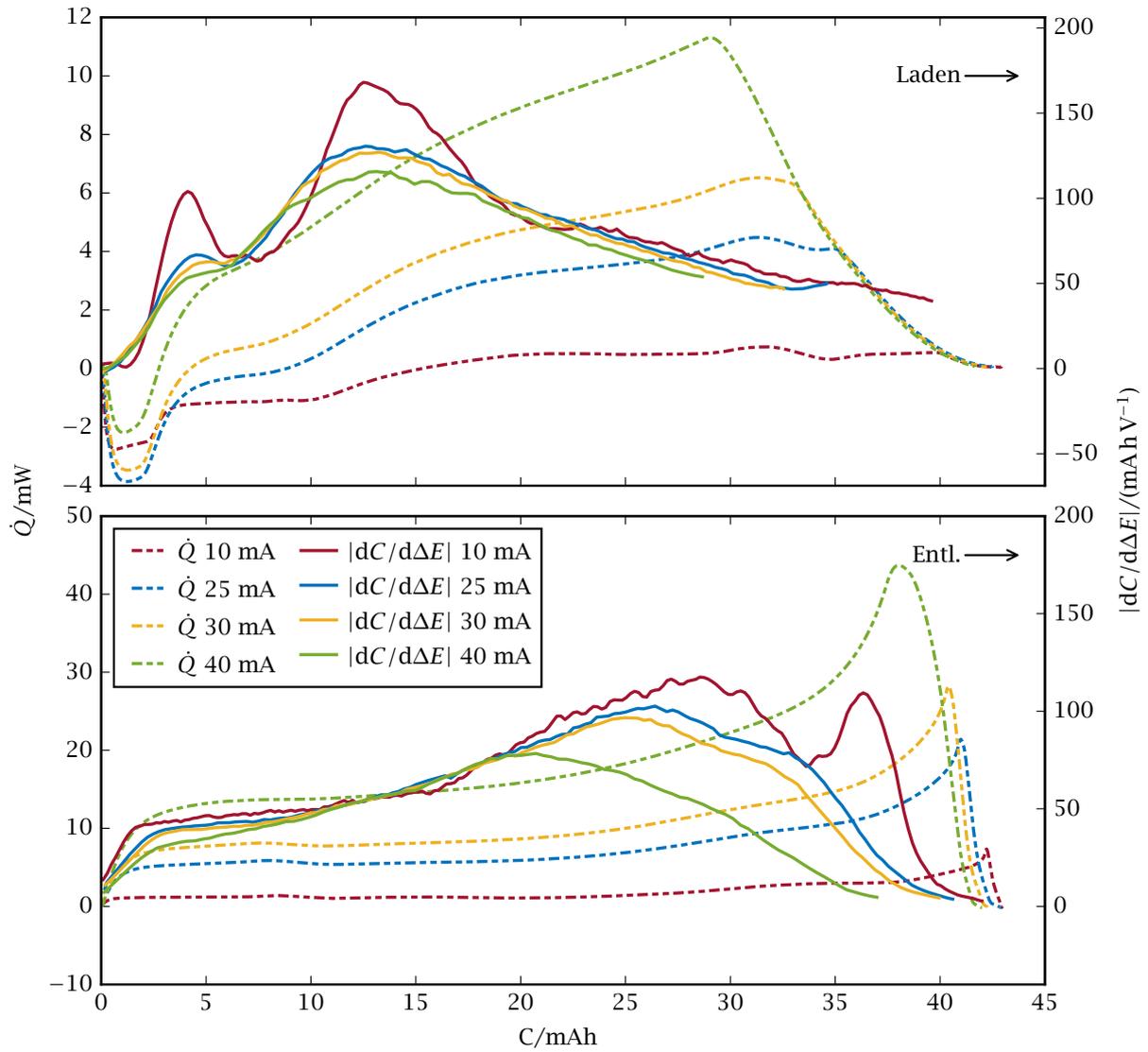


Abbildung D.5: Wärmestrom sowie nach der Zellspannung differenzierte Ladung in Abhängigkeit von der Zellkapazität bei 35 °C.

D CC-Kalorimetrie

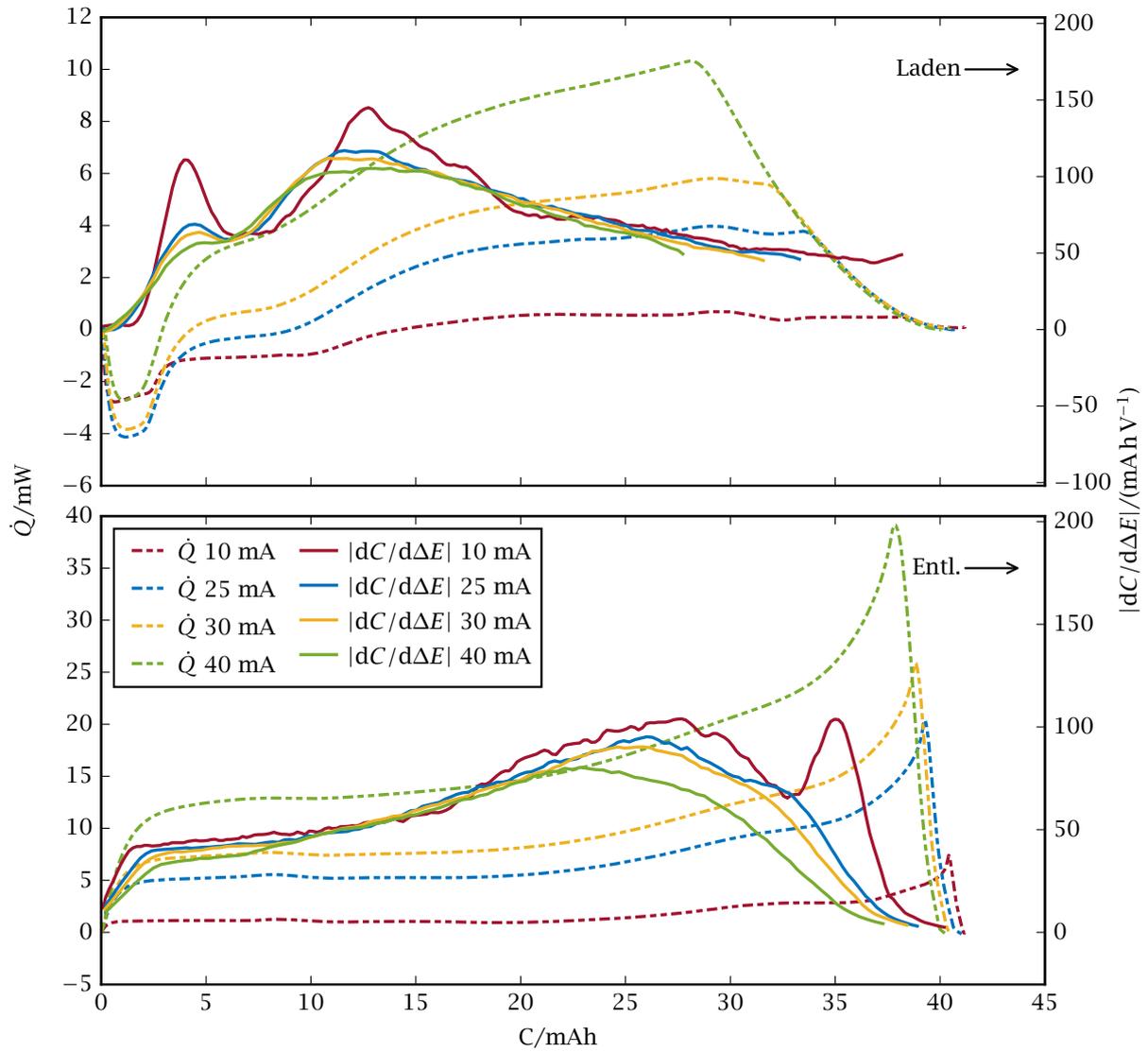


Abbildung D.6: Wärmestrom sowie nach der Zellspannung differenzierte Ladung in Abhängigkeit von der Zellkapazität bei 40°C .

D CC-Kalorimetrie

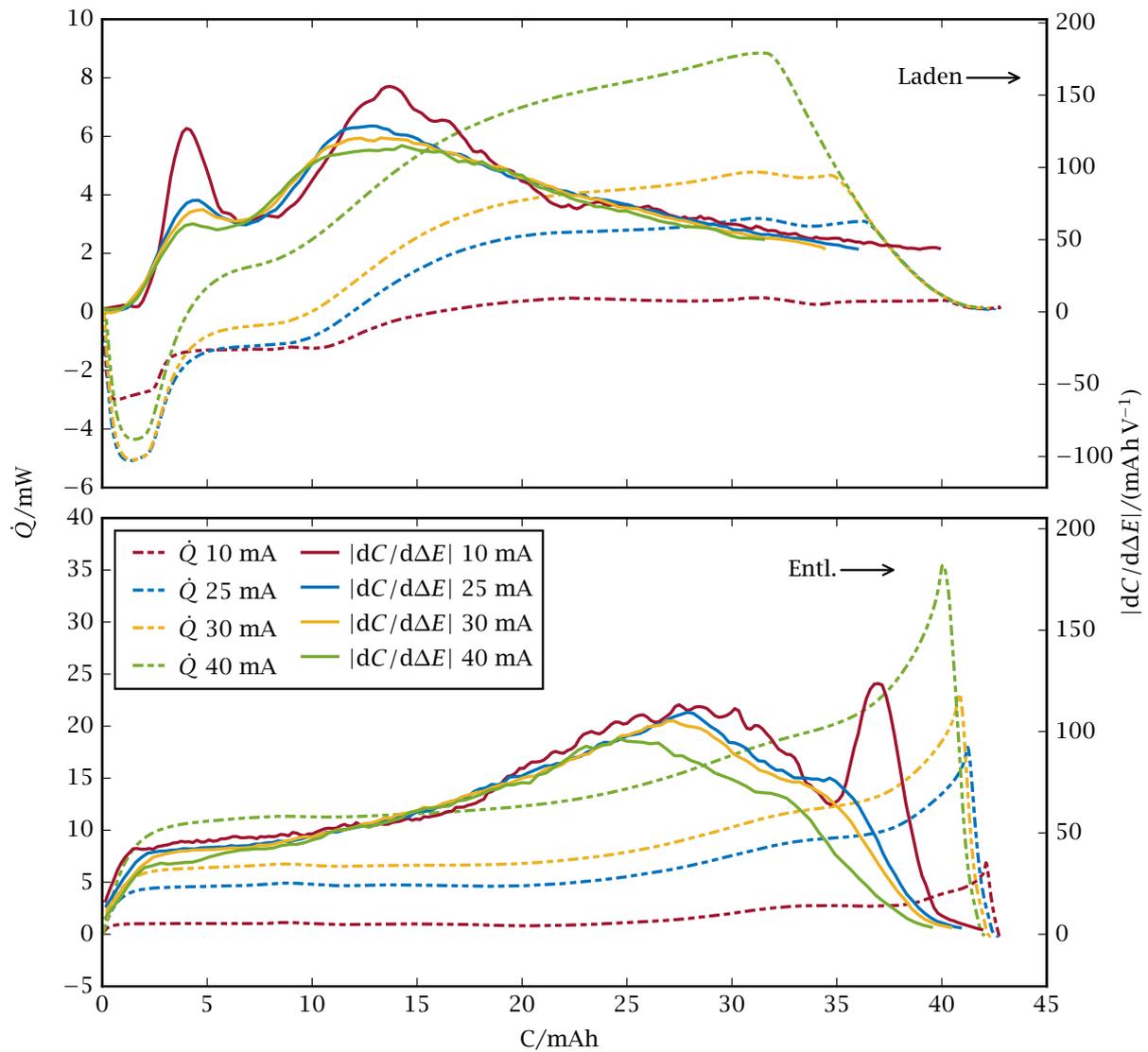


Abbildung D.7: Wärmestrom sowie nach der Zellspannung differenzierte Ladung in Abhängigkeit von der Zellkapazität bei 45 °C.

D CC-Kalorimetrie

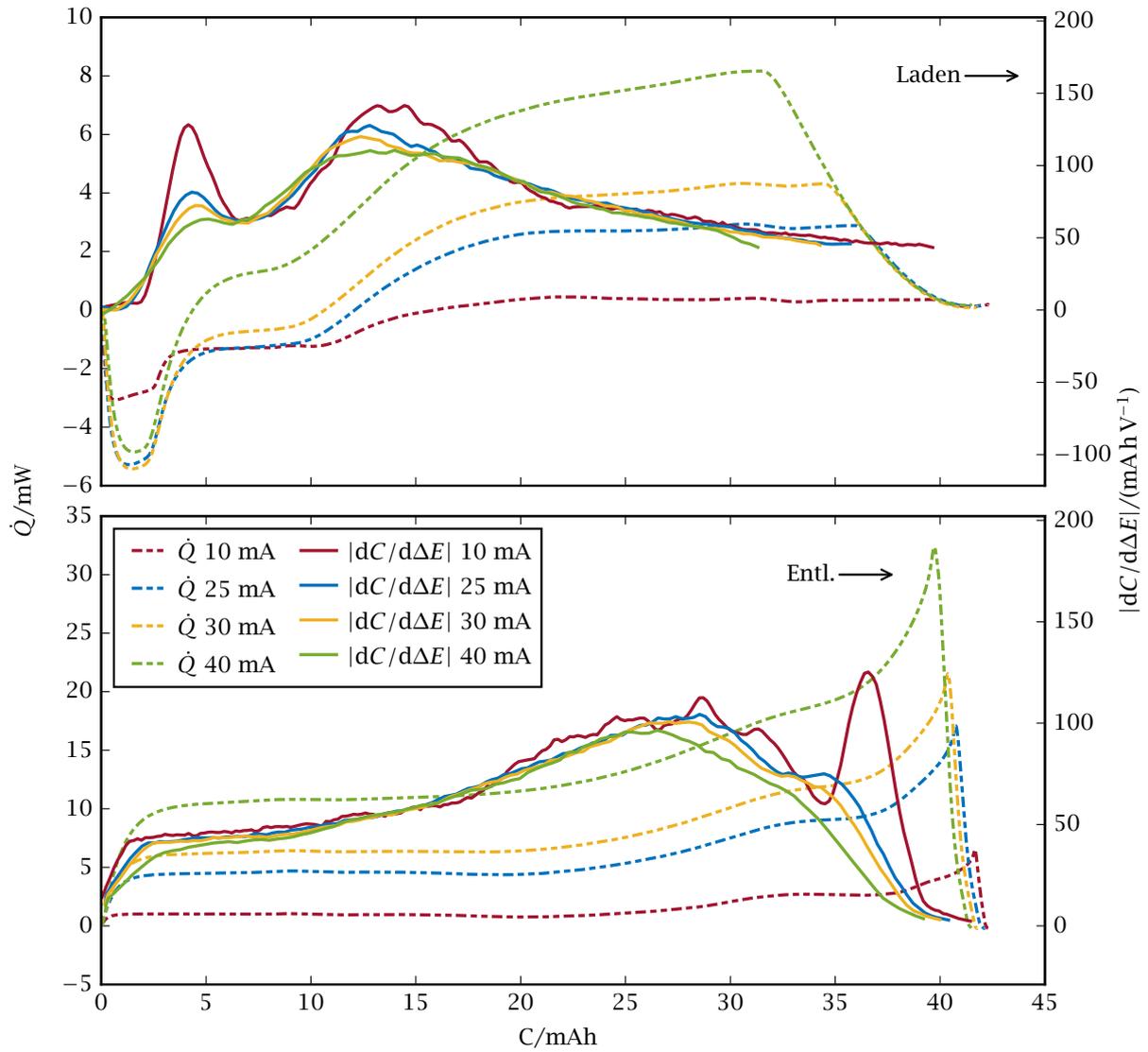


Abbildung D.8: Wärmestrom sowie nach der Zellspannung differenzierte Ladung in Abhängigkeit von der Zellkapazität bei 50 °C.

E Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Professor Seifert vom Karlsruher Institut für Technologie bedanken. Einmal für das entgegengebrachte Vertrauen, mich als Doktorand zu betreuen und weiterhin dafür, mir jegliche Unterstützung zu gewähren, die im Rahmen meiner Arbeit notwendig war.

Herrn Professor Markus von der Hochschule Mannheim gilt mein besonderer Dank für die Betreuung meiner Dissertation und die Zeit für Diskussionen verschiedenster Art, die er sich, wann immer möglich, genommen hat. Ebenfalls bedanke ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen und die unkomplizierte Art der Zusammenarbeit.

Herrn Professor Otto von der Hochschule Mannheim möchte ich für die freundliche Unterstützung und die Diskussionen danken, die oftmals zu einem Perspektivwechsel führten. Den Herren Dr. Bergfeld und Dr. Leiste vom IAM-AWP des KIT sowie Herrn Peter vom WSP der Hochschule Mannheim gilt mein Dank für die Durchführung der Probenanalysen und ihre Unterstützung bei Fragen und Problemen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik der Hochschule Mannheim möchte ich für die fachliche Unterstützung und die ausführlichen Diskussionen danken. Besonders aber für das freundschaftliche Umfeld und die lustige Zeit, die ich mit ihnen verbringen durfte.

Des Weiteren gilt mein Dank den Mitgliedern des DFG Schwerpunktprogramms SPP 1473 WeNDeLIB, für die Diskussionen, ihre Unterstützung und die freundliche Aufnahme als Nachzügler im Schwerpunktprogramm.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für den Rückhalt und die Unterstützung in dieser stressigen Zeit bedanken!