

Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

(Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene Dissertation

von

Dipl.-Ing. Denny Schmidt
aus Haina b. Meiningen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Januar 2021

Referent: Prof. Dr. Marc Kamlah

Korreferenten: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
Prof. Dr. Volker Knoblauch

*Das Wichtigste im Leben ist, sich Aufgaben zu stellen, Aufgaben zu begreifen
und danach zu streben, die verstandenen Aufgaben bestmöglich zu erfüllen.*

Helmut Schmidt (*1918-†2015)

*Für meine liebevollen Eltern
und meine wunderbare Schwester...*

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialforschung (IMFAA) der Hochschule Aalen im Rahmen des Kooperationsprojektes «Fertigungsqualität von Elektroden für Lithium-Ionen-Zellen» (FELIZ) zusammen mit den Partnern Robert Bosch Battery Systems (BBSD) bzw. Lithium Energy and Power (LEAP), Stuttgart, der Robert Bosch GmbH an den Standorten Bamberg und Renningen und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die erfolgreiche Durchführung einer solchen Forschungsarbeit ist nicht ohne die stetige Unterstützung durch Vorgesetzte, Projektpartner, Kollegen, Studenten und dem Rückhalt der eigenen Familie möglich.

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Volker Knoblauch vom Institut für Materialforschung der Hochschule Aalen für die aufopferungsvolle Unterstützung und den unermüdlichen Einsatz während meiner gesamten Promotionszeit. Die höchst konstruktiv und zielführenden Gespräche stellten die Grundpfeiler dieser Dissertation. Ebenfalls möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Materialforschung für die vielen fachlichen Diskussionen und persönlichen Gespräche danken, die bedeutend zum Gelingen dieser Forschungstätigkeit beigetragen haben: Frau Dipl.-Ing. Sandra Behn, Frau Dipl.-Min. Sandra Gorse, Herrn M.Sc. Matthias Kleinbach, Herrn M.Sc. Andreas Kopp, Herrn M.Sc. Jonas Ritter, Herrn M.Sc. Christian Weisenberger und Herrn M.Sc. Manuel Weller. Sie haben mich wesentlich in meinem Promotionsvorhaben gefördert.

Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr. Marc Kamlah vom Institut für angewandte Materialien (IAM) des Karlsruher Instituts für Technologie für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation, die Übernahme des Hauptreferates sowie die hervorragende wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit danken. Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann vom Institut für angewandte Materialien des Karlsruher Instituts für Technologie danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der Robert Bosch GmbH, mit denen ich im Kooperationsprojekt zusammenarbeiten durfte. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr. Rolf Speicher, Herrn Dr. Călin Wurm, Herrn Dr. Vikram Godbole, Herrn Dr. Dirk Kurtenbach, Herrn Dr. Patrick Meier, Frau Dr. Franziska Müller, Herrn Dr. Martin M. Hiller, Herrn Dr. Stefan Jaiser, Herrn Dr. Matthias Schröder, Herrn Dr. Andreas Netz, Herrn Dr. Armin Glock und Herrn Dr. Heiko Gräbe für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung bzw. Ausarbeitung dieses Forschungsvorhabens.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Werkstofftechnik (IWT) der Technischen Universität Ilmenau, insbesondere bei Herrn Prof. Dr. Andreas Bund, Herrn Dr. Michael Stich, Herrn M.Sc. Mathias Fritz, Frau Dr. Kerstin Pfeifer und Herrn Dipl.-Ing. Matthias Linß.

Ferner danke ich allen Studierenden, die mit ihren Abschlussarbeiten enorm zu dieser Dissertation beitrugen. Für die gewinnbringenden fachlichen Diskussionen bei der Durchsicht des Manuskriptes möchte ich mich bei allen Korrekturlesern herzlich bedanken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Monika Schmidt für ihren Beistand und ihr Verständnis während der letzten Jahre. Auch danke ich sehr meinen Eltern Tilo und Heidrun Schmidt für die uneingeschränkte Unterstützung und Förderung meines bisherigen Lebens- und Ausbildungsweges. Ihnen widme ich diese Arbeit.

Haina, im Oktober 2020

Denny Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Abstract	IX
Zusammenfassung	XI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielsetzung	2
1.2 Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit	4
2 Grundlagen	7
2.1 Elektrochemische Speichertechnologien	7
2.1.1 Historische Entwicklung	7
2.1.2 Arten und Einteilung elektrochemischer Speicher	8
2.2 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle	10
2.3 Fertigungsprozesse von Lithium-Ionen-Zellen	12
2.3.1 Überblick und Einteilung	13
2.3.2 Einflussfaktoren während der Elektrodenfertigung	14
2.3.3 Bestandteile der Elektroden-Aktivmasse	15
2.4 Kenngrößen und deren Abhängigkeiten	21
2.4.1 Rein- und Rohdichte	21
2.4.2 Porosität und Tortuosität	21
2.4.3 Massenbelegung	22
2.4.4 Kapazität, Energie und Leistung	23
2.4.5 Coulomb-Effizienz	25
2.4.6 Zellbalance	25
2.5 Kinetische Prozesse und Transportwiderstände in Lithium-Ionen-Zellen	25
3 Wissenschaftlicher Stand mit Bezug zur Arbeit	32
3.1 Prozess/Mikrostruktur/Eigenschafts-Beziehung	32
3.1.1 Einfluss variierender Massenbelegungen und Schichtdicken	33
3.1.2 Einfluss variierender Schichtdicken und Porositäten	36
3.1.3 Einfluss variierender Massenbelegungen und Porositäten	45
3.2 Alterung bei Lithium-Ionen-Zellen	46
3.3 Abgeleiteter Forschungsbedarf und Zielstellung	49
4 Experimentelle Durchführung	51
4.1 Vorbetrachtungen	51
4.2 Herstellung spezifischer Musterproben	51
4.2.1 Kathoden auf NCM-Basis	51
4.2.2 Anoden auf Graphit-Basis	53
4.3 Probenpräparation für mikroskopische Analysen	54

4.4	Mikrostrukturanalysen	55
4.4.1	Mikroskopische Verfahren	55
4.4.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	57
4.4.3	Röntgendiffraktometrie	57
4.4.4	Hg-Porosimetrie	58
4.4.5	He-Pyknometrie	58
4.5	Elektrische Eigenschaften	59
4.6	Elektrochemische Charakterisierung	59
4.6.1	Zellassemblierung	59
4.6.2	Zyklierprotokolle	61
5	Ergebnisse und Diskussion	66
5.1	Mikrostrukturentwicklung von NCM-Kathoden bei Kompaktierung	66
5.1.1	Schichtdicke, Porosität und Volumenanteile	66
5.1.2	Mikrostrukturanalysen	70
5.1.3	Elektrischer Widerstand	80
5.1.4	Diskussion	80
5.2	Mikrostrukturentwicklung von Graphit-Anoden bei Kompaktierung	86
5.2.1	Schichtdicke, Porosität und Volumenanteile	86
5.2.2	Mikrostrukturanalysen	90
5.2.3	Diskussion	98
5.3	Elektrochemische Eigenschaften der NCM-Kathoden	102
5.3.1	Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Halbzellenanordnung	102
5.3.2	Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung	107
5.3.3	Elektrochemisches Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung	109
5.3.4	Zusätzliche Analysen an zyklerten NCM-Kathoden	112
5.3.5	Diskussion	114
5.4	Elektrochemische Eigenschaften der Graphit-Anoden	122
5.4.1	Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Halbzellenanordnung	122
5.4.2	Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung	127
5.4.3	Elektrochemisches Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung	130
5.4.4	Zusätzliche Analysen an zyklerten Graphit-Anoden	133
5.4.5	Diskussion	134
5.5	Vergleichende Betrachtung von NCM- und Graphit-Elektroden	142
6	Ausblick	145
A	Anhang	i
A.1	NCM-Kathode	i
A.2	Graphit-Anode	iv
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	vii
	Literaturverzeichnis	xx

Abstract

Due to their technological advantages, lithium-ion-batteries have been established in stationary and mobile applications. In general, for electrochemical storage systems, there is a fundamental conflict between high energy density and temporal high power density for different applications. During the electrode production process, the material- and process-related parameters define the resulting cell properties. In the last step of the electrode manufacturing, the compaction process, a high volume fraction of active material is targeted at the expense of internal porosity. In contrast, porosity is essential for the cell functionality, especially for kinetic requirements. Thus, tailoring the microstructure of the electrode active material results in an efficient design for different applications.

The present work aims at investigating and correlating the microstructural changes by active mass compaction with the resulting electrochemical properties. For technologically favorable electrode active mass compositions, a wide compaction down to porosities of less than 20 % was considered and electrochemically cycled between C/20 and 5C to map different applications. Microstructural analyses were used to determine the influence of compaction on the active material particles within the active mass and on the binder/additive phase. In addition to the change in pore size distribution, the studies give insight on the freely accessible surface of the active material particles within the porous active mass, the number of potential near-surface pores and pore openings with access to deeper lying areas and interactions on active mass components due to the external force application depending on the degree of compaction.

The electrochemical properties of variously compacted $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) and graphite electrodes were determined in half-cells with a Li/Li^+ counter electrode and in full-cell configuration with a graphite or NCM counter electrodes of constant porosity to finally correlate them with the active mass microstructure. From the performed capacities, the specific energy vs. specific power (gravimetric consideration) and the energy density vs. power density (volumetric consideration) were displayed in Ragone plots. By using this result, an optimal porosity of the electrodes and, at the same time, an efficient trade-off of the target variables energy and power was achieved. Electrochemical long-term cycling also provided insights into the limitations of the electrode active masses depending on the degree of compaction in different applications. Focusing on the manufacturing parameters and microstruc-

ture of the active mass coating of lithium-ion cells, the present results give guidelines for the design optimization of electrodes for energy cells and power cells as well.

Zusammenfassung

Elektrochemische Speicher auf Lithium-Ionen-Basis sind heutzutage weitverbreitet und tragen wesentlich zur Steigerung einer flexiblen Verfügbarkeit von elektrischer Energie bei. Vorwiegend mobile, aber auch zunehmend stationäre Anwendungsfälle nutzen diese Speichertechnologie, deren Auslegung bestenfalls hohe Energie- und hohe Leistungsdichten liefern. Bereits während der Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen werden wichtige Parameter zukünftiger Eigenschaften voreingestellt. Mit abgeschlossenem Elektrodenherstellungsprozess definieren die Massenbelegung, die Schichtdicke sowie die Porosität der Aktivmasseschichten neben den verwendeten Materialien bereits die spätere Performance von Lithium-Ionen-Zellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Kompaktierung auf die Mikrostrukturentwicklung technologisch attraktiver Aktivmaterialsysteme und den daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften im Kurz- und Langzeitverhalten untersucht. Ziel war es, aus einem breiten Porositätsbereich mit einer hohen Anzahl an Zwischenstufen die optimale Porosität der Elektroden für einen bestimmten Anwendungsfall, sprich, für eine bestimmte Stromlast, ableiten zu können. Die dargestellten Ergebnisse bieten daher die Möglichkeit, entsprechend der vorgesehenen Strombelastung, die umgesetzte Kapazität bzw. Energie und die verrichtete Leistung sowohl aus gravimetrischer (bezogen auf das Aktivmaterialgewicht) als auch volumetrischer Sicht (bezogen auf das Aktivmassenvolumen) abzuleiten.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) kathodenseitig und Graphit anodenseitig bildeten die Ausgangsbasis zur Herstellung von definierten Musterproben. Mit 92,0 gew% Aktivmaterial-Anteil in den NCM-Kathoden bzw. 95,5 gew% in den Graphit-Anoden wurden jeweils hohe Massenanteile an Aktivmaterial nebst Binder und Leitadditiven innerhalb der Aktivmasse gewählt. Mit Hilfe einer nachgelagerten Kompaktierung konnten Porositätsbereiche für die NCM-Kathoden von 50 % bzw. für die Graphit-Anoden von 59 % im unverdichteten Zustand bis 18 % bzw. 16 % im hochverdichteten Zustand realisiert werden. Der Analyse der Elektroden-Mikrostruktur folgte die elektrochemische Charakterisierung, jeweils in Halbzellenanordnung mit Hilfe einer Li/Li^+ -Gegenelektrode und anschließend in Vollzellenanordnung.

Die Elektroden-Mikrostrukturanalysen zeigten charakteristische Veränderungen im Aufbau der porösen Aktivmasse durch den Einfluss unterschiedlicher Kompaktierungsgrade, so-

wohl bei den NCM-Kathoden als auch bei den Graphit-Anoden. Die nach Beschichtung und Trocknung vorliegende raue Oberfläche weist eine Vielzahl an Porenöffnungen mit Durchmessern von einigen Mikrometern zu tiefer liegenden Bereichen der Aktivmassenbeschichtung auf. Diese dienen der Elektrolyt-Benetzung der innen liegenden Aktivmaterialpartikel durch das offenporige und weitverzweigte Netzwerk. Infolge einer moderaten Kompaktierung auf ca. 30 % Porosität ebnet sich die Elektrodenoberfläche ein und Aktivmaterialpartikel sowie Binder/Additiv-Bestandteile rücken auf Kosten großer Porenräume zusammen. Dies führt zu einer Reduzierung oberflächennaher Porenöffnungen bzw. zu einer Verkleinerung bzw. Verjüngung der Porenpfade in beiden betrachteten Elektrodenbeschichtungen. Höhere Kompaktierungsgrade reduzieren die Gesamtporosität bis auf unter 20 % und wirken sich aufgrund der unterschiedlichen Aktivmaterialien differenziert auf die weitere Entwicklung der Elektroden-Mikrostruktur aus.

Die verwendeten Aktivmaterialpartikel weisen kathodenseitig eine sphärische und anodenseitig eine ellipsoide Grundform auf. Das Aktivmaterial der Kathoden-Aktivmasse auf Basis von Übergangsmetalloxiden weist gegenüber dem Graphit-Aktivmaterial eine höhere Festigkeit auf. Aufgrund der mechanischen Einwirkung während der Verdichtung kommt es bei den NCM-Partikeln primär zum Bruch kleinerer Partikel, während die Graphit-basierte Aktivmassenbeschichtung durch plastische Verformung und Bildung von Konglomeraten aus agglomerierten Aktivmaterialpartikeln und Binder/Additiv-Bestandteilen auf die Kompaktierung reagiert. Die offene Porosität zwischen den NCM-Aktivmaterialpartikeln bleibt auch bei Kompaktierung bis 25 % Porosität größtenteils erhalten und gewährleistet eine gute Elektrolytbenetzung. Erst bei höheren Kompaktierungsgraden kommt es zu einer signifikanten Reduzierung oberflächennaher Porenöffnungen, zur Verjüngung innen liegender Porenpfade, zur Reduzierung der spezifischen Oberfläche der Aktivmaterialpartikel und zum Bruch mittlerer NCM-Partikel, die zusammen mit dem Binder/Additiv-Anteil in erheblichem Maße die Porengrößenverteilung der Aktivmasse verändern. Eine signifikante Änderung der Mikrostruktur liegt bei den NCM-Kathoden im Übergangsbereich zwischen ca. 25 und 22 % Porosität und beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode in diesem Porositätsbereich deutlich.

Demgegenüber zeigt das Graphit-Aktivmaterial/Binder/Additiv-Gemisch der Anoden-Aktivmassenbeschichtung einen geringeren Widerstand gegenüber der äußeren Krafteinleitung. Die ellipsoide Form der Graphit-Partikel bewirkt infolge der Kompaktierung eine Ausrichtung parallel zum Stromableiter und neigt zusammen mit dem Binder/Additiv-Gemisch daher zu einem gleichmäßigen Rückgang der oberflächennahen Porenöffnungen, zur Verringerung der Porendurchmesser und zu einer Reduzierung der Porenräume und Porenpfade innerhalb der Aktivmasse im gesamten Porositätsbereich zwischen 59 und 16 %. Die Kompaktierung der Graphit-Aktivmasse wirkt sich demzufolge sensibler und gleichmäßiger auf

die Mikrostruktur und elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zu den NCM-Pendants aus.

Die elektrochemische Charakterisierung in Halbzellenanordnung mit Lithium-Gegen-elektrode ergab einen optimalen Porositätsbereich zwischen ca. 35 und ca. 20 % für die NCM-Kathoden und ca. 45 und ca. 17 % für die Graphit-Anoden, abhängig von der Stromrate (Quotient aus Strom und Kapazität eines Akkumulators), die zwischen C/20 und 5C variierte. Die ‚optimale‘ Porosität wurde hierbei mit der höchsten Kapazitätsdichte einer bestimmten Stromrate korreliert. NCM- bzw. Graphit-Elektroden reagieren unterschiedlich auf steigende Stromraten. Dies konnte direkt auf die Elektroden-Mikrostruktur zurückgeführt werden. Während die optimale Porosität von NCM-Kathoden bis Stromraten von 1C zwischen 20-22 % liegt, wirken sich die mikrostrukturellen Veränderungen deutlich bei Stromraten $\geq 2C$ aus. Zwar nimmt mit steigender C-Rate die höchste Kapazitätsdichte ab (von ca. 500 Ah/l bei C/20 auf ca. 360 Ah/l bei 1C), eine Anpassung des Kompaktierungsgrades der NCM-Kathoden ist hingegen erst bei Stromraten $\geq 2C$ notwendig, um weiterhin die für eine spezifische Stromrate höchste Kapazitätsdichte zu erzielen (2C: bei 25 % Porosität ca. 320 Ah/l; 3C: bei 30 % Porosität ca. 260 Ah/l bzw. 5C: bei 35 % Porosität ca. 120 Ah/l). Moderat verdichtete NCM-Kathoden mit ca. 30 % Porosität liefern beispielsweise bei einer Stromlast von 3C nahezu die gleiche Kapazitätsdichte wie hochverdichtete NCM-Kathoden mit einer Porosität von 20 % bei lediglich 2C-Belastung. Hochverdichtete Kathoden werden demzufolge bei hohen Stromlasten nicht optimal genutzt. Demgegenüber konnte nachgewiesen werden, dass diese hochverdichteten NCM-Kathoden aufgrund gehemmter Transportprozesse infolge der verengten Poren-Mikrostruktur weniger altern. Bei den Graphit-Anoden liegen indes bereits bei moderaten Stromraten unterschiedliche optimale Porositäten vor: ca. 17 % bei C/20, ca. 19 % bei C/2 und ca. 24 % bei 1C. In diesem Bereich halbiert sich zudem fast die höchste Kapazitätsdichte von ca. 590 Ah/l bei C/20 auf ca. 350 Ah/l bei 1C. Bei einer Stromrate von 3C liegt die optimale Porosität bei ca. 40 % und liefert mit ca. 190 Ah/l nur noch ungefähr ein Drittel der Kapazitätsdichte bei C/20 und nahezu die gleiche Kapazitätsdichte wie hochverdichtete Graphit-Anoden (Porosität: 18 %) bei einer Stromrate von 2C. Bei einer Stromrate von 5C liegt die optimale Porosität bei ca. 45 % und es werden noch ca. 125 Ah/l erbracht.

Elektrochemische Charakterisierungen von unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden gegen konstante Graphit-Anoden (Porosität: 30 %) bzw. unterschiedlich kompaktierten Graphit-Anoden gegen konstante NCM-Kathoden (ebenfalls 30 % Porosität) in Vollzellen-Anordnung zeigten qualitativ die gleichen Abhängigkeiten zwischen Energie- und Leistungsdichte bei Stromlasten zwischen C/5 und 5C. In beiden Vollzell-Konstellationen (variierende Porosität der Kathoden- und konstante Porosität der Anoden-Aktivmasse bzw. vice versa) liegt entweder eine hohe Energie- oder eine hohe Leistungsdichte vor, abhängig

von der Porosität der NCM-Kathoden bzw. Graphit-Anoden und der applizierten Strombelastung. Es kommt mit Zunahme des Kompaktierungsgrades zunächst zu einem Anstieg der Energie- und der Leistungsdichte. Abhängig von der Stromrate fällt die Energiedichte dann mit weiter steigender Kompaktierung bei einer konkreten (,optimalen‘) Porosität, während die Leistungsdichte indes weiter moderat ansteigt.

Demzufolge gibt es bei der höchsten Energiedichte eine optimale Porosität, die sich als sogenanntes Pareto-Optimum darstellt: Steigt die Stromrate, muss die Porosität der Aktivmasse derart angepasst werden, sodass trotz steigender Leistungsdichte weiterhin eine maximale, wenngleich geringere Energiedichte erreicht werden kann. Die optimalen Porositäten für unterschiedlich kompaktierte NCM-Kathoden vs. Graphit-Anoden mit 30 % Porosität liegen hier bei ca. 22 % für C/5 (Energiedichte: ca. 750 Wh/l), bei ca. 25 % für 1C (Energiedichte ca. 610 Wh/l) und bei 35-30 % bei 3C (Energiedichte ca. 400 Wh/l) und demzufolge leicht über den in den Halbzellen-Analysen ermittelten optimalen Porositäten. Eine Pareto-Front liegt auch bei der Konstellation variierender Graphit-Anoden vs. konstanter NCM-Kathoden vor, deren optimale Porositäten bei ca. 22 % für C/5 (Energiedichte ca. 760 Wh/l), bei ca. 25 % für 1C (Energiedichte ca. 650 Wh/l) und ca. 40 % für 3C (Energiedichte ca. 480 Wh/l) liegen und demzufolge ebenfalls leicht über den optimalen Porositäten der Halbzellen-Analysen.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Porositäten der NCM-Kathoden- und Graphit-Anoden-Aktivmasse in Lithium-Ionen-Zellen bis Stromraten von 1C unter Berücksichtigung einer nicht optimalen Ausnutzung und daher geringen Kapazitätsverlusten nahezu gleich gewählt werden können, während bei höheren Stromraten die Graphit-Anoden-Aktivmasse vergleichsweise höhere Porositäten aufweisen sollte. Graphit-Anoden neigen unter bestimmten Voraussetzungen zur Abscheidung metallischen Lithiums auf der Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung (Lithium-Plating). Bei moderat kompaktierten Graphit-Anoden tritt dies erst bei hohen Stromraten (Porosität: 30 % | Stromrate: 2C), bei stärker verdichteten Graphit-Anoden bereits bei geringeren Stromraten (Porosität: 18 % | Stromrate: C/5) auf. Dem gilt es aufgrund von Performance- und Sicherheitsgründen unbedingt entgegenzuwirken.

Die Kenntnis der Zusammenhänge innerhalb der Prozess/Mikrostruktur/Eigenschafts-Beziehung von Elektroden für Lithium-Ionen-Zellen zeigt Potenziale für die Ableitung bzw. Herstellung maßgeschneiderter Elektroden eines konkreten Belastungsfalles. Für eine vorgesehene Applikation kann somit bereits gezielt auf den Elektrodenherstellungsprozess eingewirkt werden, um die entsprechende optimale Elektroden-Mikrostruktur erzeugen zu können.

1 Einleitung

Im 21. Jahrhundert steht die Menschheit vor gravierenden Herausforderungen. Die Weltbevölkerung und der Weltenergiebedarf – bedingt durch den steten Fortschritt von Industrie 1.0 zu 4.0 – steigen seit rund 150 Jahren nahezu exponentiell [136, 154]. Zudem ist die Forderung nach Mobilität und Vernetzung ungebrochen. Ein Ende dieser Entwicklung ist gegenwärtig nicht absehbar. Drei wesentliche Faktoren zur Absicherung von Energie und Mobilität werden, auch im Kontext mit der weltweiten ökonomischen und politischen Entwicklung, immer stärker in den Fokus rücken:

1. Nachhaltige Energiegewinnung,
2. Effizienter Energietransport und
3. Adäquate Möglichkeiten zur Energiespeicherung.

Während noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Energie nahezu ausschließlich aus Brennholz und Kohle zur Wärmeerzeugung gewonnen wurde, kamen rund einhundert Jahre später weitere fossile Energieträger, wie Erdöl und Erdgas, hinzu. Ferner beflügelte die Umwandlung in elektrische Energie den über große Distanzen reichenden Energietransport und damit auch den Wohlstand. Die Energiegewinnung aus Atomkraft etablierte sich dann im zweiten Drittel des letzten Jahrhunderts. Wenngleich diese Energieträger konstant und unabhängig von klimatischen Bedingungen Energie liefern können, so sind sie doch endlich. Der Anteil erneuerbarer Energiequellen, wie bspw. Holz, Wasser- bzw. Windkraft, Sonnenenergie, Erdwärme oder Biomasse, spielt im weltweiten Schnitt gegenüber den anderen Energiequellen eine (noch) untergeordnete Rolle [18]. Der Wandel hin zu erneuerbaren Energiequellen muss daher nicht zuletzt aufgrund endlicher Reserven fossiler Energieträger angegangen werden. Ferner ist eine Anpassung des bestehenden Energieverteilungssystems für einen effizienten Transport vom Erzeugungsort zum Endverbraucher notwendig. Parallel fordert der Ruf nach höherer Flexibilität auch eine höhere Mobilität und demzufolge die Entwicklung und Schaffung adäquater Möglichkeiten der Energiespeicherung [99]. Die zeitlich unabhängige Absicherung des Energiebedarfes steht hierbei im Mittelpunkt.

Eine Möglichkeit, Energie effizient und nachhaltig speichern zu können, sind elektrochemische Speicher auf Lithium-Ionen-Basis. Lithium-Ionen-Zellen (LIZ)¹ sind seit nunmehr fast drei Jahrzehnten verlässliche Energielieferanten für den Bedarf in mobilen, aber zunehmend auch in dezentralen, stationären Applikationen. Vor allem in den letzten zehn Jahren war deren Weiterentwicklung geprägt von stetig steigenden Anforderungen aus unterschiedlichen Bereichen, die im Hinblick auf technologische, ökologische und ökonomischen Zielparameter immer stärker in einem Spannungsfeld zueinanderstehen [62, 105, 135]. Abbildung 1.1 fasst wichtige Zielfaktoren zusammen.

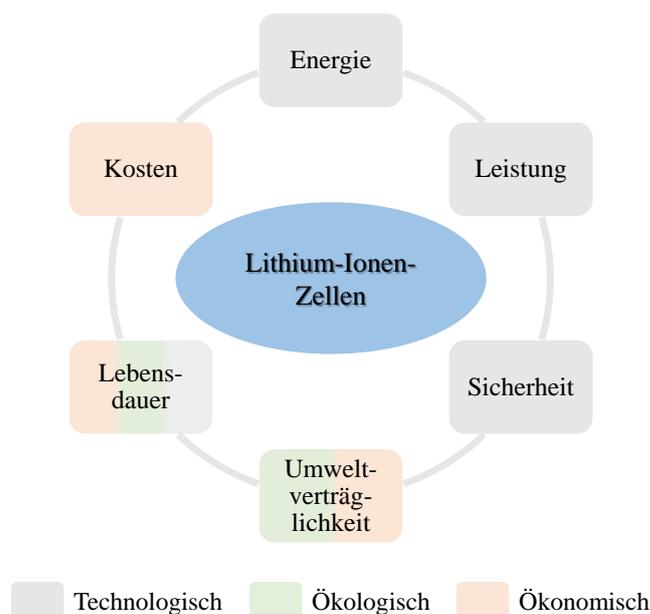


Abbildung 1.1: Spannungsfeld zwischen technologischen, ökologischen und ökonomischen Anforderungen an Lithium-Ionen-Zellen, nach [222]

Die Gesamtenergiemenge und die Leistungsfähigkeit sind neben der Sicherheit und der Lebensdauer die wichtigsten technologischen Kenngrößen einer Lithium-Ionen-Zelle. Letzgenannter Parameter – die Lebensdauer eines elektrochemischen Speichers – hat auch ökologische und ökonomische Relevanz. Ferner hat die Herstellung der Zellbestandteile, der anschließende Betrieb, eine eventuelle ‚Second Life‘-Anwendung und die post-mortem-Verwertung umweltbewusst und kosteneffizient zu erfolgen [107, 170].

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Grundlage der späteren Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Zelle beginnt bereits maßgeblich bei den ersten Herstellungsschritten – der Auswahl der Materialien, deren Her-

¹Im allgemeinen Sprachgebrauch hat sich der Begriff ‚Lithium-Ionen-Batterie‘ etabliert. Da Batterien jedoch Primärzellen sind (vgl. Abschnitt 2.1.2), wird in dieser Arbeit durchweg der Begriff ‚Lithium-Ionen-Zelle‘ verwendet.

stellung sowie die anschließende Elektrodenfertigung. Sie setzt sich dabei aus mehreren Teilschritten zusammen und definiert am Ende die Mikrostruktur der Aktivmassenbeschichtung. Es gibt eine Vielzahl von materialeitigen und prozesstechnischen Einflussgrößen, deren Auswirkungen auf die Mikrostruktur komplex sind. Mit Blick auf spätere Zielgrößen (vgl. Abbildung 1.1) kann es zu einem direkten und indirekten Einfluss, aber auch zu einer komplementären Abhängigkeit kommen [103, 117]. Hierzu ist ein weitgreifendes Verständnis von teils gegenläufigen Wirkungen bzw. Reaktionen innerhalb der Mikrostruktur/Eigenschafts-Beziehung notwendig [96]. So muss beispielsweise ein steter und gleichzeitiger Transport von Elektronen und Ionen während des gesamten Anwendungszeitraums gewährleistet sein. Ist ein Austausch- bzw. Transportmechanismus unterbrochen, liegt keine Zellaktivität mehr vor. Das Streben nach einem effizienten und zeitgleich dynamischen Austausch von Ladungsträgern beeinflusst zwar alle Zielparameter, wohl aber nicht gleichmäßig in Betrag und Richtung [148]. Zur Erreichung eines Optimums müssen folglich Kompromisse eingegangen werden. Daher ist es zwingend notwendig, bei einer definierten Zielanwendung wichtige Stellschrauben bereits bei der Elektrodenfertigung – wie beispielsweise dem Kompaktierprozess – so anzupassen, dass eine technologisch hochwertige Zelle entsteht.

Grundvoraussetzung für leistungsfähige Lithium-Ionen-Zellen sind offenporige Elektroden-Aktivmassebeschichtungen, die dadurch in einen direkten und großflächigen Kontakt mit dem Elektrolyten treten können und somit den permanenten Austausch von Ladungsträgern gewährleisten. Der Kompaktierprozess während der Elektrodenfertigung beeinflusst die Elektroden-Mikrostruktur und zeigt den größten Hebel, den Aktivmaterial-Phasenanteil zu steigern, und ist dadurch im Hinblick auf einen begrenzten Bauraum in der späteren Zielanwendung aus volumetrischer Sicht unerlässlich. Elektroden-Aktivmassebeschichtungen mit hohen Massebeladungen und Kompaktierungsgraden weisen in der Theorie eine hohe Energiedichte auf und bedienen im Hinblick auf eine potenzielle Anwendung bspw. eine hohe Reichweite von Elektrofahrzeugen. Sie werden als sogenannte ‚Energiezellen‘ klassifiziert. Demgegenüber werden ‚Leistungszellen‘, die auf eine hohe Leistungsdichte ausgelegt sind, mit einer geringen Massenbeladung und moderater Kompaktierung der Aktivmassenbeschichtung hergestellt. Sie finden u.a. Verwendung als schnellladefähige Zellen [59]. Typische Ausgangsporositäten nach abgeschlossener Beschichtung und Trocknung liegen im Bereich von ca. 65 % bis 45 % abhängig von der Zusammensetzung der Aktivmasse. Gegenwärtige Praxis für Lithium-Ionen-Zellen mit dem Ziel einer hohen Energiedichte (bspw. für Elektrofahrzeuge, EV) ist eine Porosität der Elektroden von ca. 35-25 %; für hohe Leistungsdichten (bspw. für Plug-In-/Hybrid-Elektrofahrzeuge, P/HEV) eine Porosität der Elektroden von ca. 45-40 % [102, 236]. Die dargestellten Porositätsbereiche unterliegen noch gewissen Spezifikationsungenauigkeiten, bspw. die optimale Porosität für eine konkrete Stromrate. Folglich ergeben sich Optimie-

rungspotenziale im Hinblick auf die optimale Nutzung kostenintensiver Rohstoffe und deren Auslegung in den Elektroden-Aktivmasseschichten.

Die Einflussfaktoren während der Elektrodenfertigung sind mannigfaltig. Neben dem Feststoff- bzw. Lösemittelanteil beeinflusst die Kompaktierung maßgeblich die Mikrostruktur der Aktivmassenschicht, es kommt zu einer Veränderung des Porennetzwerkes bzw. der Porengrößenverteilung und demzufolge zu einer signifikanten Änderung der gesamten Mikrostruktur der Aktivmasse. Ferner ist das Verständnis der Beziehung der Mikrostruktur zu den späteren Zelleigenschaften noch nicht vollständig. Die Zusammenhänge bzw. das Wirkverständnis zwischen einer geänderten Elektroden-Mikrostruktur und deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften ist bislang nur für einen begrenzten Porositätsbereich untersucht worden. Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, die Zusammenhänge zwischen Kompaktierung und Energie- sowie Leistungsdichte aufzuzeigen bzw. Beiträge dazu zu leisten. Hierzu sollen definierte Musterproben in einem breiten Porositätsbereich hergestellt und systematisch die Mikrostrukturentwicklung als Funktion des Kompaktierungsgrades analysiert werden. Zudem wird darauf abgezielt, die Korrelation zwischen Kompaktierung, der damit einhergehenden Elektroden-Mikrostrukturveränderung und den elektrochemischen Eigenschaften abzuleiten. Daher wurden vorab folgende Rahmen- bzw. Zielbedingungen definiert. Sie bilden die Grundlage des Versuchsplans:

- **Kompaktierungsbereich:** Es sollen Musterproben vom unverdichteten Zustand bis zu einer Porosität $< 20\%$ erzeugt werden.
- **Kompaktierungsstufen:** Zwischen dem unverdichteten und dem maximal verdichteten Zustand sollen mindestens fünf Zwischenstufen hergestellt werden, aufsummiert ergeben sich somit mind. sieben Kompaktierungsstufen.
- **Eine umfangreiche Mikrostrukturaufklärung** soll der Erfassung eines dreidimensionalen Bildes des Aufbaus der Aktivmassenbeschichtung dienen.
- **Eine weitgreifende elektrochemische Charakterisierung** soll durch Abbildung unterschiedlicher Belastungsszenarien der Ermittlung optimaler Kompaktierungsgrade für eine spezifische Applikation dienen.

1.2 Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 wird auf die Grundlagen bzw. den gegenwärtigen Stand elektrochemischer Speichertechnologien eingegangen. Auf Basis der aktuellen wissenschaftlichen und technologischen Entwicklung etablierter Materialsysteme werden die Aktivmaterialien der zu betrachtenden Kathoden- bzw. Anoden-Aktivmasse sowie deren Zusammensetzung definiert. Die

Korrelation zwischen den drei – nicht unabhängig voneinander betrachtbaren – Eigenschaften *Massenbelegung*, *Schichtdicke* und *Porosität* einer Elektroden-Aktivmasse wird detailliert in Kapitel 3 beschrieben und soll die Grundlage der Interpretation der Ergebnisse bilden. Die Herstellung spezifischer Musterproben ist neben der Beschreibung der Probenpräparation und den verwendeten Mikrostrukturanalysen Teil des Kapitels 4. Zudem wird hier der Bau der Testzellen und die verwendeten Zyklierprotokolle beschrieben. Die Ermittlung der Prozess/Mikrostruktur/Eigenschafts-Beziehung mit der Primär-Einflussgröße ‚Kompaktierungsgrad‘, sprich Porosität der Elektroden-Aktivmassen, erfolgt in Kapitel 5. Grundsätzlich werden die Analysen zur Elektroden-Mikrostruktur und zum elektrochemischen Verhalten von Kathoden und Anoden getrennt voneinander betrachtet. Hinzu kommt die Unterteilung in elektrochemische Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens in Halbzellen, des elektrochemischen Kurzzeitverhaltens in Vollzellen und des elektrochemischen Langzeitverhaltens in Vollzellen. Bei den Analysen in Vollzellen-Anordnung soll stets eine Gegenelektrode mit konstanter Porosität verwendet werden. Dennoch wird fortwährend angestrebt, einen Zusammenhang auf die jeweilige Gegenelektrode bei der Beschreibung der Erkenntnisse zu ziehen und so einer ganzheitlichen Betrachtung gerecht zu werden. Die Arbeit schließt mit Kapitel 6, einem Ausblick, ab.

Abbildung 1.2 zeigt eine Übersicht der verwendeten Deklaration der Transportvorgänge in den Halb- bzw. Vollzellen.

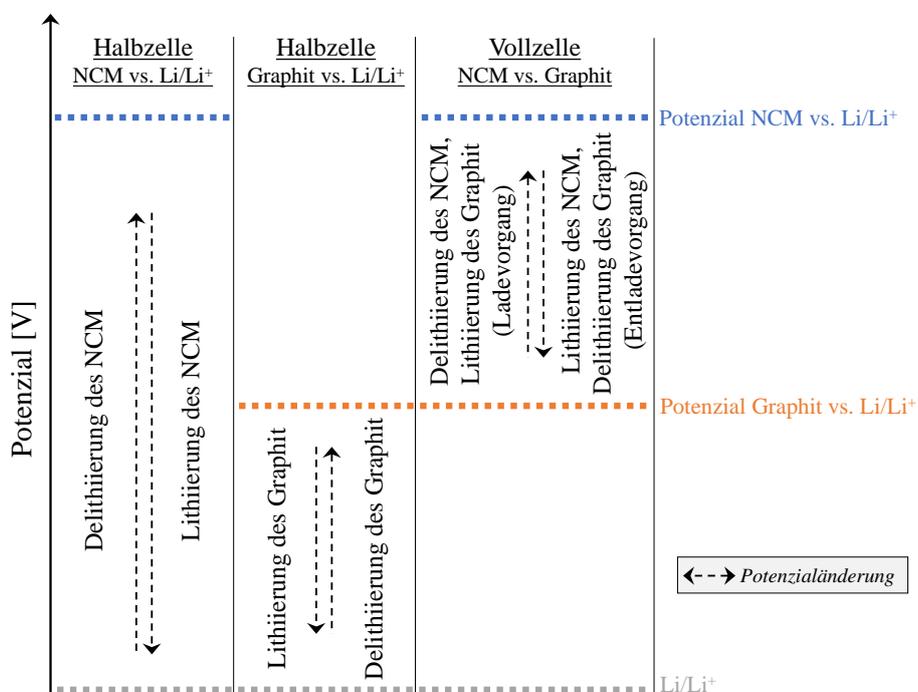


Abbildung 1.2: Übersicht zur Deklaration der Lithium-Ionen-Transportvorgänge in Halb- bzw. Vollzellenanordnung

Laut IUPAC²-Nomenklatur findet an der Anode stets der Oxidations- (negative Elektrode) und an der Kathode der Reduktionsvorgang (positive Elektrode) einer Redox-Reaktion statt. Da eine Lithium-Ionen-Zelle reversibel (wiederaufladbar) nutzbar ist und somit Anode und Kathode bestimmungsgemäß wechseln, wurde sich darauf verständigt, die Elektroden nach dem Entladeprozess zu bezeichnen. Folglich wird die negative Elektrode als ‚Anode‘ und die positive Elektrode als ‚Kathode‘ bezeichnet. Diese Vereinbarung gilt für Elektroden in Vollzellen-Anordnung.

In Halbzellen kommt es jedoch dazu, dass bspw. das Material Graphit gegenüber einer Li/Li⁺-Gegenelektrode ein höheres Potenzial besitzt und Graphit somit aus elektrochemischer Sicht die positive Elektrode bzw. die ‚Kathode‘ darstellt. Um diese sprachlichen Komplikationen zu vermeiden, werden in dieser Arbeit die Elektroden nach dem vorliegenden Aktivmaterial deklariert: Daraus definiert sich für NCM-basierte Elektroden die ‚Kathode‘ und für Graphit-basierte Elektroden die ‚Anode‘.

²International Union of Pure and Applied Chemistry

2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen elektrochemischer Speichertechnologien eingegangen. Einem kurzen historischen Rückblick folgt eine Übersicht zu Arten bzw. Einteilung unterschiedlicher Speichertechnologien sowie den einzelnen Prozessen während der Lithium-Ionen-Zellen-Herstellung. Zur Beschreibung der Einflussfaktoren aus den einzelnen Prozessschritten auf Mikrostruktur und elektrochemische Eigenschaften der Lithium-Ionen-Zellen werden im vierten Abschnitt des Kapitels die theoretischen Grundlagen relevanter Parameter beschrieben und in Korrelation zueinander betrachtet. Abschließend sind die ablaufenden kinetischen Prozesse sowie Transportwiderstände während der elektrochemischen Zyklisierung beschrieben.

2.1 Elektrochemische Speichertechnologien

2.1.1 Historische Entwicklung

Die historische Entwicklung der Batterie begann vor über 2200 Jahren. 1936 fanden Archäologen in der Nähe des heutigen Bagdad, Irak, eine ca. 18 cm hohe Vase aus Ton. Sie entstand in der Zeit von 250 bis 225 v. Chr. und wurde aus einem Kupferzylinder und einem Eisenstab aufgebaut. Aufgrund der fortgeschrittenen Korrosion kann davon ausgegangen werden, dass dieses erste *galvanische Element*¹ mit einer Flüssigkeit (Elektrolyt) versehen war [53, 57]. Derartige galvanische Zellen können chemisch gebundene Energie in elektrische Energie umwandeln. Diese versiegelte Anordnung kann somit als Elektrodeneinheit einer galvanischen Zelle aufgefasst werden [97]. Die genaue Verwendung der Apparatur ist dennoch bis heute umstritten. Bestätigt ist hingegen, dass das Volk der Parther² die Beschichtung von Kupfer mit Gold durch Goldcyanid kannte. Das Prinzip der elektrochemischen Abscheidung ist eng mit den chemischen Vorgängen in elektrochemischen Speichern verwandt.

Ca. 2000 Jahre später entwickelte 1780 der italienische Physiker Allesandro Volta (* 1745-† 1827) die Voltasche Säule, eine galvanische Zelle aus den Metallen Kupfer und Zink inner-

¹Bezeichnung geht auf Luigi Galvani (*1737-†1798) zurück, einem italienischen Arzt, Anatom und Naturforscher

²Iranisches Volk aus Mesopotamien, des südwestlichen Mittelasiens und angrenzender Randgebiete vom 3. Jh. v. Chr. bis ca. 3. Jh. n. Chr.

halb eines Elektrolyten [218]. Elektrischer Strom konnte somit erstmals nicht nur über Reibungsphänomene, sondern aus der elektrochemisch gespeicherten Energie eines derartigen Aufbaus erzeugt werden. Die Nutzung von Elektrizität ist seitdem untrennbar mit der Entwicklung elektrochemischer Energiespeicher verbunden [143]. William Cruickshank (*um 1740-†1810/11) erfand 22 Jahre später die Trog-Batterie, eine Weiterentwicklung der Voltaschen Säule, und damit die erste in Massen produzierte galvanische Zelle [43]. Die weitere Entwicklung energetischer Speicher fußt auf unterschiedlichen Materialkonzepten. Im Verlauf des 19. Jahrhunderts kamen elektrochemische Speicher auf Basis von Blei-Bleioxid und Zink-Manganoxid hinzu, die sich bis heute etablierten. Nickel-Cadmium- bzw. Nickel-Metallhydrid-Zellen wurden das erste Mal Anfang des 20. Jahrhunderts beschrieben [85]. Erste Ideen für Speichersysteme basierend auf dem Metall Lithium mit reversibler Lithium-Ionen-Interkalation in einer Kohlenstoffanode und einer oxidischen Kathode entstanden Ende der 1960er bzw. Anfang der 1970er Jahre. 1991 brachte die Fa. SONY die ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen auf den Markt. 2019 wurde der Nobelpreis für Chemie an John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham und Akira Yoshino für ihre erfolgreiche Grundlagenforschung an Lithium-Ionen-Zellen vergeben [174]. Stete Weiterentwicklung – auch mit neuen Materialien – sorgten für einen einzigartigen, bis heute andauernden Siegeszug der LIZ [23, 47, 241].

2.1.2 Arten und Einteilung elektrochemischer Speicher

Elektrochemische Energiespeicher, bestehend aus einer oder mehreren galvanischen Zellen, lassen sich in zwei Klassen einteilen. *Primäre Systeme* bzw. ‚Batterien‘ sind galvanische Zellen, die nach der Umsetzung der chemisch gespeicherten Energie irreversibel verbraucht sind und nicht mehr bzw. nur bedingt durch Zuführung elektrischer Energie aufgeladen werden können. Bedeutende Vertreter sind Standardbatterien auf Basis von Zink-Manganoxid, Zinkchlorid-Braunstein und Zink-Kohle. *Sekundäre Systeme* – auch ‚Akkumulatoren‘ genannt – können hingegen durch reversible chemische Prozesse nach dem Aufladen erneut elektrische Energie liefern [125]. Einen Überblick über kommerzielle Akkumulatoren in Abhängigkeit des jeweiligen Basiselements sowie bei deren Entwicklung beitragende Persönlichkeiten bzw. Unternehmen gibt Abbildung 2.1.

Die genannten Arten werden in absehbarer Zukunft auch weiterhin Einsatzbereiche besetzen. Die Forschung an weiteren Materialkonzepten für elektrochemische Speicher (wie bspw. Lithium/Luft-Batterien) ist hingegen ungebrochen. Sie sind aber bislang noch nicht kommerziell umsetzbar [41, 78, 86]. Das eingangs beschriebene Spannungsfeld für elektrochemische Speicher im Hinblick auf Energie und Leistung, Sicherheit, Umweltverträglichkeit und Lebensdauer sowie deren Kosten ist für Materialkonzepte auf Basis von Blei-Säure,

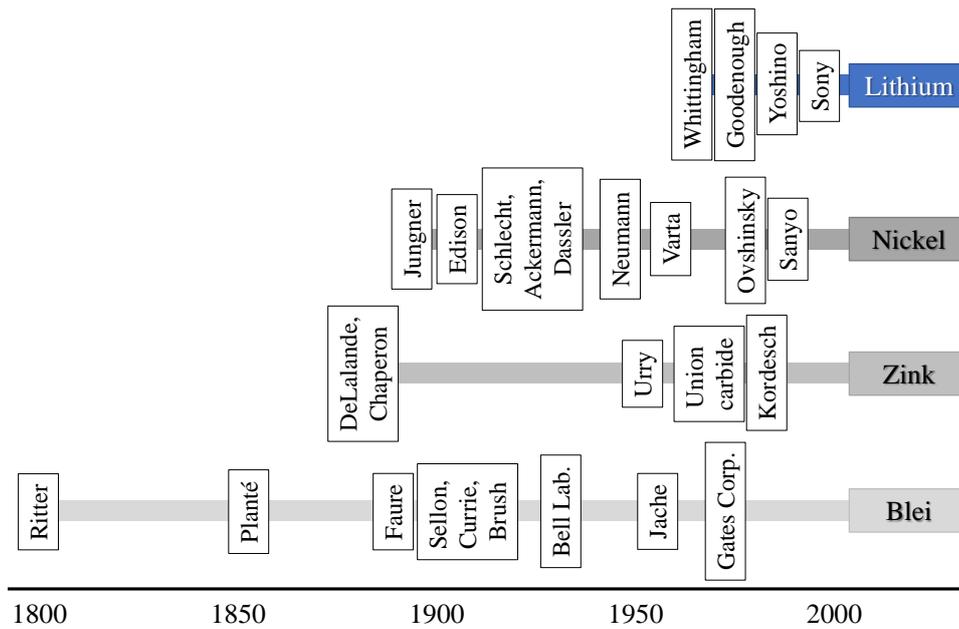


Abbildung 2.1: Historische Entwicklung von Akkumulatoren entsprechend dem Basiselement, nach [38, 66]

Nickel-Cadmium, Nickel-Metallhydrid bzw. Lithium-Ionen qualitativ in Abbildung 2.2 dargestellt.

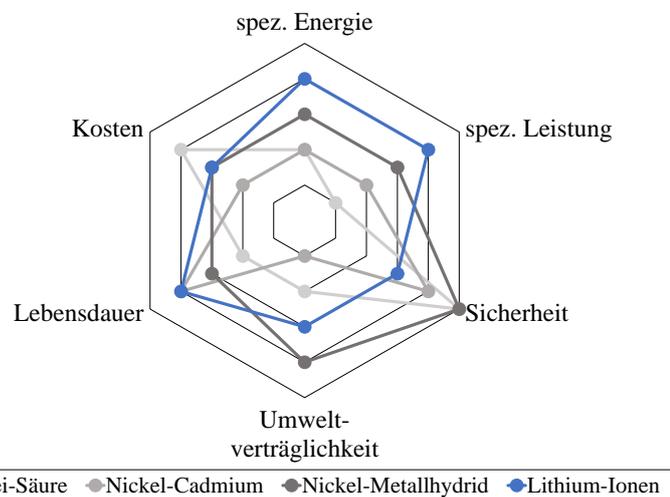


Abbildung 2.2: Vergleich von Eigenschaften elektrochemischer Speicher unterschiedlicher Materialkonzepte, nach [23, 47, 125, 135]

Deutlich wird der Vorteil der Lithium-Ionen-Zellen in den Bereichen Energie und Leistung sowie Lebensdauer gegenüber anderen Konzepten. Dazu werden bei aktuellen und zukünftigen Weiterentwicklungen stets auch ökologische und ökonomische Faktoren mit betrachtet [222, 242].

2.2 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle

Lithium-Ionen-Zellen setzen sich aus den vier Hauptkomponenten *Kathode*, *Separator*, *Anode* und dem *Elektrolyten* zusammen. Einer Kathode steht – räumlich durch einen Separator getrennt – eine Anode gegenüber, die allesamt innerhalb eines abgeschlossenen Gehäuses von einem Ionen leitenden Elektrolyten umgeben sind [42]. Die Elektroden sind elektrisch mit einem Verbraucher verbunden, der zum Laden der Zelle durch eine äußere Stromquelle ersetzt werden kann. Kathode bzw. Anode setzen sich aus einer Metallfolie, die als Stromableiter fungiert, und einer Aktivmassenbeschichtung zusammen, innerhalb derer die elektrochemische Energie reversibel entnommen bzw. gespeichert werden kann. Der Separator (bspw. Polymere aus Polypropylen und/oder Polyethylen oder auch als Vlies aus Glasfasern) ist hochporös, offenporig zur Aufnahme des Elektrolyten und dadurch Ionen leitend. Er dient primär als Barriere für einen elektrischen Kurzschluss zwischen Kathode und Anode [111, 188]. Das Zelldesign variiert je nach Anwendung in Form (rund bzw. prismatisch) und Art (Pouch bzw. Hardcase) des Gehäuses. Abbildung 2.3 zeigt den computertomographischen Schnitt durch eine Rundzelle³ sowie eine schematische Darstellung des innen liegenden Elektrodenstapels.

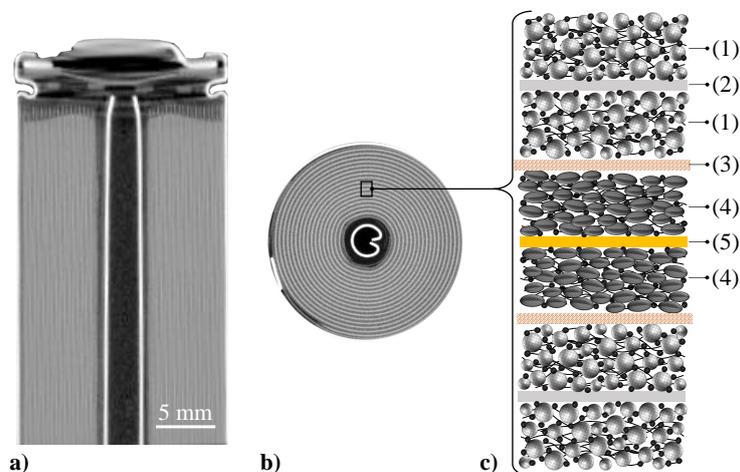


Abbildung 2.3: Computertomographischer Schnitt durch eine Lithium-Ionen-Rundzelle [186] in a) Längsschnitt und b) Querschnitt; c) Schematische Darstellung der Abfolge der Einzelbestandteile innerhalb der Zelle: (1) Kathoden-Aktivmassenbeschichtung, (2) Aluminium-Stromableiter, (3) Separator, (4) Anoden-Aktivmassenbeschichtung, (5) Kupfer-Stromableiter

Die Aktivmasse setzt sich aus *Aktivmaterial*, *Binder* und *Additiven* zusammen und weist herstellungsbedingt eine innere Porosität auf. Abbildung 2.4 zeigt eine schemati-

³Die dargestellte Rundzelle 18650 mit Hardcase hat einen zylindrischen Aufbau mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Länge von 65 mm.

sche Darstellung bzw. die lichtmikroskopischen Aufnahmen einer Kathoden- bzw. Anoden-Aktivmassenbeschichtung sowie deren Einzelbestandteile in Querschnittansicht.

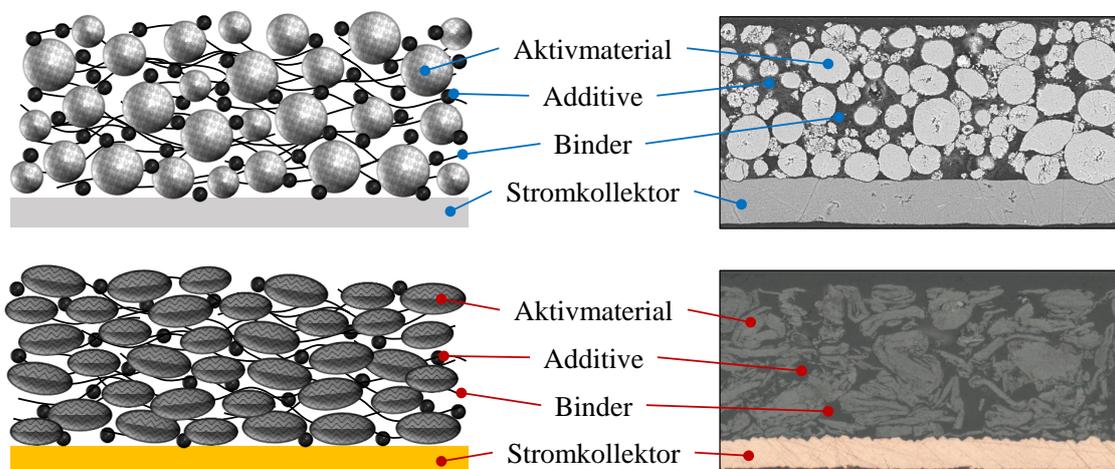
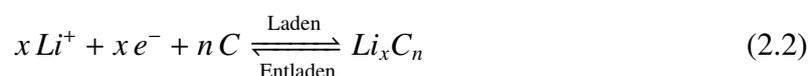
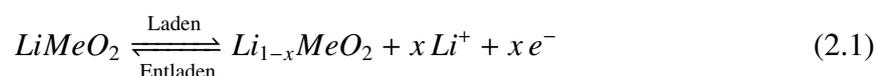
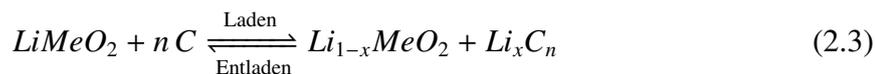


Abbildung 2.4: linke Seite: Schematische Darstellung der porösen Aktivmassenbeschichtung im Querschnitt mit den Bestandteilen Aktivmaterial, Additive und Binder einer Kathode (links oben) und Anode (links unten) | rechte Seite: lichtmikroskopische Aufnahme der jeweiligen Elektrode in Querschnittansicht

Der zugrundeliegende Mechanismus, elektrische Energie chemisch gebunden speichern zu können, basiert auf dem Prinzip der Redoxreaktion. Eine Redoxreaktion (Reduktions-Oxidations-Reaktion) ist eine chemische Reaktion, bei der ein Reaktionspartner mithin zweier korrespondierender Redoxpaare Elektronen auf den anderen überträgt [112]. Das Aktivmaterial kann aufgrund seiner kristallografischen Struktur Lithium-Ionen innerhalb des Kristallgitters einlagern und somit dauerhaft speichern [235]. Durch diese Möglichkeit der Interkalation (und Deinterkalation) von Li-Ionen in Kathode und Anode sowie den stattfindenden Oxidations- und Reduktionsprozessen während der reversiblen Nutzung (Laden bzw. Entladen) kann chemisch gespeicherte Energie in elektrische Energie und vice versa umgewandelt werden [85]. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Funktionsweise sowie die Bewegungsrichtungen der Elektronen und Lithium-Ionen innerhalb einer Lithium-Ionen-Zelle beim Lade- (linke Seite) bzw. Entladevorgang (rechte Seite). Die ablaufende Redoxreaktion wird in Gleichung 2.1 für die Kathode (Bsp.: Lithium-Metalloxid als Aktivmaterial) und Gleichung 2.2 für die Anode (Bsp.: Graphit als Aktivmaterial) dargestellt [243].



Die vollständig ablaufende Reaktion innerhalb der Zelle (Gleichung 2.3) lautet:



Me steht stellvertretend für unterschiedliche Übergangsmetalle wie bspw. Co, Ni und/oder Mn.

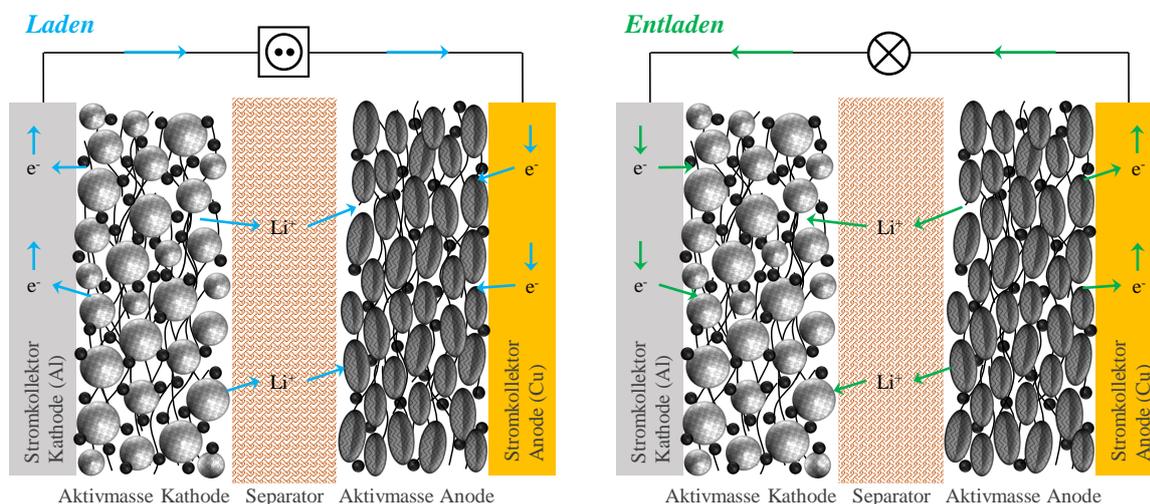


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle | linke Seite: Ladevorgang, entspricht der Delithiierung des Kathoden-Aktivmaterials bei zeitgleicher Lithiierung des Anoden-Aktivmaterials – rechte Seite: Entladevorgang, entspricht der Lithiierung des Kathoden-Aktivmaterials bei zeitgleicher Delithiierung des Anoden-Aktivmaterials; nach [125]

2.3 Fertigungsprozesse von Lithium-Ionen-Zellen

Qualität, Performance und Sicherheit einer Lithium-Ionen-Zelle werden maßgeblich bereits während der Fertigung definiert [64, 168]. Die ‚Performance‘ einer Lithium-Ionen-Zelle umfasst technologische Kriterien wie bspw. eine möglichst hohe Kapazität/Energie, Leistung, Ratenfähigkeit, Zyklenstabilität und Lebensdauer. Prinzipiell ergeben sich für das spätere Zelldesign mehrere Anforderungen, die hierbei erfüllt werden müssen [107]: Konstanter Abstand zwischen Kathode und gegenüberliegender Anode, eine homogene Schichtdicke der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung, eine dauerhafte elektrische Trennung zwischen Kathode und Anode durch einen Ionen leitenden Separator, eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Aktivmassenbeschichtung und zur Ableiterfolie, eine vollständige Befüllung der Poren der Elektrodenbeschichtung mit Elektrolyt sowie großflächige Benetzung der Aktivmaterialien und der Zusammenhalt der Aktivmassenbestandteile durch Binderhilfsstoffe untereinander sowie zur metallischen Ableiterfolie. Dadurch wird gewährleistet, dass die in Abschnitt 2.2 beschriebene Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zellen durch einen optimalen Transport der Elektronen innerhalb der Aktivmassenbeschichtung

und der Grenzfläche zum Stromableiter, einen optimalen Transport der Ionen innerhalb des Elektrolyten, innerhalb der porösen Aktivmasse sowie an der Grenzfläche zum Aktivmaterial und durch Aufrechterhaltung der mechanischen Integrität der Schicht sichergestellt ist [107, 204]. Die Sicherung dieser Aspekte beruht auf dem Verständnis kritischer Fertigungsschritte und Prozesskenngrößen sowie einem entsprechend der Zielanwendung ausgelegtes Design.

2.3.1 Überblick und Einteilung

Elektrochemische Speicher auf Lithium-Ionen-Basis liegen je nach Anwendung in unterschiedlichen Zellarten vor. Die Herstellung lässt sich jedoch auf drei wesentliche Teilprozesse aufteilen: *Elektrodenfertigung*, *Zellfertigung* und *Postprocessing* [107]. Abbildung 2.6 gibt eine schematische Übersicht.



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der einzelnen Fertigungsschritte, nach [113] und [132]

Vor allem innerhalb des ersten Prozessschrittes, der Elektrodenfertigung, werden grundlegend die späteren Eigenschaften der Zelle, wie bspw. Qualität, Performance und Sicherheit, gesetzt [107]. Nachfolgend wird auf die Einflussfaktoren innerhalb der Elektrodenfertigung, der Pulveraufbereitung und Slurryherstellung, der Beschichtung und Trocknung der Elektroden und dem Kalandrieren/Kompaktieren eingegangen.

2.3.2 Einflussfaktoren während der Elektrodenfertigung

Die wichtigsten Einflussfaktoren während der Elektrodenfertigung lassen sich in zwei Hauptbereiche clustern:

- a) Materialeitige und
- b) Prozesstechnische Einflussfaktoren

Abbildung 2.7 zeigt auf Basis eines Ishikawa-Diagramms die Einfluss- und Zielgrößen während der einzelnen Elektrodenfertigungsprozesse [107, 175, 242].

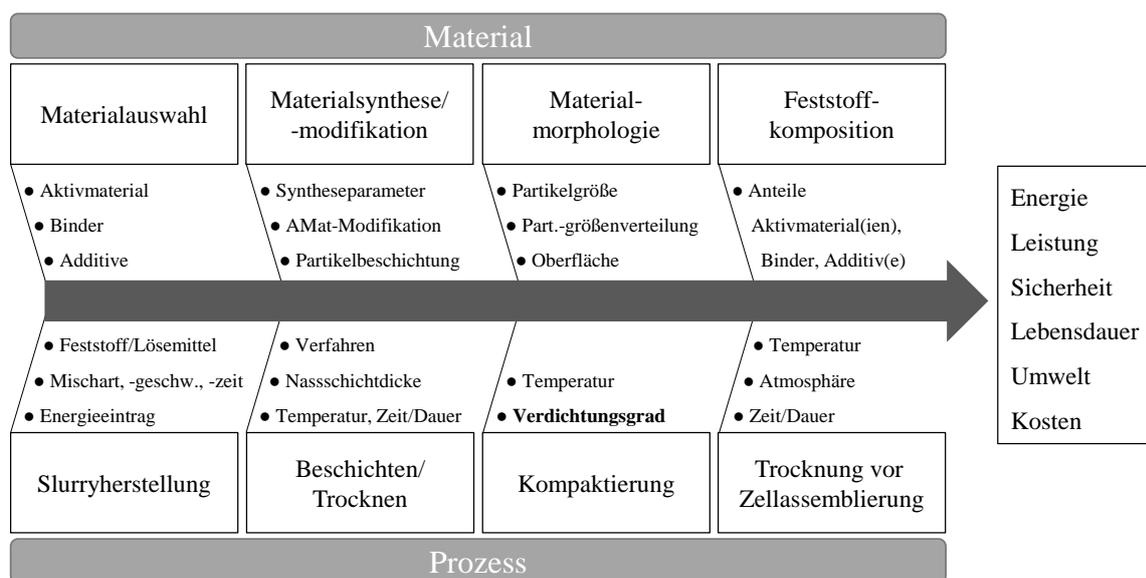


Abbildung 2.7: Darstellung nach Ishikawa von Einflussparametern aus materialseitiger bzw. prozesstechnischer Sicht sowie Zielparametern für die Elektrodenfertigung [69, 158, 175, 210, 231]; Fokus dieser Arbeit: Einfluss des Verdichtungsgrades während der Kompaktierung auf Elektrodenmikrostruktur und Performance der Zelle

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Einfluss prozesstechnischer Einflussgrößen, speziell dem Einfluss der Kompaktierung. Daher gibt dieser Abschnitt lediglich eine kurze Übersicht. In Kapitel 3 ist der wissenschaftliche Stand zum Einfluss der Porosität auf Mikrostruktur und elektrochemischer Performance beschrieben.

Materialseitige Einflussfaktoren

Vor Beginn der Elektrodenfertigung steht die Auswahl der Materialkomponenten Aktivmaterial, Binder und Additive [120, 235]. Speziell die Aktivmaterialsynthese bzw. -modifikation wurde intensiv untersucht und beispielsweise durch angepasste Syntheseparameter, Multicompositaufbau oder nanostrukturierter Materialarchitektur im Hinblick auf die spätere Performance optimiert [48, 119, 141, 194, 200, 245]. Zudem spielen neben der Partikelgröße bzw. -verteilung der verwendeten Materialien die Zielzusammensetzung der

Feststoffanteile eine wichtige Rolle [88, 120, 140, 210]. Die Materialauswahl, deren Synthese bzw. Modifikation, die Morphologie und die jeweiligen Anteile definieren maßgeblich das spätere Potenzial der Lithium-Ionen-Zelle [96, 182, 216, 230].

Prozesstechnische Einflussfaktoren

Während der Slurryherstellung wird der Binder (bspw. Kathode: Polyvinylidenfluorid (PVDF), Anode: Carboxymethylcellulose (CMC)) mit einem Lösemittel (vorzugsweise *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei Kathoden bzw. Wasser bei Graphit-basierten Anoden) suspendiert, schrittweise die weiteren Feststoffbestandteile wie Additive (bspw. Graphit, Leitruß) und die Aktivmaterialien hinzugefügt und in einem Mischprozess zur Slurry homogenisiert [13, 126]. Eine Gleichverteilung der Bestandteile ist vorwiegend von der verwendeten Mischart, -intensität bzw. -zeit abhängig und Voraussetzung für eine homogene Beschichtung auf einer metallischen Trägerfolie, die die elektrische Anbindung bildet [20, 115, 228]. Während des Beschichtungsverfahrens (bspw. mittels einer Schlitzdüse) definieren der Feststoff/Lösemittel-Gehalt, die Viskosität der Slurry, sowie die Beschichtungsgeschwindigkeit und die Größe des Beschichtungsspalts die aufgebrauchte Nassschichtdicke (NSD) [184, 185], die wiederum nach anschließend erfolgter Trocknung als Trockenschichtdicke (TSD)⁴, bzw. in Bezug auf das aufgebrauchte Gewicht der Aktivmasse als Massenbelegung (vgl. Abschnitt 2.4.3), definiert ist [40, 91, 203]. Mittels eines Kompaktierungsprozesses (vorzugsweise durch Kalandrieren), dem abschließenden Schritt der Elektrodenfertigung, wird die Zielschichtdicke (ZSD) eingestellt. Dieser Teilprozess kann auch temperaturunterstützt erfolgen und verringert die Schichtdicke der Elektrodenbeschichtung auf Kosten der während des Trocknungsprozesses entstandenen Porosität [133].

2.3.3 Bestandteile der Elektroden-Aktivmasse

Die Komponenten Aktivmaterial, Binder und Additive bilden zusammen die Aktivmasse einer Elektrode.

Kathoden-Aktivmaterialien

Das Aktivmaterial definiert mit der materialspezifischen theoretischen Kapazität die Speicherfähigkeit der Zelle und wird kathodenseitig entsprechend der zugrundeliegenden Kristallstruktur eingeteilt in Aktivmaterialien [153] mit

- Spinell- (bspw. LiMn_2O_4),
- Olivin- (bspw. LiFePO_4) bzw.

⁴NSD > TSD > ZSD, jeweils in [μm]

- Schichtstruktur (bspw. LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$).

Abbildung 2.8 zeigt eine schematische Darstellung⁵ der unterschiedlichen Kristallstrukturen⁶.

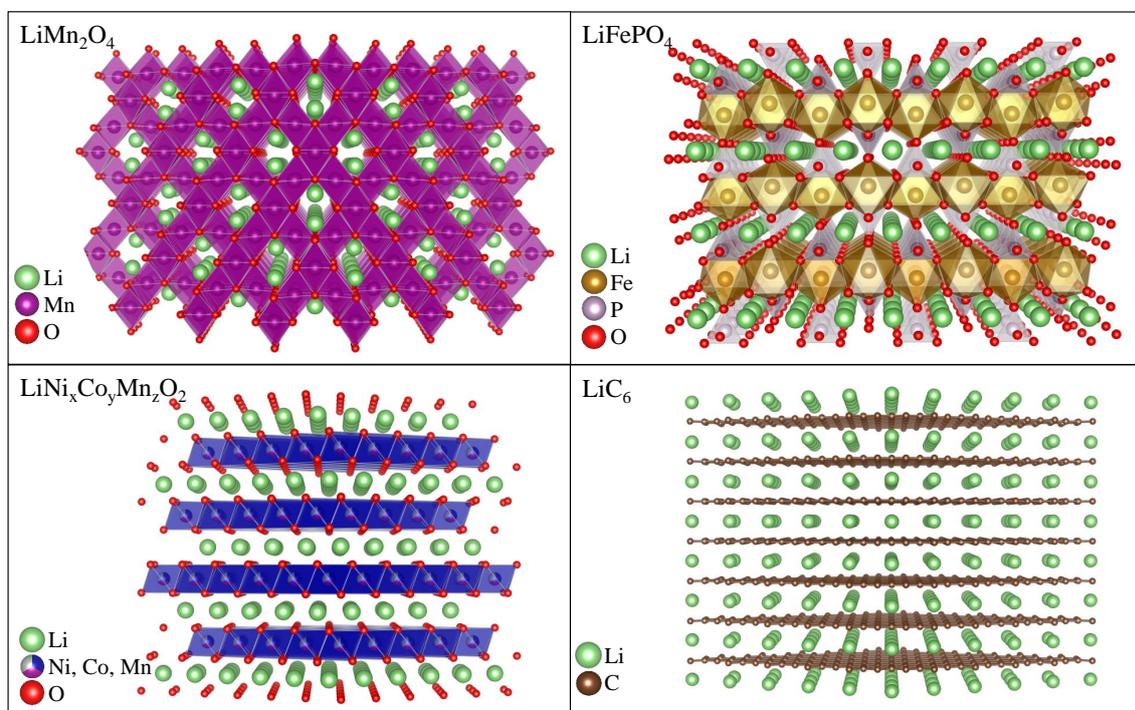


Abbildung 2.8: Kristallografische Struktur der Kathoden-Aktivmaterialien LiMn_2O_4 (Spinellstruktur) [17], LiFePO_4 (Olivinstruktur) [202], $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [239] sowie dem Anoden-Aktivmaterial Graphit (jeweils Schichtstruktur) [81]

Spinellstrukturen, wie sie beispielsweise in LiMn_2O_4 (LMO) vorliegen, kristallisieren in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ⁷, in der die Sauerstoffatome auf den 32e-Lagen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden. LMO setzt sich kristallografisch aus folgenden strukturellen Gruppen zusammen: MnO_6 -Oktaeder, die über Kanten in den drei Raumrichtungen untereinander verbunden sind, sowie LiO_4 -Tetraeder, die sich wiederum jede ihrer vier Sauerstoff-Anionen mit einer anderen MnO_6 -Einheit teilen, jedoch untereinander unabhängig sind. Mangan nimmt in der lithiierten Form Oxidationszustände von +3 und +4 an [93, 107, 162, 246].

Demgegenüber kristallisiert LiFePO_4 (LFP) im Olivin-Typ in der Raumgruppe Pnma ⁸. Die Sauerstoff-Atome bilden eine fast ideale hexagonal-dichteste Kugelpackung in deren Oktaederlücken sich Lithium- (4a-Lage) und Eisen-Atome (4c-Lage) einordnen. In den Tetraederlücken befinden sich die Phosphor-Atome (4c-Lage), die aufgrund der Ausbildung

⁵aufgebaut mit dem Programm VESTA, Visualization for Electronic and STructural Analysis [147]

⁶auf Basis der Crystallography Open Database (COD): LiFePO_4 (2100916), LiMn_2O_4 (1513964), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (4002443), LiC_6 aus Graphit (1011060) [30]

⁷Vollständiges Symbol: $\text{F}4_1/\text{d}\bar{3}2/\text{m}$; Nr. 127

⁸Vollständiges Symbol: $\text{P}2_1/\text{n}2_1/\text{m}2_1/\text{a}$; Nr. 62

von kovalenten Bindungen zu vier benachbarten Sauerstoff-Atomen ein Phosphat-Ion bilden und somit die Struktur verzerren [107, 159, 162].

Weit verbreitete Kathodenmaterialien basieren auf einer Schichtstruktur in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ ⁹ (α -NaFeO₂-Struktur). Bekanntester Vertreter ist LiCoO₂ (LCO). Hier sitzen die Lithium-Ionen auf den 3a- und die Kobalt-Atome auf den 3b-Lagen. Beide sind vom Sauerstoff jeweils auf den 6c-Lagen oktaedrisch umgeben. Die Inter- bzw. Deinterkalation der Lithium-Ionen ist dadurch gewährleistet, dass sich die Ionen in der Ebene senkrecht zur Stapelrichtung zwischen den Kobalt-Oktaederschichten bewegen können. Bei der Deinterkalation von Lithium aus der LCO-Struktur bildet sich das Redoxpaar Co⁴⁺/Co³⁺ aus. Elektrochemisch können fast alle Lithium-Ionen aus der Struktur extrahiert werden, woraus sich eine theoretische Kapazität von 274 Ah/kg ergibt. Aufgrund der Instabilität der lithiumarmen Phase (Li_{1-x}CoO₂; x > 0,5) ist beim Delithieren (Ladevorgang) der nutzbare Spannungsbereich auf $\leq 4,2$ V vs. Li/Li⁺ begrenzt [160]. Daher ist nur etwas mehr als die Hälfte des vorhandenen Lithiums aus der Struktur nutzbar. Dies führt zu einer maximalen reversiblen spezifischen Kapazität von 140-150 Ah/kg [4, 107, 157, 224].

Im Rahmen der Weiterentwicklung ausgehend von LiCoO₂ etablierte sich das Aktivmaterial LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, auch NCM111 (NCM) genannt. Die lithiierte Phase bildet wie alle anderen ‚Layered Oxides‘ ebenfalls eine Struktur im α -NaFeO₂-Typ aus. Die Metalle tragen im lithiierten Zustand eine Ladung von Ni²⁺, Co³⁺ und Mn⁴⁺ [109, 129]. Auch beim NCM111 kann aus Gründen der Strukturstabilität nicht das gesamte Lithium aus der Struktur deinterkaliert werden. Bei einer theoretischen Kapazität von 278 Ah/kg können nur ca. 57 % des in der Struktur vorhandenen Lithiums genutzt werden und es ergibt sich somit eine spezifische Kapazität von 160 Ah/kg, die gegenüber dem LCO höher ausfällt [107]. In einem Bereich von $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$ wird das Potenzial vom Redoxpaar Ni³⁺/Ni²⁺, im Bereich von $\frac{1}{3} \leq x \leq \frac{2}{3}$ von Ni⁴⁺/Ni³⁺ und von $\frac{2}{3} \leq x \leq 1$ von Co⁴⁺/Co³⁺ bestimmt [87]. Das Zusammenspiel der Ni-, Co- und Mn-Metallionen sowie das Ausbalancieren der Vor- und Nachteile vor allem in technologischer Hinsicht macht LiNiCoMnO₂ zu einem Material mit höherer reversibler Kapazität und besserer Zyklenstabilität verglichen mit den Randphasen LiCoO₂, LiMn₂O₄ und LiNiO₂ [225] (vgl. Abbildung 2.9). Auf der anderen Seite offenbart NCM auch Nachteile: Die Tendenz zur Mischbesetzung von Nickelatomen auf den Lithiumpositionen im Kristallgitter führt zu einem erhöhten irreversiblen Lithium-Verlust [111]. Zudem kann es im delithiierten Aktivmaterial zu einer Phasenumwandlung, sowie beim Ladevorgang zu einer Sauerstoffentwicklung kommen. Durch den Einbau von Aluminium in die Kristallstruktur (LiNiCoAlO₂, NCA) konnte dem entgegengewirkt werden. Aktuelle Entwicklungen gehen neben der Aluminium-Substitution des Mangans zu Kobalt- und/oder Manganärmeren Verbindungen bei gleichzeitig höherem Nickel-Gehalt [240]. Dadurch konnte bei-

⁹Vollständiges Symbol: $R\bar{3}2/m$; Nr. 166

spielsweise bei $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM523) eine spezifische Kapazität von 164 Ah/kg, bei $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) von 178 Ah/kg bzw. bei $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ (NCM811) von 185 Ah/kg erreicht werden. Durch die zunehmende Substitution von Co und Mn mit Ni erhöht sich die Strukturstabilität während der elektrochemischen Zyklierung, somit können mehr Li-Ionen interkalieren. Den höheren spezifischen Kapazitäten steht aber auch eine geminderte Sicherheit der Zelle gegenüber [107].

Die genannten Vertreter der einzelnen Klassen sind qualitativ im Hinblick auf wichtige technologische (Energie, Leistung, Sicherheit), ökologische (Umwelt, Lebensdauer) und ökonomische (Kosten) Kenngrößen vergleichend in Abbildung 2.9 dargestellt.

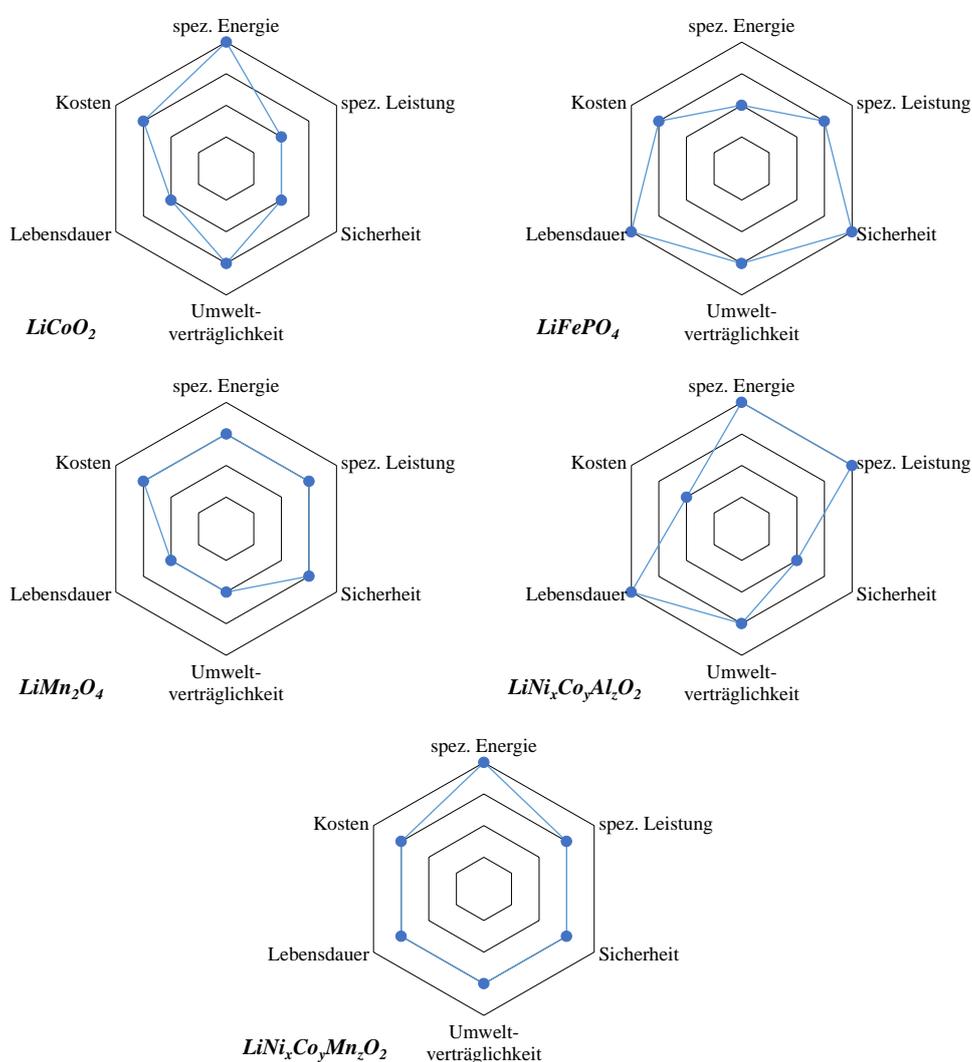


Abbildung 2.9: Qualitative Darstellung verschiedener Aktivmaterialien im Hinblick auf unterschiedliche technologische, ökologische und ökonomische Anforderungen, nach [234, 251]; vgl. Abbildung 1.1 und Abbildung 2.2

Anoden-Aktivmaterialien

Die ersten Lithium-Ionen-Sekundärzellen besaßen als anodenseitiges Aktivmaterial eine metallische Lithium-Folie. Reines metallisches Lithium besitzt eine sehr große spezifische Kapazität (3860 Ah/kg) sowie ein hohes negatives Potenzial, das in einer hohen Zellspannung resultiert [1]. Die Zyklisierungseffizienz sinkt jedoch nach mehreren Zyklierschritten (Li-Auflösung beim Entladen und Li-Abscheidung beim Laden) derart drastisch, sodass ein entsprechend hohes zusätzliches Reservoir an Lithium vorhanden sein muss. Ferner scheidet sich Lithium zum Teil sowohl schaumförmig als auch in Form von Dendriten auf der Oberfläche ab und kann durch Bildung innerer elektrisch leitfähiger Brücken durch den Separator einen Kurzschluss bilden und demzufolge die Sicherheit massiv beeinträchtigen [164]. Zur Gewährleistung der Sicherheit und einer guten Zyklisierungseffizienz wird das metallische Lithium durch sogenannte Lithium-Interkalationsmaterialien ersetzt. In der Regel werden kohlenstoffbasierte Aktivmaterialien in der Lithium-Ionen-Zelle verwendet. Graphit ist eine der bekanntesten allotropen Formen von Kohlenstoff, hat ähnlich dem LiCoO_2 eine schichtartige Kristallstruktur und ist unter entsprechenden Voraussetzungen im Inter- und Deinterkalationsprozess im Hinblick auf die umgesetzte Ladung nahezu verlustfrei [189]. *Lithium-Plating*, sprich das Abscheiden von metallischem Lithium auf der Oberfläche der Graphit-Aktivmassebeschichtung, ist hingegen unter gewissen Voraussetzungen weiterhin möglich, z.B. bei tiefen Temperaturen, großen Ladestromraten bzw. hohen Ladezustände (vgl. Abschnitt 3.2) [134].

Graphit konstituiert sich aus parallel gestapelten Graphenschichten in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ¹⁰ [213]. Graphen wiederum ist ein hexagonales Netz aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die mittels stabiler kovalenter Bindungen miteinander verbunden sind. Die hexagonale Form des Graphits besitzt die Stapelfolge¹¹ ABABAB. Die rhomboedrische Ausprägung mit der ABCABC-Stapelfolge ist von untergeordneter Bedeutung. Die Dichte von Graphit beträgt in der Ausprägung eines idealen Einkristalls $2,26 \text{ g/cm}^3$. Die elektrochemische Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit findet in einem Potenzialfenster von 0,25 bis 0,00 V vs. Li/Li^+ statt. Die Interkalation folgt mehreren definierten Phasen-Plateaus mit definierter chemischer Summenformel zwischen Lithium und Kohlenstoff am Anfang und Ende dieser Plateaus. Der Anteil von Lithium im Graphit steigt dabei von LiC_{30-25} über LiC_{18} und LiC_{12} auf maximal LiC_6 [138]. Entlang eines Plateaus existieren die zugehörigen Phasen gleichzeitig. Experimentell lassen sich die Interkalationsstufen in den Potenzialverläufen gegen Lithium-Gegenelektroden in Halbzellenanordnung erfassen und zudem farblich unterscheiden. Der gräuliche Graphit wandelt sich mit zunehmender Lithium-Interkalation von Grau-, in Violett-, Rot- und Orange- zu Goldgelbtönen entsprechend der Interkalationsstufe [77, 190]. Zudem verändert sich während der Interkalation die hexagonale (ABA-

¹⁰Vollständige Bezeichnung: $P6_3/m2/m2/c$; Nr. 194

¹¹Als Stapelfolge wird die Reihenfolge der sich permanent wiederholenden Atomschichten bezeichnet.

BAB) bzw. rhomboedrische (ABCABC) Graphitstruktur in eine AAAAAA-Stapelabfolge mit interkaliertem Lithium um. Das Lithium ist dabei in der Mitte der C_6 -Ringe zwischen zwei Graphenschichten platziert [233] (vgl. Abbildung 2.8). LiC_6 wird der Raumgruppe $P6/mmm$ ¹² zugeordnet. Die Kapazität von Graphit hängt von der Anzahl der verfügbaren Graphenschichten ab. Für sehr gut strukturierte Graphite (z.B. Naturgraphite) ist bei geringen Stromraten nahezu die theoretische reversible spezifische Kapazität von 372 Ah/kg erreichbar [107].

Mit Beginn der elektrochemischen Zyklierung erfolgt neben der Graphit-Lithiierung die Ausbildung der sog. Solid Electrolyte Interphase (SEI)¹³ [9]. Die SEI ist eine komplexe, inhomogene Passivierschicht, die sich hauptsächlich während des ersten Zyklus bei Potentialen oberhalb der Lithium-Interkalation durch die Reduktion des Elektrolyten an der Oberfläche des Graphits, bei einer Potentialspannung von ca. 1,0-0,6 V vs. Li/Li^+ bildet [69, 163]. Für eine neue, unbenutzte Anode ergibt sich demzufolge für die ersten Zyklen ein irreversibler Li-Verlust.

Eine Steigerung der Speicherkapazität ist durch die Verwendung von Metallen und Legierungen (intermetallischen Verbindungen) unter der Voraussetzung einer reversiblen Interaktion mit Lithium realisierbar. Metallbasierte Systeme sind jedoch aufgrund einer mangelhaften Zyklenstabilität noch nicht großtechnisch umsetzbar. Ein Ansatz ist die Herstellung von Kompositen mit Kohlenstoffen (z.B. C/Si bzw. C/Sn) [35]. Ferner zeigt Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) sowie Titanoxid (TiO_2) als Anodenaktivmaterial eine interessante Alternative im Hinblick auf Zyklenstabilität und hohe Leistungs- und Sicherheitsanforderungen. Die Speicherkapazitäten dieser Materialien sind hingegen sehr gering und das Potenzial gegenüber Lithium sehr hoch [107, 131].

Binder und Additive

Weitere Komponenten der Elektroden-Aktivmasse sind Binder und Additive. Der Binder ist maßgeblich für die Haftung und mechanische Stabilität der Aktivmaterial-Partikel sowie weiterer Additiv-Partikel zuständig und stellt damit die mechanische Integrität sowohl innerhalb der Aktivmassenbestandteile als auch zwischen Aktivmasse und Stromableiter sicher. Additive werden hauptsächlich zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit (bspw. Graphit und/oder Ruß) beigemischt. Ferner können aber auch Additive zur Einstellung der Viskosität der Elektrodenslurry hinzugegeben werden. Zur Stabilisierung wird kathodenseitig vorwiegend ein Binder auf Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF) bzw. anodenseitig Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Carboxymethylcellulose (CMC) verwendet [27, 96].

¹²Vollständige Bezeichnung: $P6/m\ 2/m\ 2/m$; Nr. 191

¹³Der Name ‚Solid Electrolyte Interphase‘ wurde von Emanuel Peled geprägt, da diese Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt entsteht bzw. sich ähnlich einem Festkörperelektrolyten verhält und keine elektrische Leitfähigkeit aufweist.

2.4 Kenngrößen und deren Abhängigkeiten

Relevante Kenngrößen, die im Zusammenhang mit den Parametern während der Elektrodenfertigung und der Bewertung der Mikrostruktur der Elektrode sowie den elektrochemischen Eigenschaften stehen, werden in diesem Abschnitt näher beschrieben.

2.4.1 Rein- und Rohdichte

Die Dichte ρ ist das Verhältnis aus Masse m zu Volumen V [g/cm^3]. Die Elektroden-Aktivmasse weist nach abgeschlossenem Trocknungsprozess eine poröse Struktur auf. Bei porösen Materialien wird zwischen Rein- und Rohdichte unterschieden. Die Reindichte ρ_{rein} ergibt sich aus den Massenanteilen¹⁴ w und den Dichten der Einzelkomponenten der Aktivmasse. Porenanteile werden hierbei nicht berücksichtigt.

$$\rho_{rein} = \left(\frac{m_{ges}}{V_{exkl. Poren}} \right)_{Aktivmasse} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i V_i} = \left(\frac{\sum_i w_i}{\sum_i \rho_i} \right)^{-1} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.4)$$

Die Rohdichte ρ_{roh} wird mittels der Gesamtmasse m_{ges} und des Gesamtvolumens der Beschichtung $V_{inkl. Poren}$ bestimmt. Beim Gesamtvolumen wird das Porenvolumen mitberücksichtigt.

$$\rho_{roh} = \left(\frac{m_{ges}}{V_{inkl. Poren}} \right)_{Aktivmasse} = \frac{m_{AMas}}{d_{AMas} \cdot A_{AMas}} \leq \rho_{rein} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.5)$$

d_{AMas} ist die Schichtdicke der Aktivmassenbeschichtung und A_{AMas} die Fläche des betrachteten Volumens. Reindichte und Rohdichte porenfreier Materialien sind gleich.

2.4.2 Porosität und Tortuosität

Die Porosität ε ist definiert als Quotient aus Porenvolumen zu Gesamtvolumen innerhalb eines Feststoffes. Für Elektroden in elektrochemischen Speichern errechnet sich die Porosität der Aktivmassenbeschichtung aus dem Verhältnis von Rohdichte ρ_{roh} zu Reindichte ρ_{rein} der Einzelkomponenten (Aktivmassenbestandteile) der getrockneten Elektrodenbeschichtung.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}} \right) [\%] \quad (2.6)$$

Die Tortuosität τ kann als das quadratische Verhältnis der effektiven Diffusionslänge l_{eff} durch die gewundenen offenporigen Kanäle innerhalb der Aktivmassenbeschichtung und der geometrischen Länge l , die der Aktivmassenschichtdicke d_{AMas} entspricht, verstanden wer-

¹⁴Massenanteile eines Stoffgemisches/Mischphase: $w_i = m_i/m$ mit $m = \sum_{z=1}^Z m_z$

den und ist eine dimensionslose Größe [206]:

$$\tau = \left(\frac{l_{eff}}{l} \right)^2 = \left(\frac{l_{eff}}{d_{AMas}} \right)^2 \quad (2.7)$$

Die Tortuosität poröser Elektrodenmaterialien beschreibt somit die Gestalt der Porenpfade in der Aktivmassenbeschichtung. Kleine Tortuositäten, sprich möglichst parallel zur Aktivmassenschichtdicke ausgerichtete Porenpfade, wirken sich positiv auf die elektrochemischen Eigenschaften der aus. Die Ermittlung der Tortuosität poröser Materialien kann auf unterschiedlichem Weg erfolgen. 3D-Visualisierungstechniken, wie bspw. die Röntgen-Transmission-Tomographie oder die FIB-Rasterelektronenmikroskopie, aber auch andere Analyseverfahren wie bzw. die Hg-Porosimetrie machen es möglich, den inneren strukturellen Aufbau und somit auch die Porenstruktur zu erfassen. Ferner ist es möglich, neben der Visualisierung auch Informationen zur Partikelform und -orientierung zu gewinnen, die letztlich auch einen Einfluss auf die Tortuosität zeigen. Jedoch bestehen noch Herausforderungen bei der Darstellung repräsentativ großer und kontrastreicher Ausschnitte bei einigen Materialien [56]. Die Analysen sind zudem aufwendig und kostenintensiv sowie nicht für die ganze Zelle geeignet.

Eine einfache, aber dennoch aussagekräftige Abschätzung der Tortuosität bietet die Bruggeman-Beziehung [25]. Sie wurde eingeführt, um effektive Leitfähigkeiten innerhalb einer porösen Matrixstruktur zu korrelieren und vorherzusagen [206]:

$$\tau = f(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \quad (2.8)$$

α ist der Bruggeman-Exponent. Bei Kenntnis von α ist es möglich, die Tortuosität für eine gegebene Porosität der Aktivmassenbeschichtung vorherzusagen. Kommt es jedoch zu Abweichungen von ideal kugelförmigen Aktivmaterial-Partikeln innerhalb der Aktivmassenbeschichtung, unterscheiden sich die Bruggeman-Exponenten $\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z$ entsprechend der Raumrichtung untereinander. Für sphärische Aktivmaterial-Partikel, wie bspw. LiCoO_2 oder LiNiCoMnO_2 , ergeben sich nahezu raumrichtungsunabhängige Werte von $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z \approx 0,5-0,6$ [54], während bei ellipsoiden Grundformen, wie sie bspw. bei Graphit-basierten Aktivmaterialien vorkommen, $\alpha_x \approx 0,7-0,8$; $\alpha_y \approx 0,8-1,0$ und $\alpha_z > 1,5$ ist [56].

2.4.3 Massenbelegung

Die Massenbelegung m_A [mg/cm^2] (auch Flächenbelegung bzw. Flächengewicht) ist die flächenbezogene Masse der Aktivmasse einer beschichteten Elektrode:

$$m_A = \frac{m}{A} \quad \left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right] \quad (2.9)$$

Unter der Annahme einer homogenen Zusammensetzung der Aktivmasse wird die Massenbelegung maßgeblich über die Schichtdicke [μm] bestimmt. Die Schichtdicke verringert sich nach dem Beschichtungsprozess aufgrund der Trocknung des Slurrys. Die Massenbelegung bleibt hingegen unverändert. Mit Bezug auf die theoretische Kapazität der vorliegenden Aktivmasse ergibt sich die flächenspezifische Kapazität C_A , angegeben in [mAh/cm^2]. Auf den Zusammenhang zwischen der Massenbelegung, der Schichtdicke und der Porosität der Aktivmassenbeschichtung wird detailliert in Kapitel 3 eingegangen.

2.4.4 Kapazität, Energie und Leistung

Die Kapazität C [Ah] eines elektrochemischen Speichers wird über die Menge der elektrischen Ladung Q definiert, die die Zelle im Aktivmaterial speichern bzw. bereitstellen kann. Sie definiert sich aus dem Integral von elektrischer Stromstärke I und Zeit t [66]:

$$C = Q = \int I(t) \cdot dt \quad [\text{Ah}] \quad (2.10)$$

Die theoretische Kapazität C_{theo} bei Lithium-Ionen-Zellen definiert sich über die Menge des Aktivmaterials in der Aktivmasse. In der Praxis wird die Kapazität gravimetrisch oder volumetrisch in Bezug auf das vorliegende Aktivmaterial (AMat)-Gewicht m_{AMat} bzw. Aktivmasse (AMas)-Volumen V_{AMas} dargestellt. Daraus ergibt sich die spezifische Kapazität [$\text{Ah}/\text{kg}_{AMat}$] bzw. die Kapazitätsdichte [$\text{Ah}/\text{l}_{AMas}$]. Die elektrische Energie E ergibt sich aus

$$E = \int U(t) \cdot I(t) \cdot dt \quad [\text{Wh}] \quad (2.11)$$

mit der elektrischen Spannung U . Da die Zellspannung bei elektrochemischen Speichern eine zeitabhängige Größe ist, wird eine mittlere Zellspannung \bar{U} definiert, und zwar mit Hilfe der elektrischen Energie E und der vorhandenen Ladung Q bzw. Kapazität C :

$$\bar{U} = \frac{E}{Q} = \frac{E}{C} \quad [\text{V}] \quad (2.12)$$

Die Energie einer Lithium-Ionen-Zelle wird entsprechend der Bezugsgröße unterteilt in spezifische Energie [Wh/kg] und Energiedichte [Wh/l] [125]:

$$E_{AMat\text{-Gewicht}} = \frac{\bar{U} \cdot C}{m_{AMat}} \quad \left[\frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \right] \quad (2.13)$$

bzw.

$$E_{AMas\text{-Volumen}} = \frac{\bar{U} \cdot C}{V_{AMas}} \quad \left[\frac{\text{Wh}}{\text{l}} \right] \quad (2.14)$$

Die Leistung P ist definiert aus umgesetzter Energie E pro Zeit t :

$$P = \frac{dE}{dt} \quad [W] \quad (2.15)$$

Die innerhalb des elektrochemischen Speichers erbrachte Leistung P bezogen auf das Aktivmaterialgewicht m_{AMat} (gravimetrisch) bzw. das Aktivmassevolumen V_{AMas} (volumetrisch) definiert analog zur Kapazität bzw. Energie die spezifische Leistung bzw. Leistungsdichte:

$$P_{AMat-Gewicht} = \frac{\frac{dE}{dt}}{m_{AMat}} = \frac{\frac{d(\bar{U} \cdot C)}{dt}}{m_{AMat}} \quad \left[\frac{W}{kg} \right] \quad (2.16)$$

bzw.

$$P_{AMas-Volumen} = \frac{\frac{dE}{dt}}{V_{AMas}} = \frac{\frac{d(\bar{U} \cdot C)}{dt}}{V_{AMas}} \quad \left[\frac{W}{l} \right] \quad (2.17)$$

Das Ragone-Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen spezifischer Energie und spezifischer Leistung (bzw. Energiedichte und Leistungsdichte) elektrochemischer Speicher [172]. Für unterschiedliche Speicherkonzepte sind die Bereiche der erreichbaren spezifischen Energie und spezifischen Leistung (bzw. Energie- und Leistungsdichten) in Abbildung 2.10 eingezeichnet.

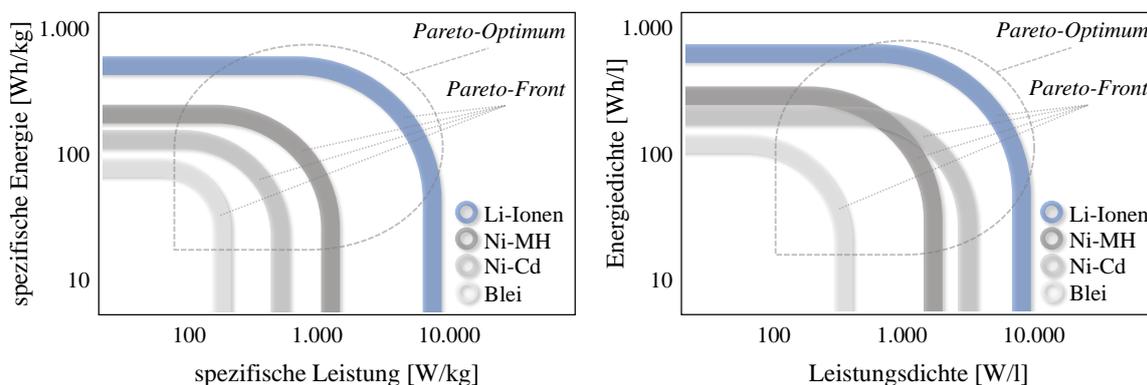


Abbildung 2.10: Ragone-Plots | gravimetrische Betrachtung (links): spezifische Energie [Wh/kg] vs. spezifische Leistung [W/kg]; volumetrische Betrachtung (rechts): Energiedichte [Wh/l] vs. Leistungsdichte [W/l] elektrochemischer Speicher unterschiedl. Materialkonzepte; nach [6, 22, 24, 31, 37, 118, 178]

Deutlich wird, dass in bestimmten Bereichen ein Konflikt vorliegt. So kann beispielsweise eine vorhandene spezifische Energie nicht aufrechterhalten werden, wenn zeitgleich auf eine Erhöhung der spezifischen Leistung abgezielt wird und vice versa. Gleiches gilt für die Betrachtung der Energie- und Leistungsdichte. Somit liegt ein Zustand bei elektrochemischen Speichern vor, in dem es nicht möglich ist, eine Zieleigenschaft (spezifische Energie/Energiedichte) zu verbessern, ohne zugleich eine andere Zieleigenschaft (spezifische Leistung/Leistungsdichte) verschlechtern zu müssen. Diese Diskrepanz wird als Pareto-Optimum, der entsprechende Bereich als Pareto-Front bezeichnet [83].

2.4.5 Coulomb-Effizienz

Das Verhältnis der umgesetzten Ladung/Kapazität während des Lade- und Entladevorganges ergibt die Coulomb-Effizienz $\eta_{Coulomb}$ und kann als Ladungs-Wirkungsgrad pro Zyklus angesehen werden:

$$\eta_{Coulomb} = \frac{C_{Entladen}}{C_{Laden}} \quad [\%] \quad (2.18)$$

Steht die umgesetzte Kapazität während des Ladevorgangs vollständig beim Entladen zur Verfügung, beträgt die Coulomb-Effizienz 100 %. Mit $\eta_{Coulomb}$ können Rückschlüsse auf irreversible Kapazitätsverluste, u.a. aufgrund von Alterungseffekten, ermittelt werden [66]. Für reversible Verluste spielen insbesondere kinetische Effekte der Lithiumdiffusion eine Rolle [69].

2.4.6 Zellbalance

Die Zellbalance n/p (negativ/positiv) definiert das Verhältnis der flächenspezifischen Kapazitäten C_A von Anode zu Kathode:

$$n/p = \frac{C_{A, Anode}}{C_{A, Kathode}} \quad [\%] \quad (2.19)$$

Liegt die flächenspezifische Kapazität der Kathode unterhalb der Kapazität der Anode, ist die Zelle kathodenseitig unterbalanciert bzw. anodenseitig überbalanciert ($n/p > 1$). Steht nach der Zellassemblierung eine höhere Kapazität aus Kathode im Vergleich zur Kapazität der Anode zur Verfügung, ist die Zelle anodenseitig unterbalanciert und begrenzt das Aufnahmevermögen der Anode während des Ladevorganges ($n/p < 1$).

2.5 Kinetische Prozesse und Transportwiderstände in Lithium-Ionen-Zellen

Zur effizienten Nutzung der reversibel zur Verfügung stehenden Kapazität in elektrochemischen Speichern sind die ablaufenden Vorgänge während der Nutzung eng mit der Morphologie bzw. Mikrostruktur der Aktivmasse verbunden. Das Zusammenspiel dieser Transport- und Reaktionsprozesse gibt die Grundlage der späteren Performance der Lithium-Ionen-Zelle, die u.a. mit der erzielten Kapazität, der umgesetzten Energie und Leistung beschrieben werden kann. Während des Betriebes der Zelle sind daher, zusammengefasst am Beispiel des Entladevorganges der Zelle, folgende Prozesse notwendig [58]:

1. Festkörperdiffusion von Lithium sowie dessen Ausbau aus dem Aktivmaterial-Wirtsgitter der Anode, gekoppelt mit der Ladungstransferreaktion und dem Solvatisieren der Lithium-Ionen im Elektrolyten
2. Transport der Lithium-Ionen innerhalb der Porenstruktur der Anoden-Aktivmasse (mit Elektrolyt befüllt) an die Oberfläche der Anoden-Aktivmassenbeschichtung
3. Transport der Elektronen durch die elektrisch leitfähigen Pfade innerhalb der Anoden-Aktivmassenbeschichtung zum Stromableiter
4. Transport der Lithium-Ionen im Elektrolyten durch den Separator an die Oberfläche der Kathoden-Aktivmassenbeschichtung
5. Transport der Elektronen vom Stromableiter zur angrenzenden Kathoden-Aktivmasse und anschließend durch die elektrisch leitfähigen Pfade innerhalb der Kathoden-Aktivmassenbeschichtung
6. Transport der Lithium-Ionen innerhalb der Porenstruktur der Kathoden-Aktivmasse (mit Elektrolyt befüllt) in das Innere der Kathoden-Aktivmassenbeschichtung
7. Ladungstransferreaktion innerhalb der Kathoden-Aktivmassenbeschichtung, gekoppelt mit dem Abstreifen der Solvathülle, Festkörperdiffusion und dem Einbau in das Aktivmaterial-Wirtsgitter der Kathode

Diese Prozesse finden gleichzeitig statt. Im Belastungszustand der Zelle treten Verluste sowohl bei den Reaktionen an den Grenzflächen als auch während des Transports in den beteiligten Zellkomponenten auf [161]. In der Folge sinkt die Betriebsspannung im Vergleich zur Leerlaufspannung, es treten sogenannte Überspannungen¹⁵ auf. Generell gibt es drei maßgeblich relevante Formen von Überspannungen in Lithium-Ionen-Zellen: die Ohmsche Überspannung, die Durchtrittsüberspannung und die Diffusionsüberspannung¹⁶ [10], auf die noch detailliert eingegangen wird.

Die gewählten Materialien bzw. Materialkompositionen (sowie der Elektrolyt) determinieren die Transport- und Austauschparameter, wie bspw. Leitfähigkeiten, Diffusionskoeffizienten, Kontaktwiderstände. Um die Verluste möglichst gering zu halten, muss vor allem die Elektrodenmikrostruktur entsprechend angepasst sein, damit die

- a) Kontaktflächen, an denen Austauschreaktionen (während der Prozesse 1 und 7) stattfinden, möglichst groß sind, und sowohl die
- b) Pfade für den Ionen-Transport¹⁷ (Prozesse 2, 4 und 6) als auch die

¹⁵auch ‚irreversible Polarisation‘ oder Überpotenzial

¹⁶auch Konzentrationsüberspannung

¹⁷sog. Perkolationenpfade; mit Elektrolyt gefüllte Kanäle innerhalb der offenporigen Struktur der Aktivmasse

c) Pfade für den Elektronen-Transport¹⁸ (Prozesse 3 und 5) möglichst eine hohe Querschnittsfläche aufweisen.

a) korreliert demzufolge direkt mit der Durchtrittsüberspannung, b) mit der Diffusionsüberspannung und c) mit der Ohmschen Überspannung¹⁹. Poröse Elektrodenstrukturen bilden hierbei vor allem für die Prozesse 2 und 6 die Grundlage, ohne die eine praktikable Nutzung nicht möglich wäre. Somit ist die Mikrostruktur der porösen Aktivmassebeschichtungen ein entscheidender Parameter, um die Zelleigenschaften gezielt zu beeinflussen [58].

Transport- und Austauschvorgänge sind im Betrieb gehemmt. Diese Verluste werden grundsätzlich in vier Mechanismen eingeteilt und sind in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt [183]:

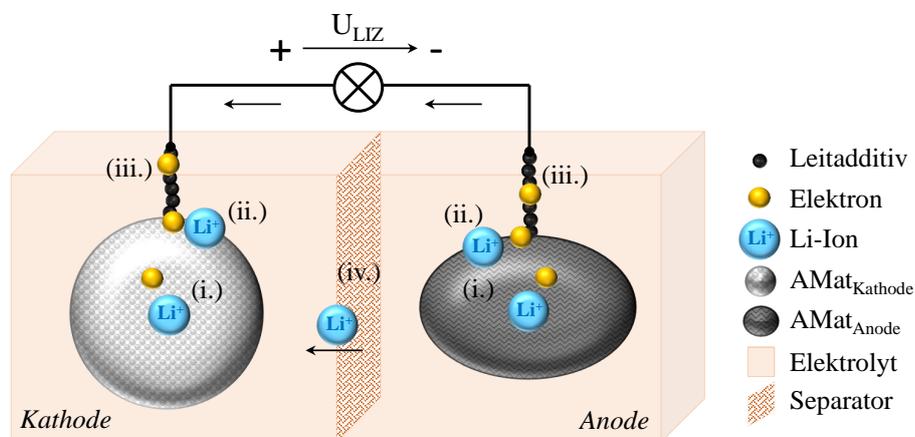


Abbildung 2.11: Elektrochemische bzw. physikalische Transportprozesse innerhalb eines elektrochemischen Speichers auf Lithium-Ionen-Basis; (i.) Ladungsdurchtritt, (ii.) Festkörperdiffusion, (iii.) Elektronenleitung und (iv.) Diffusion von solvatisierten Lithium-Ionen; nach [183]

- i. Festkörperdiffusion (während der Prozesse 1 und 7): Die Lithium-Ionen diffundieren aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen der Oberfläche und dem Inneren des Aktivmaterialpartikels. Hier tritt die sogenannte Diffusionsüberspannung auf.
- ii. Ladungsdurchtritt (Prozesse 1 und 7): An der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt kommt es zur Interkalation bzw. Deinterkalation der Lithium-Ionen. Diese Reaktion ist verlustbehaftet, wobei die Durchtrittsüberspannung abfällt.
- iii. Elektronenleitung (Prozesse 3 und 5): Die Elektronen müssen vom äußeren Stromkreis bis zu den Aktivmaterialpartikeln transportiert werden und vice versa, wo der Ein- bzw. Ausbau der Lithium-Ionen erfolgt. Der hierbei entstehende Spannungsabfall trägt zur Ohmschen Überspannung bei.

¹⁸Netzwerk aus elektrisch leitfähigen Additiv-Bahnen

¹⁹Zur Ohmschen Überspannung zählt auch der Ionentransport durch den Elektrolyten aufgrund des elektrischen Feldes.

- iv. Diffusion von solvatisierten Lithium-Ionen im Elektrolyt (Prozesse 2, 4 und 6): Der Transport der solvatisierten Lithium-Ionen im Elektrolyten resultiert aus dem anliegenden elektrischen Feld gemäß der Nernst-Planck-Gleichung, basiert auf Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten und erzeugt im Lastfall eine Überspannung. Es wird zwischen Diffusion von solvatisierten Lithium-Ionen innerhalb der Porenpfade der Elektroden-Aktivmasse (Prozesse 2 und 6) bzw. Diffusion von solvatisierten Lithium-Ionen außerhalb der porösen Aktivmassenbeschichtung und demzufolge zwischen den Elektroden (Prozess 4) unterschieden [95, 183].

Generell nehmen die Überspannungen mit steigendem/r Strom/Stromdichte zu. Aufgrund der komplexen elektrochemischen Reaktionen können sich die jeweiligen Überspannungen auch überlagern [228]. Vereinfacht kann festgehalten werden, dass die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion exponentiell von der ‚treibenden Kraft‘²⁰ der Reaktion abhängt. Bei geringen Stromdichten ist in erster Linie die Durchtrittsüberspannung für die Spannungsverluste verantwortlich. Mit steigender Stromdichte gewinnt zunächst der Einfluss der Ohmschen Überspannung an Bedeutung und bei sehr hohen Stromdichten ist die Diffusionsüberspannung dominierend [231]. Ferner können Überspannungen, die durch einen Stromfluss verursacht werden, durch einen Widerstand beschrieben werden. Die in einer Lithium-Ionen-Zelle erbrachte Leistung P kann im Vergleich zur Gleichung 2.15 mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes mit dem Innenwiderstand R_i der Zelle in Beziehung zueinander gesetzt werden:

$$P(t) = I(t) \cdot U(t) = \frac{(U(t))^2}{R_i} \quad [W] \quad (2.20)$$

I stellt hierbei den Strom und U die Spannung in der elektrochemischen Zelle dar. Der Innenwiderstand R_i hat demzufolge inversen Einfluss auf die Leistung der Zelle. Der Transport von Ladungsträgern sowie die Einlagerung innerhalb des Aktivmaterials wird durch materialspezifische und prozesstechnische Parameter (vgl. Abschnitt 2.3.2) definiert. Diese Mechanismen stellen die Grundlage der Kinetik der ablaufenden Prozesse dar und definieren den Innenwiderstand der Zelle, der sich aus diversen Einzelwiderständen zusammensetzt [16]:

$$R_i = R_{el} + R_{ct} + R_{ion} + R_{ion,AMas} \quad [\Omega] \quad (2.21)$$

Hier ist R_{el} der elektrische Widerstand der Stromkollektoren sowie Elektronen leitender Pfade innerhalb der Aktivmasse, R_{ct} der Widerstand des Ladungsaustausches während der Interkalation und Deinterkalation der Lithium-Ionen, R_{ion} der ionische Widerstand des Elektrolyten außerhalb poröser Strukturen und $R_{ion,AMas}$ der ionischen Widerstand des Elektrolyten

²⁰auch ‚elektromotorische Kraft‘ (EMK), historische Bezeichnung für die Quellenspannung einer elektrischen Spannungsquelle

innerhalb der porösen Aktivmassenbeschichtung in Kathode und Anode [60, 156]. Schematisch werden die Einzelwiderstände in Abbildung 2.12 dargestellt.

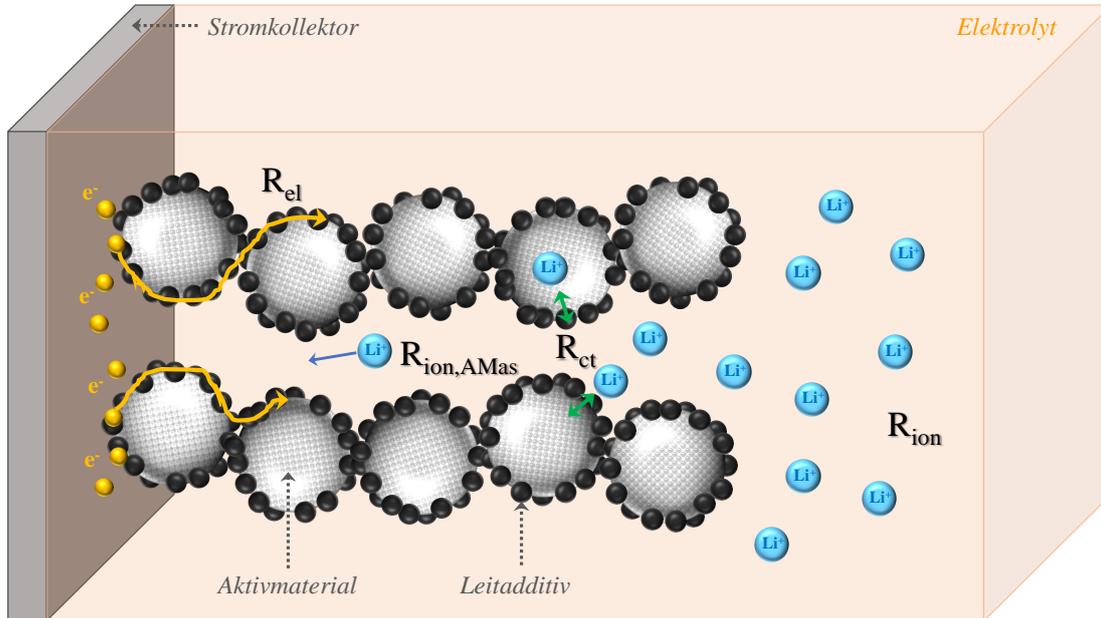


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Einzelwiderstände innerhalb einer porösen Elektrode (hier: Kathode) einer Lithium-Ionen-Zelle, nach [60, 156]

Der elektrische Widerstand R_{el} definiert sich in den Elektronen leitenden Regionen einer Lithium-Ionen-Zelle, nämlich Stromableiterfolie der Elektroden, Grenzfläche zwischen Stromableiterfolie und der Aktivmasse sowie innerhalb der Aktivmassenbeschichtung (elektrische Leitpfade). Die elektrische Leitfähigkeit beruht hierbei vorwiegend auf elektrisch leitfähigen Additiven und deren Anbindung im Aktivmassennetzwerk untereinander sowie zur Stromableiterfolie [89]. Der elektrische Widerstand der Elektrode R_{el} wird beschrieben als:

$$R_{el} = \rho \cdot \frac{d_{AMas}}{A} \quad [\Omega] \quad (2.22)$$

ρ ist der spezifische effektive elektrische Widerstand der Elektrode. Der elektrische Widerstand wird maßgeblich durch den Anteil der leitfähigen Additive sowie der Zusammensetzung und Morphologie der Elektrodenbeschichtung bestimmt. d_{AMas} ist die Schichtdicke der Aktivmassenbeschichtung und A die geometrische Querschnittsfläche.

Der Widerstand beim Lithium-Ionen-Ladungsaustausch R_{ct} (Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze von Aktivmaterial/Elektrolyt; auch Ladungstransferwiderstand) kann aus der Butler-Volmer-Gleichung abgeleitet werden [179]:

$$\begin{aligned}
 j &= j_a - |j_k| & (2.23) \\
 &= j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{Durchtritt}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{Durchtritt}}{R \cdot T}\right) \right] \left[\frac{A}{\text{cm}^2} \right]
 \end{aligned}$$

Hier ist j die Stromdichte, j_a die anodische bzw. j_k die kathodische Teilstromdichte, j_0 die Austauschstromdichte²¹, α der Durchtrittsfaktor, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, T die Temperatur und $\eta_{Durchtritt}$ die Durchtrittsüberspannung.

Für kleine Durchtrittsüberspannungen, bei denen das elektrochemische System nahe dem Gleichgewichtszustand ist, ergibt sich für R_{ct} :

$$R_{ct} = \frac{R \cdot T}{j_0 \cdot n \cdot F} \quad (2.24)$$

Der Widerstand durch den Ladungsaustausch ist demzufolge lediglich abhängig von der Umgebungstemperatur T und der Austauschstromdichte j_0 . Die Austauschstromdichte entspricht der Intensität des Ladungsaustausches der Reaktanden an der Oberfläche der Elektroden-Aktivmasse und hängt somit von der Oberfläche und Beschaffenheit der Aktivmaterial-Partikel ab. Bei Ungleichgewichtsbedingungen muss der Einfluss des Elektronen- und Massentransportes (Lithium-Ionen) aus der Butler-Volmer-Gleichung betrachtet werden.

Die Diffusion von solvatisierten Lithium-Ionen innerhalb der mit Elektrolyt befüllten porösen Aktivmasse wird durch lokale Barrieren beeinflusst. Sie verringern die Querschnittsfläche senkrecht zur Diffusionsrichtung und/oder verlängern die Diffusionswege. Dadurch verändert sich auch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten [187]. Der ionische Widerstand in porösen Aktivmasseschichten $R_{ion,AMas}$ ist demzufolge von der effektiven ionischen Leitfähigkeit $\kappa_{eff,AMas}$, der Dicke der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung d_{AMas} und der Querschnittsfläche der Transportbahnen innerhalb der Aktivmasse A_{AMas} abhängig [16, 114]:

$$R_{ion,AMas} = \frac{d_{AMas}}{\kappa_{eff,AMas} \cdot A_{AMas}} = \frac{\tau \cdot d_{AMas}}{\varepsilon \cdot \kappa \cdot A_{AMas}} \quad [\Omega] \quad (2.25)$$

Außerhalb der porösen Aktivmasse²² hängt der ionische Widerstand R_{ion} von der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, der Elektrolyt-Querschnittsfläche A_{Elyt} und dem direkten Abstand zwischen den Elektroden d_{Elyt} ab. $R_{ion,AMas}$ beeinflusst maßgeblich die Diffusionsüberspannung, während R_{ion} der Ohmschen Überspannung zugeordnet wird.

²¹Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die Intensität des Ladungsdurchsatzes an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektroden-Aktivmaterial: $i_0 \approx n \cdot F \cdot k \cdot c$

²²Ein offener Separator zwischen den Elektroden verringert ebenfalls die Querschnittsfläche und die Diffusionswege verlängern sich. Dann liegt ebenfalls eine effektive ionische Leitfähigkeit $\kappa_{eff,sep}$ vor.

$$R_{ion} = \frac{d_{Elyt}}{\kappa \cdot A_{Elyt}} \quad [\Omega] \quad (2.26)$$

Die Unterscheidung zwischen beiden ionischen Leitfähigkeiten ist aufgrund des komplexen Aufbaus der Aktivmassenbeschichtung notwendig. Die Ionen weisen innerhalb der porösen Aktivmasse, in den Freiräumen zwischen den Elektroden, aber auch innerhalb des porösen Separators jeweils eine unterschiedliche Beweglichkeit auf. R_{ion} umschreibt somit die Diffusion im Prozess 4 und $R_{ion,AMas}$ die Diffusion in den Prozessen 2 und 6 in Bezug auf die unterschiedlichen Transportmechanismen beschrieben zu Beginn dieses Abschnittes 2.5.

κ_{eff} bzw. σ_{eff} , die effektive ionische und elektrische Leitfähigkeit, hängen von der räumlich variierenden Porosität bzw. Porenstruktur innerhalb der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung ab [173]:

$$\kappa_{eff}(x) = \kappa \cdot \varepsilon(x)^\alpha \quad (2.27)$$

$$\sigma_{eff}(x) = \sigma \cdot (1 - \varepsilon(x))^\alpha \quad (2.28)$$

α ist der Bruggeman-Koeffizient (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Aus den Betrachtungen von Ogihara et al. ergibt sich unter der Annahme von zylindrischen Poren auf Grundlage des ‚Transmission Line Models‘ [12] innerhalb der porösen Aktivmasse für $R_{ion,AMas}$ bzw. R_{ct} [155, 156]:

$$\begin{aligned} R_{ion,AMas} &= \frac{l_{eff}}{n_P} \cdot R_{ion,l} \\ &= \frac{l_{eff}}{n_P} \cdot \frac{1}{\pi \cdot r_P^2 \cdot \kappa_{eff}} = \frac{l_{eff} \cdot \tau}{n_P \cdot \pi \cdot r_P^2 \cdot \kappa \cdot \varepsilon} \end{aligned} \quad (2.29)$$

mit $R_{ion,l}$ als Ionenwiderstand pro Porenlängeinheit, l_{eff} als effektive Länge des Porenpfades, n_P als Anzahl der Porenöffnungen an der Aktivmassenoberfläche, κ_{eff} als effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und r_P als Radius des Porenpfades bzw.

$$R_{ct} = \frac{R_{ct,A}}{A_{AMat}} = \frac{R_{ct,A}}{2\pi \cdot r_P \cdot l_{eff}} \quad (2.30)$$

mit $R_{ct,A}$ als Ladungstransferwiderstand pro Einheit elektrochemisch aktiver Oberfläche und A_{AMat} als elektrochemisch aktive Oberfläche der Aktivmaterialpartikel.

3 Wissenschaftlicher Stand mit Bezug zur Arbeit

In diesem Kapitel wird der wissenschaftliche Stand zum Einfluss bzw. der Abhängigkeit der Elektroden-Fertigungsprozesse auf die Aktivmassen-Mikrostruktur und den späteren elektrochemischen Eigenschaften dargestellt. Massenbelegung, Schichtdicke und Porosität definieren die Aktivmasseschicht der Elektroden und werden entsprechend ihrer Variation untereinander separat betrachtet. Der Fokus wurde entsprechend auf den Einfluss der Porosität und die damit einhergehenden Auswirkungen gelegt. Eine Betrachtung wichtiger Alterungs- und Sicherheitsaspekte während der Lebensdauer vervollständigt die Auswirkung auf die elektrochemische Performance der Lithium-Ionen-Zellen. Aus diesen Betrachtungen leiten sich die Motivation bzw. das Ziel dieser Arbeit ab.

3.1 Prozess/Mikrostruktur/Eigenschafts-Beziehung

Während des Elektrodenherstellprozesses wird die Massenbelegung durch die Rahmenbedingungen des Beschichtungsprozesses definiert. Schichtdicke und Porosität ergeben sich final nach erfolgter Trocknung und Kompaktierung [90]. Den Zusammenhang zwischen Schichtdicke d_{AMas} der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung, der Massenbelegung m_A und der Porosität ε der Beschichtung beschrieben Gallagher et al. [65] mit

$$m_A = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot d_{AMas}}{\left(\frac{w_{AMat}}{\rho_{AMat}} + \frac{w_B}{\rho_B} + \frac{w_{Add}}{\rho_{Add}}\right)} \quad (3.1)$$

mit w_x = Massenanteil bzw. ρ_x = Dichte des Aktivmaterials ($_{AMat}$), Binders ($_B$) bzw. Additive ($_{Add}$). Mit Kenntnis der Aktivmassenzusammensetzung sowie der Dichten der Einzelkomponenten vereinfacht sich die Beziehung zu

$$m_A = (1 - \varepsilon) \cdot d_{AMas} \cdot \rho_{rein} \quad (3.2)$$

mit ρ_{rein} als Reindichte der Aktivmasse (vgl. Abschnitt 2.4.1). Folglich können diese Faktoren, die wesentlich die Aktivmassenbeschichtung beschreiben, nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Bei definierter Zusammensetzung der Aktivmassenbeschichtung ist

deren Reindichte konstant. Dadurch lassen sich ausgehend von Gleichung 3.2 drei Szenarien beschreiben, bei denen jeweils immer zwei Parameter variabel sind, wenn der dritte konstant gehalten wird. Im Folgenden werden die beiden variierenden bzw. der konstante Parameter in den möglichen Konstellationen dargestellt. Die drei Szenarien sind

- Variierende Massenbelegung m_A und Schichtdicke d_{AMas} | konstante Porosität ε ,
- Variierende Schichtdicke d_{AMas} und Porosität ε | konstante Massenbelegung m_A ,
- Variierende Massenbelegung m_A und Porosität ε | konstante Schichtdicke d_{AMas} .

Sie werden nachfolgend getrennt voneinander betrachtet. Hierbei wird der Fokus auf NCM-basierte Kathoden- bzw. Graphit-basierte Anoden-Aktivmaterialsysteme gelegt.

3.1.1 Einfluss variierender Massenbelegungen und Schichtdicken

Dieses Szenario beschreibt unterschiedliche Aktivmassenbeschichtungen, deren Zusammensetzung und Porosität konstant sind, die Massenbelegung variiert wird und demzufolge direkt mit der Schichtdicke korreliert, sprich: Mit steigender Massenbelegung steigt proportional die Schichtdicke ($m_A \propto d_{AMas}$) und vice versa:

$$\begin{aligned} m_A(d_{AMas}) &= ((1 - \varepsilon) \cdot \rho_{rein}) \cdot d_{AMas} \\ konst. &= ((1 - \varepsilon) \cdot \rho_{rein}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

In elektrochemisch aktiven Bereichen finden sowohl elektrische als auch ionische Austausch- bzw. Transportreaktionen statt. Ziel ist die Erhöhung der Kapazität- bzw. Energiedichte durch eine optimierte Ausnutzung elektrochemisch aktiver gegenüber elektrochemisch inaktiven Bereichen/Komponenten innerhalb der Zelle, bspw. durch Reduzierung des volumenbezogenen Anteils des Stromableiters oder Separators durch dickere Aktivmassenbeschichtungen innerhalb der Zelle [168]. Somit lassen sich bei konstantem Volumen der Zelle (Betrachtung auf Zellebene) zwar weniger Elektrodenwickel bzw. -lagen verbauen, der Anteil an Aktivmasse der Elektroden zu Stromableiter und Separator nimmt hingegen zu.

Lu et al. [133] untersuchten den Einfluss der Elektrodendicke NCA-basierter Elektroden (Aktivmaterialanteil: 82 gew%; Aktivmassenschichtdicke nach Verdichtung: 7-110 μm) im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften und wählten eine konstante Porosität von 32 %. Tran et al. [211] analysierten ebenfalls NCA-basierte Kathoden (Aktivmaterialanteil: 84 gew%). Die ausgewählten Aktivmassenschichtdicken lagen hier zwischen 36-74 μm . Beide Gruppen konnten nachweisen, dass eine Erhöhung der Massenbelegung zu geringeren spezifischen Kapazitäten bei Stromraten von 1C, signifikant ab 2C, führen. Dieses Verhalten wurde auf eine Verlängerung der Elektronentransportpfade zurückgeführt, was

mit einem Anstieg des elektrischen Widerstandes einhergeht. Hinzu kommt eine gehemmte Lithium-Diffusion innerhalb der porösen Aktivmassenbeschichtung bei hohen Stromraten $\geq 2C$. Zheng et al. [248] untersuchten neben LFP- (Aktivmaterialanteil: 80,8 gew%) auch NCM-basierte ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) Elektroden (Aktivmaterialanteil: 85 gew%) mit variierender Massenbelegungen zwischen 5,5 und 24,0 mg/cm² im Hinblick auf Energie- und Leistungsdichte, Ratenfähigkeit und Langzeitstabilität. Die korrespondierenden Schichtdicken der NCM-Aktivmassenschicht betragen 24-104 μm bei einer konstanten Porosität von 35 %. Spezielle Lade- und Entladezyklischerprotokolle (sog. Hybrid Pulse Power Characterization) zeigten, dass der flächenspezifische Elektrodenwiderstand [Ω/cm^2] mit steigenden Aktivmassenschichtdicken bis ca. 50 μm proportional fällt und anschließend in ein moderat fallendes Plateau übergeht. Der gewichtsspezifische Elektrodenwiderstand [Ω/mg] verhält sich hingegen invers. Elektroden mit geringer Massenbelegung, respektive Zielschichtdicke, weisen bei moderaten Stromraten bis 1C vergleichbare spezifische Kapazitäten auf. Bei höheren Stromraten zeigen die NCM-Elektroden mit steigender Massenbelegungen bzw. Zielschichtdicke zunehmend Einbußen bei der spezifischen Kapazität. Dünne Elektroden bieten hingegen Vorteile in der Langzeitstabilität. Die volumetrische Betrachtung der Energie- bzw. Leistungsdichte (in Form von Ragone-Plots) bei Zheng et al. zeigt Vorteile für hohe Massenbelegungen/Schichtdicken mit dem Ziel, hohe Energiedichten zu erreichen und geringere Massenbelegungen/Schichtdicken für hohe Leistungsdichten. Zwei Ursachen für dieses Verhalten werden beschrieben: Der innere Widerstand der Elektrode steigt durch limitierte Transportvorgänge innerhalb der porösen Elektrodenbeschichtung mit zunehmender Massenbelegung. Ferner kann eine Volumenänderung während der (De-)Lithierung zu einem Verlust der elektrischen Anbindung von Aktivmaterial-Partikeln während der elektrochemischen Zyklierung führen. Singh et al. [197, 198] bestätigten diese Zusammenhänge für NCM-Kathoden (Aktivmaterialanteil: 90 gew%) mit einer Schichtdicke von 70 und 320 μm und jeweils einer Porosität von 40 %. Zellen mit Aktivmassenschichtdicke bis 155 μm zeigen keine Kapazitätsverluste für C-Raten bis C/2 und eine ausgezeichnete Zyklenstabilität. Bei höheren Massenbelegungen der Elektroden nehmen hingegen die Spannungsverluste mit der C-Rate zu und die Zyklusstabilität verschlechtert sich. Dennoch konnte gezeigt werden, dass für eine gegebenen C-Rate und einem realistischen Zelldesign die Energiedichte um ca. 30 % gegenüber der Standardschichtdicke erhöht werden kann. Danner et al. [44] beschreiben die von Singh et al. untersuchten Zellen mit Hilfe eines mathematischen Modells. So wurde die starke Limitierung des Transports von Lithium-Ionen im Elektrolyten als Ursache für einen signifikanten Kapazitätsverlust bei hohen Stromraten beschrieben. Kleine Inhomogenitäten in der Verteilung von Additiven für die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmasse hatten hingegen keinen Einfluss auf die Leistung der Elektrode. Bei geringen Stromraten fanden Danner et al. keine Hinweise auf Lithium-Plating während des Ladevorgangs. Um die Ratenfähigkeiten zu verbessern, wurde zudem vorgeschlagen, Elektrodenstrukturen mit angepasster

Schichtkonfiguration oder Porositätsgradienten zu entwickeln. Mikrostrukturaufgelöste Modelle in Kombination mit einem virtuellen Materialdesign neuer Elektrodenkonzepte könnten die Entwicklungen auf diesem Gebiet unterstützen.

In [65] wurden Ni-reiche NCM-Kathoden (Aktivmaterialanteil: 91,5 gew%; Schichtdicke: 48-154 μm ; Porosität: 32-37 %) und Graphit-Anoden (Aktivmaterialanteil: 95,7 gew%; Schichtdicken: 58-182 μm ; Porosität: 37-40 %) von Gallagher et al. bei variierender Massenbelegung mit Stromraten bis 2C belastet und die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen auf Basis mathematischer Modelle, die auf der Theorie konzentrierter Elektrolytlösungen und porösen Elektroden beruhen, verglichen. Der Unterschied bei der Energiedichte für moderate Stromraten bis C/5 ist für die jeweiligen betrachteten Schichtdicken marginal. Für dünne Elektroden und Stromraten bis C/2 lag der Verlust unter 10 %. Demgegenüber brach die Energiedichte bei den dicken Elektroden von C/5 auf C/2 um ca. 40 % ein. Bei moderaten Stromraten konnte fast vollständig auf die Kapazität der hoch beladenen Elektroden zurückgegriffen werden. Die Verwendung von Elektroden mit hoher Massenbelegung bei höheren Stromraten ($\geq 1\text{C}$) ist hingegen vor allem anodenseitig mit Nebenreaktionen verbunden. So konnte post-mortem metallisches Lithium, abgeschieden auf der Oberfläche der Graphit-Anode, detektiert werden. Die Verwendung von Elektroden mit hoher Massenbelegung hat zur Folge, dass die Ratenfähigkeit durch Diffusionsüberspannungen (Hemmung des Ionen-Transports im Elektrolyten) und hohe Durchtrittsüberspannungen (Grenzflächenüberpotenzial) in der negativen Elektrode begrenzt wird. Eine stabile Zyklisierung wird für die betrachteten Elektrodendesigns nur erreicht, wenn die verfügbare Kapazität durch die Anpassung der Stromrate voll ausgeschöpft wird und Nebenreaktionen auf der negativen Elektrode vermieden werden. Für Schichtdicken um 70 μm können Stromraten bis 3C appliziert werden, hingegen sollte bei Schichtdicken von ca. 175 μm die Stromrate auf C/3 begrenzt werden. Weitere Arbeitsgruppen betrachteten den Einfluss der Massenbelegung bzw. Aktivmassenbeschichtung ebenfalls simulativ [50, 63, 151, 226]. Die Ergebnisse sind mit den Ausführungen von Singh et al., Danner et al. und Gallagher et al. vergleichbar.

Zusammengefasst kann festgehalten werden: Für moderate Stromraten ergeben sich für diesen Ansatz hohe Energiedichten, wenngleich eine hohe Leistungsdichte (bei hohen Stromraten) lediglich für dünnere Elektroden (geringe Massenbelegung, kleine Schichtdicke) erzielt wird. Für definierte Porositäten, die bei den beschriebenen Untersuchungen zwischen ca. 45-32 % lagen, muss zwangsweise ein Kompromiss für hohe Energie- und zeitgleich hohe Leistungsdichten zwischen gering und hoch beladenen Elektroden gefunden werden.

3.1.2 Einfluss variierender Schichtdicken und Porositäten

Während der vorherige Fall eine konstante Kompaktierung voraussetzt, werden Elektrodenn mikrostrukturen mit konstanter Massenbelegung und variierender Schichtdicke bzw. Porosität durch variierende Verdichtungs-/Kompaktierungsprozesse erzeugt. Aus Gleichung 3.1 bzw. 3.2 ergibt sich:

$$d_{AMas}(\varepsilon) = \left(\frac{m_A}{\rho_{rein}} \right) \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon} \quad (3.4)$$

$$konst. = \left(\frac{m_A}{\rho_{rein}} \right)$$

bzw.

$$\varepsilon(d_{AMas}) = 1 - \frac{m_A}{(\rho_{rein} \cdot d_{AMas})} \quad (3.5)$$

Ziel ist es ebenfalls, die Kapazitäts- bzw. Energiedichte zu erhöhen. Im Gegensatz zum erstgenannten Fall wird dies durch die Reduzierung des Aktivmassevolumens auf Kosten der innen liegenden Porosität realisiert. Folglich werden die Elektroden dünner und es können somit bei vorgegebenem Volumen des Zellgehäuses mehr Wickel bzw. Lagen verbaut werden [94]. Eine Kompaktierung führt zu einer Reduzierung der Schichtdicke und folglich zu einer Veränderung der Diffusionspfade innerhalb der porösen Aktivmasseschicht (vgl. Gleichung 2.7 in Abschnitt 2.4.2). Die Tortuosität der Aktivmassenbeschichtung wird durch die Veränderung der effektiven Länge der Diffusionspfade beeinflusst. Zwar kann es durch die Abnahme der Schichtdicke zu einer Verkleinerung der effektiven Länge der Diffusionspfade kommen, bspw. bei senkrecht zur Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung verlaufenden Pfaden. Aufgrund der dreidimensionalen Ausprägung des Porennetzwerkes kommt es hingegen bei der Porositätsreduzierung primär zu einer Verkleinerung des Porenquerschnitts, was wiederum die effektive Länge der Diffusionspfade verlängert. Zudem verringert sich der Anteil Elektrolyt in der porösen Aktivmassenbeschichtung, was zu einer Minimierung potenzieller Ionen leitender Diffusionspfade führt.

In den folgenden beiden Abschnitten wird der aktuelle Kenntnisstand zu Elektroden mit variierender Schichtdicke und Porosität bei konstanter Massenbelegung zwischen kathodenseitigen und anodenseitigen Analysen bzw. Berichten getrennt voneinander zusammengefasst.

Kathoden mit variierender Schichtdicke und Porosität bei konstanter Massenbelegung: Du Pasquier et al. [52] untersuchten unterschiedlich kompaktierte LCO-Kathoden, die eine Porosität von 55-25 % (Schichtdicke: 140-80 μm ; Flächenkapazität: 3,5 mAh/cm^2 ; Aktivmaterialanteil nicht angegeben) mit drei Zwischenstufen aufweisen. Mit steigender Verdichtung konnte eine moderate Abnahme der spezifischen Energie bei erhöhter Strombelas-

tung beobachtet werden. Der Rückgang der spezifischen Energie [Wh/kg] wird ferner begleitet von einer Zunahme der Energiedichte [Wh/l] infolge der Verdichtung. Gnanaraj et al. [70] untersuchten ebenfalls LCO-Kathoden (Aktivmaterialanteil: 80 gew%; Massenbelegung: 2,8 mg/cm²) im unverdichteten und verdichteten Zustand, die mittels einer hydraulischen Presse (5 t/cm² $\hat{=}$ 490 MPa) bzw. eines Rollenkalenders (Liniendruck nicht quantifiziert) realisiert wurden. Grundsätzlich konnte durch eine Verdichtung der Aktivmassenbeschichtung ein Anstieg der spezifischen Kapazität beobachtet werden. Aus dem unverdichteten Zustand konnte die spezifische Kapazität von ca. 100 Ah/kg auf ca. 115 Ah/kg (mittels Rollenkalender) bzw. 135 Ah/kg (mittels Presse) gesteigert werden. Eine verbesserte elektrische Anbindung sowohl zwischen den Aktivmaterialpartikeln als auch zum Stromableiter führt dazu, dass eine Kompaktierung von LCO-Kathoden zu einem geringeren inneren Widerstand und daher zu einer höheren spezifischen Kapazität im Vergleich zu unverdichteten Elektroden führt.

Der Einfluss unterschiedlicher Kompaktierungsgrade auf LCO-basierten Aktivmassenzusammensetzungen wurde von Chu et al. [39] für Porositäten zwischen 45-29 % (Aktivmaterialanteil: 91 gew%; Massenbelegung: 42,6 mg/cm²), Choi et al. [36] für Porositäten zwischen 63-19 % (Aktivmaterialanteil: 90 gew%; Massenbelegungen zwischen 3,7-18,1 mg/cm²) und Lim et al. [123] Porositäten zwischen 52-22 % (Aktivmaterialanteil: 94 gew%) untersucht. Es konnten grundsätzlich die bisher beschriebenen Erkenntnisse bestätigt werden. Ferner wurden exemplarisch an ausgewählten Proben rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Aufsicht und Querschnitt, sowie Röntgenbeugungsanalysen und computertomografische Untersuchungen durchgeführt, die zusammengefasst Folgendes aufzeigen: Eine Kompaktierung der Aktivmassenbeschichtung führt zu einer Einebnung der Aktivmassen-Oberfläche, zu einer Umordnung der innen liegenden Porenstruktur durch die Aktivmaterialpartikel, zu einem Anstieg der Volumenanteile der Aktivmassenbestandteile auf Kosten der Porosität und zu einer Verschiebung der Porendurchmesser zu kleineren Werten mit zunehmender Verdichtung.

Methekar et al. [144] sowie Ramadesigan et al. [173] berechneten eine optimale Porosität von 20-22 % für LCO-Kathoden im Hinblick auf den inneren Widerstand der Elektroden. Zudem wurde vorgeschlagen, die Aktivmassenbeschichtung mit gradierter Porosität (zunehmend vom Stromableiter) aufzubauen. Für eine Gesamtporosität von 30 % zeigen die Berechnungen eine optimale Verteilung beginnend von ca. 11 % bis ca. 42 % Porosität in sechs Zwischenstufen. Die Berechnungen zeigen, dass bei optimaler Gestaltung der abgestuften Porosität der ohmsche Widerstand um mindestens 25 % verringert werden kann, ohne die Menge an Aktivmaterial zu erhöhen. Dies führt zu einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Zelle um bis zu 40 %. Lee und Jeop simulierten die Elektrolyt-Benetzbarkeit von unterschiedlich kompaktierten Kathoden für Porositäten von 40, 35, 30, 25 und 18 % [116]. Die

Ergebnisse zeigen, dass die Benetzbarkeit mit zunehmendem Kompaktierungsgrad abnimmt. Bei hoch verdichteten Elektroden ist die Durchlässigkeit für den flüssigen Elektrolyten in tieferliegende Regionen der Aktivmassenbeschichtung gering, die dadurch auch voneinander getrennt werden können und somit nicht mehr für Austauschvorgänge zur Verfügung stehen. Die Transportvorgänge finden dann hauptsächlich nur noch an der Grenzfläche zwischen Elektrode und angrenzendem Separator statt. Peterson untersuchte die Leitfähigkeit von LCO-Kathoden (Aktivmaterialanteil zwischen 86,5-94,5 gew%) zwischen 49-21 % Porosität und beschreibt ebenfalls einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von ca. 150 auf 250 mS/cm mit zunehmendem Kompaktierungsgrad im trockenen Zustand [165, 166]. Bei Anwesenheit des Elektrolyten reduziert sich die elektrische Leitfähigkeit in den Experimenten im benetzten Zustand um ca. 40 % im Vergleich zu den trockenen Elektroden. Berechnungen von Chen et al. ergeben, dass die elektrische Leitfähigkeit um Größenordnungen über der ionischen Leitfähigkeit für NCM111-Proben mit einer Porosität zwischen 50-30 % liegt [33]. Das lässt den Schluss zu, dass der Ionenaustausch bzw. die Ionendiffusion die begrenzenden Mechanismen sind. Zudem beschreibt Peterson mittels FIB/REM-Analysen (vgl. Abschnitt 4.4.1) den Einfluss der Verdichtung auf die Aktivmassenbestandteile für Porositäten von 45, 35 und 25 %. Daraus wurde abgeleitet, dass sich der Abstand zwischen den Partikeln bei 35 und 25 % Porosität im Vergleich zur Probe mit 45 % deutlich verringert hat. Zudem verringert sich die Gesamtporosität vorzugsweise auf Kosten großer, offener Porenräume. Ferner unterliegen die dazwischenliegenden Nanoporen einer gewissen Kompaktierung, abhängig von den umliegenden Aktivmaterial-Partikeln.

Zheng et al. wählten für ihre Untersuchungen $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) als Aktivmaterial. Neben unterschiedlichen Kompaktierungen wurde systematisch der Einfluss von Binder- und Leitadditivanteilen (Binderanteile: 8,0; 4,0; 2,0 gew% bzw. Leitadditive: 6,4; 3,2; 1,6 gew%) untersucht und in Zusammenarbeit mit Lui et al. publiziert [127, 128, 247, 250]. Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf Kathodenbeschichtungen mit einer Porosität (unverdichteter Zustand) zwischen 50-45 %, abhängig von der Zusammensetzung der Aktivmasse, und nachträglich kompaktierten Proben mit einer Zielporosität von 40, 30, 20, 10 und 0 %. Die Porositätsangaben beruhen auf Berechnungen aus der gegebenen Massenbelegung und der Zielschichtdicke für definierte Porositäten, wobei die reale Porosität vor allem für die maximale Verdichtungsstufe $> 0\%$ war. Die berechneten Werte basieren auf der Annahme, dass die Dichten der Einzelbestandteile konstant bleiben und keine Expansion der Schicht nach erfolgter Verdichtung stattfindet. Die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmassenbeschichtung (exklusive Stromableiter) steigt grundsätzlich mit dem Anteil an leitfähigen Additiven. Dies impliziert einen Mindestanteil an leitfähigen Additiven innerhalb der Aktivmasse. Mittels impedanzspektroskopischer Analysen (EIS) an Halbzellen mit Lithium-Referenzelektrode konnten zudem der elektrische Widerstand R_{el} (elektrische Kontaktierung zwischen den Aktivmaterialpartikeln bzw. zum Ableiter), der Ladungstrans-

ferwiderstand R_{ct} (Durchtrittswiderstand von flüssiger in feste Phase und vice versa) sowie der Diffusionswiderstand $R_{ion,AMas}$ der Lithium-Ionen innerhalb der mit Elektrolyt gefüllten offenporigen Elektroden-Aktivmasse [95, 155] ermittelt werden (vgl. Abschnitt 2.5). Bei einem Anteil von 4 gew% Binder bzw. 3,2 gew% Additiven sinkt R_{el} deutlich (Faktor 2,5) mit einsetzender Kompaktierung. Hingegen steigt R_{ct} bereits bei der ersten Verdichtungsstufe um fast das Doppelte des Ausgangswertes (unverdichteter Zustand). $R_{ion,AMas}$ stagniert zunächst und steigt dann bei mittleren bis hohen Verdichtungsgraden deutlich an. Der Gesamtwiderstand setzt sich somit aus gegenläufigen Einzelwiderständen zusammen, die ihr Optimum bei mittleren Kompaktierungsgraden (ca. 40-30 % Porosität) zeigen [249]. Die mikrostrukturellen Untersuchungen von Zheng bzw. Liu et al. ergeben zusammengefasst: Unverdichtete bzw. gering verdichtete NCM-Kathoden zeigen einen hohen Volumenanteil an Poren. Der niedrige Volumenanteil des Aktivmaterials impliziert daher eine geringe Energiedichte. Mit abnehmender Elektrodenporosität wird die Elektrodenmorphologie stark verändert. REM-Analysen zeigen eine kontinuierliche Abnahme des Abstandes benachbarter Aktivmaterialpartikel. Gleichwohl tendiert der Binder/Additiv-Komposit dazu, anstelle einer gleichmäßigen Schrumpfung die Lücken innerhalb und sogar auf der Oberfläche der Elektrode zu füllen. Bei sehr hohen Kompaktierungsgraden ist die Elektrodenoberfläche größtenteils mit dem Komposit bedeckt und die Aktivmaterialpartikel scheinen komplett vom Binder/Additiv-Gemisch umschlossen zu sein. Ferner zeigen die Proben mit 0 % Zielporosität auch Porenräume.

Simulativ untersuchten Chen et al. die elektrische und ionische Leitfähigkeit NCM111-basierter Elektroden für Porositäten von 50, 40 und 30 % [33]. Die zugrundeliegenden numerischen Modelle basieren auf Vorarbeiten von Newman et al. [63, 151, 201, 207] bzw. García et al. [67, 68]. Die Simulation zeigt, dass mit zunehmender Verdichtung die elektrische Leitfähigkeit steigt, während die ionische Leitfähigkeit abnimmt. Dies bestätigt die praktischen Analysen von Zheng bzw. Liu et al. für moderate Kompaktierungen.

Singh et al. [196] stellten NCM111-Kathoden (Aktivmaterialanteil: 90 gew%) mit Porositäten von 44, 41 und 38 % her und testeten die elektrochemische Performance in Vollzellen mit Graphit-Anoden unterschiedlicher Porosität. Die Stromraten lagen hierbei zwischen C/10 und C/2. Vier unterschiedliche Porositäten (42, 37, 28 und 18 %; NCM111-Aktivmaterialanteil: 90 gew%) analysierte Kitada et al. [104], ebenso wie Kang et al. [98] (56, 40, 30 und 26 %; Aktivmaterialanteil: 94 gew%). Die Mikrostruktur der Elektrode wurde bei Singh et al., Kitada et al. und Kang et al. mittels mikroskopischer und tomographischer Analysen, Hg-Porosimetrie bzw. Röntgen-Tomographie bewertet. Die REM-Untersuchungen konzentrierten sich auf die räumliche Verteilung der Poren innerhalb der Aktivmassenbeschichtung. Insbesondere beim Lade-/Entladevorgang spielen die tiefer liegenden Bereiche der Aktivmassenbeschichtung beim Li-Ionen-Transport eine wichtige Rol-

le. Die Analysen zeigen zudem, dass die Aktivmasse vor Kompaktierung lokale Inhomogenitäten aufweist, während die Bestandteile bei den hoch verdichteten Elektroden homogener verteilt sind. Die vormals durch Porenräume voneinander getrennten Aktivmassenbestandteile treten in direkten Kontakt zueinander und es kommt infolge der hohen Krafteinwirkung zur Rissbildung und zum Bruch der Aktivmaterialpartikel. Die Morphologie der Aktivmaterial-Partikel zeigt grundlegend eine sphärische Form, wenngleich die Oberflächenbeschaffenheit herstellungsbedingt unterschiedlich ausgeprägt sein kann [34, 55]. Die 3D-Visualisierung ermöglicht zudem dreidimensionale Einblicke in die Mikrostrukturveränderung durch Kompaktierung. Beispielsweise sind Partikelbrüche, hervorgerufen durch einen äußeren mechanischen Einfluss, räumlich detaillierter darstellbar. Elektrochemische Untersuchungen wurden mit C/10, C/2 und 1C bzw. C/10, 1C und 4C durchgeführt. Bei Kitada et al. war die ermittelte spezifische Kapazität für alle betrachteten Porositäten zwischen 42-18 % für C/10 und C/2 nahezu identisch. Hingegen zeigte vor allem die hochverdichtete Elektrode (18 % Porosität) gegenüber der moderat verdichteten Kathode (28 % Porosität) einen signifikanten Abfall der spezifischen Kapazität bei Stromraten von 1C. Bei 4C blieben alle spezifischen Kapazitäten unter 20 % im Vergleich zu den Werten bei C/10. Diese Ergebnisse sind mit den Erkenntnissen von Kang et al. vergleichbar. Smekens et al. [199] untersuchten NCM111-Elektroden mit 32, 27 und 23 % Porosität elektrochemisch mit Stromraten bis 5C auf experimenteller und simulativer Basis. Vor allem die hoch verdichteten Proben zeigten einen deutlichen Abfall der bei hohen C-Raten zur Verfügung stehenden Kapazität.

Bockholt et al. [21] legten ihren Fokus auf die Mikrostrukturentwicklung von NCM111-Kathoden (Aktivmaterialanteil: 92,5-96,4 gew%) in Abhängigkeit unterschiedlicher Aktivmassenzusammensetzungen und verschiedenen Slurry-Mischverfahren mit variierenden Mischabfolgen und -zeiten. Es wurde hervorgehoben, dass jeder einzelne Prozessschritt zur Mikrostruktur der Beschichtung und somit zu den elektrischen, mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode beiträgt. Hg-Porosimetrie-Analysen zeigen, dass sich die Porengrößenverteilung von NCM-Elektroden verändert, wenn Graphit hinzugefügt wird. Graphit verringert die Porosität, während Ruß einen zusätzlichen Bereich von Poren (100 nm bis zu 600 nm) aufbaut. Die bereits angesprochene Verringerung der Porosität/Porenstruktur bzw. die Rissbildung bei den Aktivmaterialpartikel während des Kalandrierens konnten Bockholt et al. für die betrachteten Aktivmassenzusammensetzungen ebenfalls beobachten. Ferner wird beschrieben, dass sich Kalandrieren negativ auf die spezifische Kapazität bei hohen C-Raten für Elektroden auswirkt, die ein etabliertes weitreichendes, Ionen leitendes Porennetzwerk im unkomprimierten Zustand aufweisen. Im Gegensatz dazu verbessert das Kalandrieren die spezifische Kapazität für Elektroden, die mit einer vergleichsweise intensiveren Durchmischung (zusätzlicher Energieeintrag) der Aktivmassenbestandteile während der Slurryaufbereitung hergestellt wurden. Grund hierfür ist eine verbesserte Ausbildung und Verteilung elektrisch leitfähiger Pfade. Ferner hat ein intensiverer

Mischprozess einen positiven Einfluss auf die ionischen Transportbeschränkungen bei hohen Stromraten, die bei den Referenzproben zu einem Abfall der spezifischen Kapazität führen. Für drei unterschiedliche Kathodenporositäten von 45, 35 und 25 % wurde die spezifische Kapazität für Stromraten bis 10C ermittelt. Grundsätzlich sinkt mit steigender Stromrate (bis 3C) die spezifische Kapazität nahezu unabhängig von der Porosität der Aktivmassenschichtung moderat ab. Deutliche Kapazitätsverluste wurden für 5C und 10C beobachtet. Hier liegen nur noch ca. 55 bzw. 20 % des Referenzwertes bei C/10 vor. Zudem konnte ein Abfall der spezifischen Kapazitäten bei den 25 %-Verdichtungen in Vergleich zu den 45 %- und 35 %-Kompaktierungen bei hohen C-Raten beobachtet werden. Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden u.a. REM-Untersuchungen und Hg-Porosimetrie durchgeführt. Die Porengrößenverteilung, gemessen mittels Hg-Porosimetrie, zeigt für 45 % Porosität eine Häufung von Porendurchmessern (Peak) um 3-4 μm . Mit zunehmender Kompaktierung sinkt der verfügbare Porenraum deutlich mit der Konsequenz, dass sich zum einem der Peak zu kleineren Porendurchmessern verschiebt (ca. 2 μm für 35 % und ca. 1 μm für 25 % Porosität) und zum anderen sich der Anteil kleinerer Poren zwischen ca. 100 und 800 nm erhöht. Ferner wurden Nanoindenteranalysen zur Bestimmung des Eindringverhaltens und der Gesamtverformungsenergie herangezogen. Additive führen zu einer Erhöhung der aufzubringenden Verformungsenergie, was wiederum zu einer höheren mechanischen Festigkeit der Aktivmasseschicht führt. Umfangreiche Hg-Porosimetrie-Analysen wurden ebenfalls von Meyer et al. in [145] beschrieben. Die Kathodenporosität variierte zwischen ca. 56-26 % mit drei Zwischenstufen (NCM-Aktivmaterialanteil: 86 gew%). Bei der Analyse der Porengrößenverteilung konnte eine bimodale Verteilung detektiert werden. Die unverdichteten Proben zeigen die erste Anhäufung (1. Peak) von Porendurchmessern bei ca. 2 μm und werden den Porenräumen um die sphärischen Aktivmaterialpartikel zugeschrieben. Die zweite Häufung (2. Peak) liegt bei ca. 300-400 nm und wird mit den Poren innerhalb und um die Additivpartikel in Verbindung gebracht. Diese These wird durch den geringeren Aktivmaterial- bzw. höheren Additiv-/Binderanteil im Vergleich zu den Analysen von Bockholt et al. [21] gestützt. Mit zunehmender Kompaktierung verringert sich der verfügbare Gesamtporenraum, der 1. Peak verschiebt sich zu kleineren Porendurchmessern und der 2. Peak wandelt sich zu einem zunehmend ansteigenden Plateau für Porendurchmesser von 60-500 nm. Neben dem Einfluss der Porosität betrachteten Westphal et al. [229] ebenfalls den Einfluss der Slurryaufbereitung auf die Mikrostruktur unterschiedlich kompaktierter NCM111-Kathoden (Aktivmaterialanteil: 86 gew%), deren Zielporosität auf 45, 42, 38, 35, 31 und 28 % eingestellt wurde. Ferner untersuchten Appiah et al. [5] NCM-Kathoden mit höherem Ni-Anteil (NCM622; Aktivmaterialanteil: 90 gew%) sowohl experimentell als auch simulativ für Kathodenporositäten von 40, 30 und 20 % bei C/5 und 3C. Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit den Analysen der NCM111-Untersuchungen überein.

Der Einfluss der Porosität, aber auch die Auswirkung von Variationen in der Zusammensetzung der Anteile zwischen Aktivmaterial, Binder/n und Additiv/en auf die Mikrostruktur und elektrochemische Kenngrößen wurden in den letzten Jahren für weitere Aktivmaterial-Klassen auf Basis von LiFePO_4 (LFP)- [8, 215, 238], LiMn_2O_4 (LMO)- [45, 75], $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA)- [210, 211, 212] sowie Blend-Kathoden [80], bestehend aus unterschiedlichen Aktivmaterialien, systematisch untersucht und publiziert.

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die elektrochemischen Eigenschaften direkt von der Elektroden-Mikrostruktur, speziell von der Porosität und demzufolge vom Kompaktierungsgrad, abhängen. Neben weiteren Einflussparametern wie z.B. Aktivmaterial, Additivanteile, Intensität der Slurryherstellung hat das Verdichten den größten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zelle. Hohe Energiedichten konnten bei moderaten Stromraten von $< 1\text{C}$ für die betrachteten Aktivmassen-Zusammensetzungen für Porositäten $< 30\%$ ermittelt werden, wohingegen hohe Leistungsdichten für Stromraten $\geq 1\text{C}$ bei moderater Kompaktierung (Porosität bei 45-35 %) erreicht werden können.

Anoden mit variierender Schichtdicke und Porosität bei konstanter Massenbelegung: Neben LCO-Kathoden untersuchten Gnanaraj et al. ebenfalls Graphit-basierte Anoden (90 gew% Aktivmaterialanteil) [70]. Verdichtete Graphit-Anoden zeigten bei den Analysen generell eine geringere spezifische Kapazität im Vergleich zu den unverdichteten Elektroden. Ferner konnte eine parallele Ausrichtung der Graphit-Partikel zur Ableiterfolie durch einen nachgelagerten Kompaktierungsprozess mittels XRD-Analysen beobachtet werden. Zudem schlossen sich durch Kompaktierung die Abstände zwischen den Aktivmaterialpartikeln, die Porosität nahm ab und die Transportwege für die Lithium-Ionen im Elektrolyten wurden blockiert. Folglich ergeben sich hohe ionische Widerstände, die mittels Impedanzspektroskopie nachgewiesen werden konnten. Dies führt zu einer Reduzierung der Kinetik innerhalb der Aktivmasse, was wiederum eine Abnahme der spezifischen Kapazität nach sich zieht. Shim und Striebel [193] beobachteten ebenfalls einen grundsätzlichen Verlust an spezifischer Kapazität durch eine Kompaktierung von Graphit-Anoden (Aktivmaterialanteil: 90-92 gew%). Die Porosität der Musterproben variierte zwischen ca. 64-37 % (Schichtdicke: 75-38 μm). Verdichtete Elektroden zeigen im Vergleich zu den unverdichteten Proben (hier 64 % Porosität) einen geringeren irreversiblen Kapazitätsverlust. Die höchste Leistungsdichte (für eine Stromrate von 3C) liegt bei moderat verdichteten Elektroden mit einer Porosität von ca. 60 % vor. Dies ist in der Praxis aufgrund der zeitgleich ungünstigen Energiedichte aber nicht praktikabel. Manev et al. berichten ebenfalls von einer ‚optimalen‘ Porosität für die höchste spezifische Kapazität, die durch eine moderate Kompaktierungen von ca. 200 MPa (Massenbelegung: 10 mg/cm^2) erreicht wurde [137]. Diese Ergebnisse können – vergleichbar zu den Ausführungen von Zheng et al. zum Einfluss der Kompaktierung bei NCM-Kathoden – ebenfalls auf einen Kompromiss zwischen elektrischer und ionischer Leitfähigkeit zurückge-

führt werden. Einerseits steigt die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Aktivmasseschicht durch Kompaktierung aufgrund der verbesserten Anbindung elektrisch leitfähiger Bestandteile [142], auf der anderen Seite wird der Lithium-Ionen-Transport in der Elektrolytphase der porösen Aktivmassenbeschichtung gehemmt, wenn die Porosität sinkt.

Sikha et al. [195] nutzten mathematische Modelle auf Grundlage der Vorbetrachtungen von [46, 63, 152] zur Berechnung des Einflusses einer Porositätsveränderung auf den reversiblen Interkalationsprozess im Graphit-Aktivmaterial sowie auf irreversible parasitäre Nebenreaktionen. Eine Verringerung der Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Kompaktierungsgrad führt zu höheren Konzentrationsgradienten von Lithium-Ionen in der Elektrode während der Zyklierung und demzufolge zu höheren Polarisationsverlusten.

Haselrieder et al. [79] betrachteten Graphit-Anoden (Aktivmaterialanteil: 88 gew%) mit 8 gew% Binder bzw. 4 gew% Additive für Porositäten zwischen 56-38 %. Zur mikrostrukturellen Charakterisierung der Aktivmasseschicht wurden rasterelektronenmikroskopische Analysen und Hg-Porosimetrie durchgeführt. Ferner wurden mittels Nanoindentierung die mechanischen Eigenschaften der Elektroden-Aktivmasse bewertet. Durch den Kalandrierprozess wird ein gleichmäßiges elastisches und plastisches Verformungsverhalten bei Nanoindentation innerhalb der Aktivmassenbeschichtung gewährleistet. Insbesondere sollte die plastische Verformungsenergie durch den Abbau von Inhomogenitäten in der Schicht minimiert werden, um eine homogene, aber vor allem geringere Alterung über die Lebensdauer der unter mechanischer Spannung stehenden Anode während der Interkalation zu erreichen. Bereits bei moderaten Kompaktierungsgraden konnte eine Minimierung des plastischen Verformungsanteils bei Nanoindentation ermittelt werden, was wiederum die Zyklenstabilität erhöht. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte für Stromraten bis 5C und zeigt nahezu unabhängig von der betrachteten Porosität einen moderaten Abfall der spezifischen Kapazität bis 1C, einen drastischen Einbruch von ca. 50 % bei 2C und einen deutlichen Rückgang auf lediglich ca. 10 % der Ausgangskapazität bei 5C. Die REM-Analysen der Oberfläche zeigten eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit und einen Rückgang oberflächennaher Porenöffnungen. Zudem wurde postuliert, dass die Partikelverformung, die nicht ausschließlich auf die oberflächennahen Bereiche beschränkt ist, einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit durch eine Blockierung der oberflächennahen Zugangspunkte zu tieferen Bereichen hat und sich dadurch die Menge an verfügbarem Aktivmaterial für die elektrochemische Zyklierung verringert. Die Hg-Porosimetrie-Analyse zeigt eine Verringerung des Gesamtporenvolumens und eine Verkleinerung der Porenöffnungsradien mit steigender Kompaktierungsrate.

Die Benetzbarkeit poröser Aktivmassenbeschichtungen auf Graphit-Basis (Aktivmaterialanteil: 95 gew%) wurde von Sheng et al. in einem Porositätsbereich zwischen 48-37 % untersucht [191]. Für moderate Kompaktierungen auf 45 % Porosität konnte die höchste

Benetzungsrate detektiert werden, die mit weiter steigender Verdichtung deutlich auf ca. 50 % bzw. ca. 30 % des Referenzwertes für Porositäten von 41 % bzw. 37 % zurückgeht. Zudem zeigen Hg-Porosimetrie-Analysen qualitativ die gleichen Porengrößenverteilungen für Kompaktierungen bis 45 % Porosität. Mit weiter steigender Verdichtung verkleinern sich die größten Porendurchmesser von ca. 3 auf 1 μm (41 % Porosität) bzw. ca. 0,7 μm (37 % Porosität). In einem Bereich von 58-48 % Porosität variierten die Analysen von Singh et al. [196]. Die elektrochemischen Zyklierungen in Vollzellenanordnung zeigen hier einen deutlichen Rückgang der spezifischen Energie bei Stromraten von C/2. Zudem wurde beobachtet, dass eine Porosität > 50 % (und > 40 % für die NCM-Kathode) die elektrochemische Leistung der Zelle nicht verbessert. Simulative Betrachtungen der Benetzbarkeit von Lee und Jeon [116] beruhen auf Porositäten von 40, 33, 26, 20 und 15 % und zeigen für zunehmende Kompaktierung generell eine sinkende Benetzbarkeit der Graphit-Aktivmassenbeschichtung. Wang et al. [223] untersuchten experimentell und numerisch den elektrischen Widerstand unterschiedlicher Graphit-Aktivmaterialien (Aktivmaterialanteil: jeweils 90 gew%) bei unterschiedlichen Kompaktierungen, die einen Porositätsbereich von 59-10 % umfassten. Es zeigt sich ein exponentiell abnehmender elektrischer Widerstand mit zunehmender Kompaktierung.

Umfangreiche Analysen für Graphit-Anoden (Aktivmaterialanteil: 85 gew%) mit Porositäten von 60-20 % führten Meyer et al. durch [145]. Mikroskopische Analysen in Querschnittsansicht zeigen deutlich die morphologischen Unterschiede zwischen den sphärischen NCM-Partikeln und den Graphit-Partikeln, die als triaxiale Ellipsoide¹ beschrieben werden können. Die Hg-Porosimetrie-Analysen zeigen eine bimodale Verteilung der Porendurchmesser, die für den unverdichteten Zustand (60 % Porosität) bei ca. 4,5 μm und ca. 200 nm liegen. Die Peaks wurden zum einen der Porosität zwischen den Aktivmaterialpartikeln, zum anderen der Porosität zwischen den Additivpartikeln zugeordnet, wie bereits bei Bockholt et al. [20] beschrieben. Im Vergleich zu sphärischen NCM-Partikeln zeigen die größeren und ellipsoid geformten Graphit-Partikel eine geringere Packungsdichte, die zu größeren Porendurchmessern beim ‚Aktivmaterial-Peak‘ im Vergleich zu den Kathodenanalysen führt. Mit zunehmendem Kompaktierungsgrad nimmt die Intensität sowohl des Aktivmaterial-Peaks als auch des Additiv/Binder-Peaks ab. Es kommt zu einer Verschiebung zu kleineren Porendurchmessern und die bimodale Verteilung wandelt sich zunehmend in eine Verteilung mit Plateau-Charakter für Porendurchmesser zwischen ca. 60-500 nm. REM-Analysen zeigen zudem eine Ausrichtung der ellipsoid geformten Graphit-Partikel parallel zum Stromableiter mit zunehmender Kompaktierung.

¹Ausgehend von einer Kugel (Radius $r =$ Halbachsen a, b und c) sind die Halbachsen eines triaxialen Ellipsoids $a \approx b \neq c$.

Zusammenfassend betrachtet sind die Erkenntnisse vergleichbar mit den Analysen der Kathoden. Eine hohe Energie- und zeitgleich hohe Leistungsdichte kann für eine gewählte Mikrostruktur, sprich eine definierte Porosität und Porengrößenverteilung, nicht gleichzeitig erzielt werden. Ein deutlicher Unterschied besteht hingegen in der Gestalt bzw. Form und der Sensitivität des weichen, Graphit-basierten Anoden-Aktivmaterials im Vergleich zu sphärischen, harten Kathoden-Aktivmaterialpartikel auf Metalloxid-Basis. Die Graphit-Partikel richten sich durch die ellipsoide Form entsprechend der äußeren Krafteinwirkung parallel zum Stromableiter aus. In der Folge schließen sich oberflächennahe Poren bzw. Porenöffnungen zu tieferen Bereichen bereits bei geringen Verdichtungen. Die sensitive Reaktion der Anoden-Mikrostruktur beeinflusst daher die elektrochemischen Eigenschaften, vor allem die Leistungsdichte, bereits bei moderater Kompaktierung.

3.1.3 Einfluss variierender Massenbelegungen und Porositäten

Vervollständigt werden die ersten beiden Szenarien durch die Kombination einer variierenden Massenbelegung und Porosität bei konstanter Schichtdicke, sprich konstantem Aktivmassenvolumen. Ziel ist es, bei gegebenem Zellvolumen ebenfalls einen möglichst hohen Volumennutzungsgrad zu erreichen. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} m_A(\varepsilon) &= (\rho_{rein} \cdot d_{AMas}) \cdot (1 - \varepsilon) \\ konst. &= (\rho_{rein} \cdot d_{AMas}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Zum einen soll der volumetrische Anteil an Stromableiter bzw. Separator minimiert werden. Hierzu kann die Massenbelegung/Schichtdicke der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung bei gleichbleibendem Kompaktierungsgrad erhöht werden. Dadurch mindert sich zwar die Anzahl der Wickel bzw. die Anzahl der Elektrodenstapel innerhalb der Zelle, volumetrisch ist aber ein höherer Aktivmassen-Anteil im Verhältnis zum Stromableiter/Separator-Anteil bzw. Gesamtvolumen der Zelle vorhanden.

Auf der anderen Seite könnte anschließend die für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Porosität durch Kompaktieren eingestellt werden. In Kombination mit dem ersten Schritt (Minimierung des volumetrischen Anteils an Stromableiter und Separator im Zellvolumen) können durch eine höhere Verdichtung wiederum zusätzliche Wickel/Stapel innerhalb der Zelle untergebracht werden. Dieser Ansatz führt zu einer Optimierung mit hoher Energiedichte als Zielanwendung. Bei einem Fokus auf hohe Leistungsdichten müsste entsprechend die Zelle invers ausgelegt werden. Demzufolge tendiert die Elektrodenauslegung zu geringen Massenbelegungen je Elektrodenwickel bzw. -stapel mit entsprechend hoher Porosität der Aktivmassenbeschichtung.

3.2 Alterung bei Lithium-Ionen-Zellen

Lithium-Ionen-Zellen unterliegen im Betrieb wie auch im Ruhezustand gewissen Alterungsprozessen, die sich je nach Art und Fortschritt auch auf die Sicherheit der Zelle auswirken können. Generell ist die Alterung von Lithium-Ionen-Zellen komplex. Die hier aufgeführten Betrachtungen sollen die unterschiedlichen Degradationsmechanismen, deren Ursachen und Auswirkungen darstellen.

Abbildung 3.1 fasst die unterschiedlichen Degradationsmechanismen innerhalb der Hauptbestandteile Kathode/Separator/Anode/Elektrolyt einer Lithium-Ionen-Zelle schematisch zusammen.

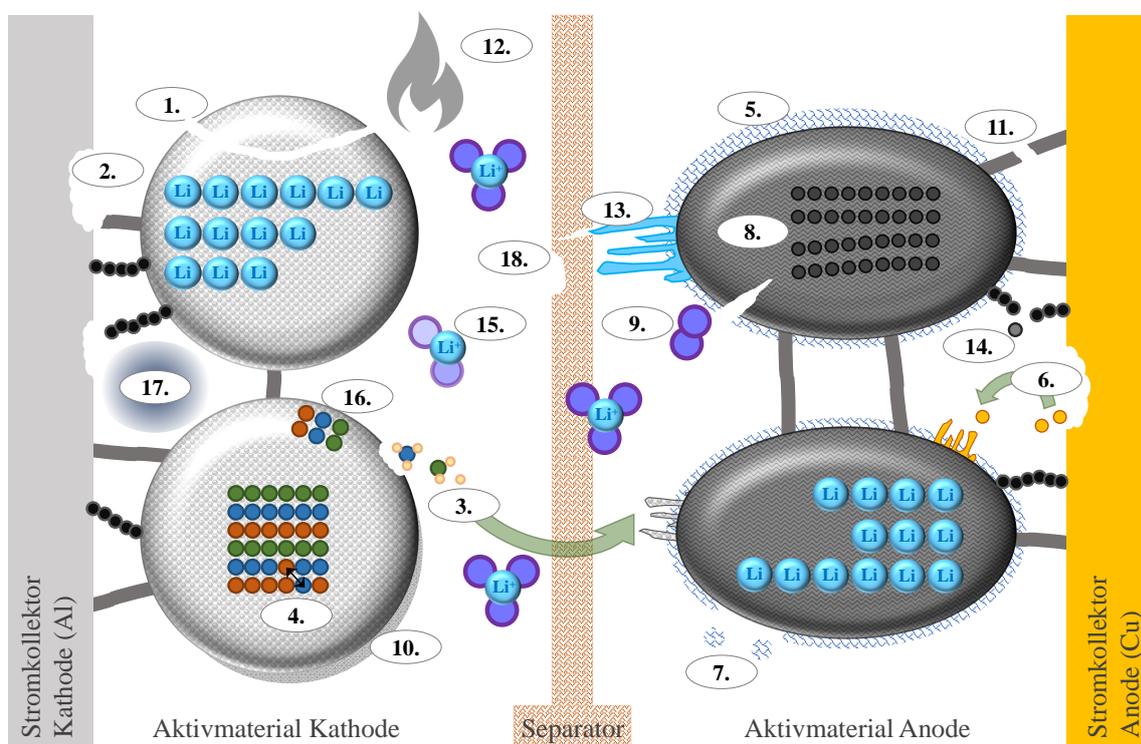


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Degradationsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen | 1. Partikelbruch; 2. Al-Korrosion, Kontaktverlust; 3. Aktivmaterial-Auflösung; 4. Kristallstruktur-Umordnung im Aktivmaterial; 5. SEI-Bildung und -verstärkung; 6. Cu-Auflösung/-abscheidung; 7. SEI-Zersetzung; 8. Graphit-Delaminierung; 9. Lösemittel-Co-Interkalation; 10. Oberflächen-Passivierung; 11. Binder-Zersetzung; 12. Gasbildung; 13. Lithium-Dendritenbildung; 14. Oxidation der Leitadditive; 15. Elektrolyt-Zersetzung; 16. Phasenumwandlung, 17. Porenzusetzung; 18. chem./mech. Degradation des Separators; nach [19, 124, 217, 220]

Lithium-Ionen-Zellen, speziell der Aufbau und die Funktionsweise der Elektroden, bilden ein komplexes System. Die darin stattfindenden Reaktionen und Prozesse sowie deren Wechselbeziehungen sind mannigfaltig und können auch parasitär wirken [7]. Sie verursachen vor allem einen irreversiblen Kapazitätsverlust bzw. einen Anstieg des Innenwiderstandes [66]. Bei materialeitigen und/oder technologischen Variationen ändern sich Zellchemie bzw.

der Elektrodenaufbau und es kommt zu einer unterschiedlichen Ausprägung der Degradationsmechanismen. Zur Abschätzung des Alterungszustandes werden verschiedene Methoden bzw. Modelle verwendet: elektrochemische Modelle, äquivalente schaltungsbasierte Modelle, performancebasierte Modelle auf Basis physikalischer Zusammenhänge, analytische Modelle mit empirischer Anpassung sowie der statistische Ansatz. Detaillierte Betrachtungen zu den unterschiedlichen Mechanismen der Alterung von Lithium-Ionen-Zellen geben u.a. Agabra und Fergus [3], Barré et al. [11], Buchberger et al. [26], Dolotko et al. [49], Gorse et al. [71], Mukhopadhyay und Sheldon [149], Vetter et al. [217] sowie Waldmann et al. [219].

Die Auswirkung bzw. Abhängigkeit von Temperatur auf die Alterungsmechanismen bzw. Zelleigenschaften wurde eingehend durch verschiedene Gruppen untersucht [61, 92, 208, 221]. Vor allem Lithium-Plating führt zur Reduzierung verfügbarer Kapazitäten und kann Kurzschlüsse erzeugen [122]. Es wird hauptsächlich durch niedrige Temperaturen ($< 0^{\circ}\text{C}$) [167] und/oder hohen Strombelastungen (Ladevorgang der Zelle $> 1\text{C}$) hervorgerufen [214]. Mit steigender Strombelastung sind die kinetischen Prozesse zur Einlagerung des Lithiums in die Schichtstruktur des Graphits zunehmend gehemmt. Zudem ist dieser Prozess stark temperaturabhängig und tritt bei tieferen Temperaturen bereits bei vergleichsweise geringen Stromraten auf. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 3.2 dargestellt.

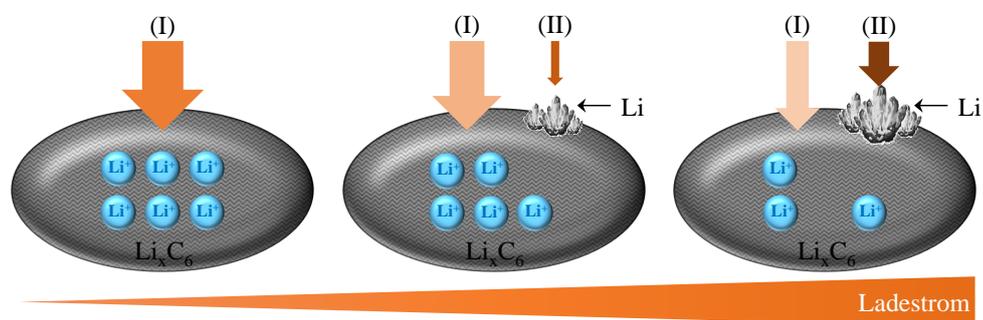


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Anteile des Ladestroms, der sich abhängig von der Lithium-Oberflächenkonzentration und der Strombelastung zwischen (I) Interkalations- und (II) Platingstrom aufteilt; nach [214]

Aufgrund der Arbeiten von Barré et al. [11], Birkel et al. [19], Lin et al. [124] sowie Vetter et al. [217] ergeben sich fünf verschiedene Degradationsarten, die auf verschiedenen Mechanismen beruhen, sich aber auch teilweise gegenseitig bedingen können. Sie haben einen messbaren Effekt auf die Leerlaufspannung und den „Gesundheitszustand“ der Zelle. Die Zusammenhänge zwischen den Ursachen unterschiedlicher Degradationsmechanismen sowie den Degradationsarten und den beiden Hauptauswirkungen auf die Performance einer Lithium-Ionen-Zelle, die Kapazität bzw. Energie und die Leistung, sind in Abbildung 3.3 aufgeführt.

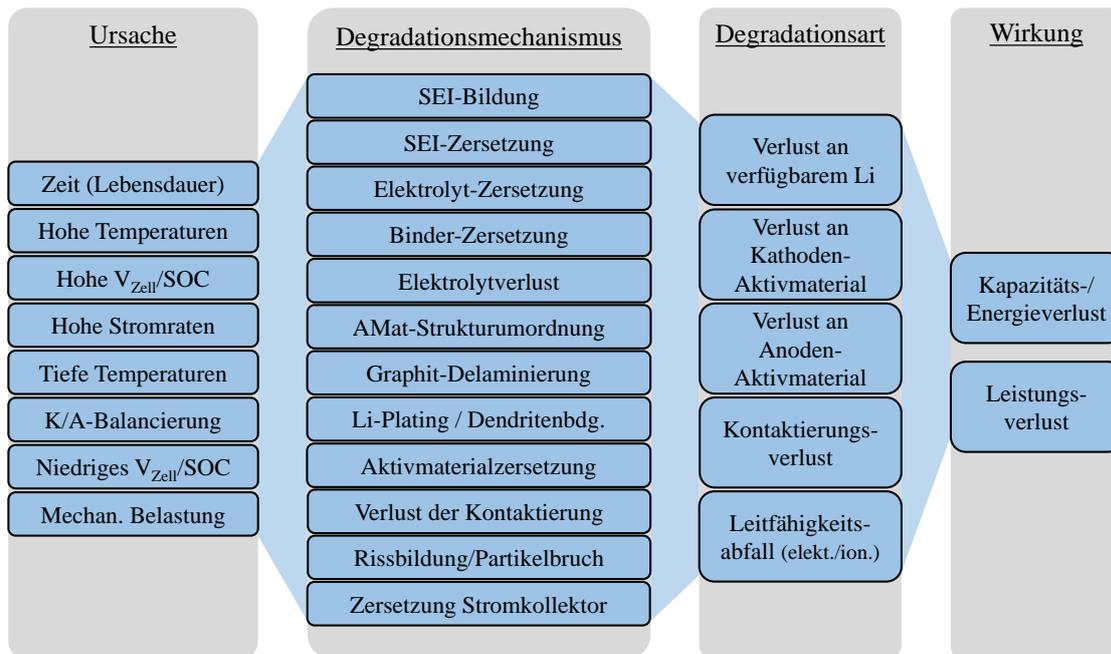


Abbildung 3.3: Übersicht über potenzielle Ursachen für Degradationsmechanismen bzw. -arten auf Kapazität bzw. Energie sowie auf die Leistung von Lithium-Ionen-Zellen; nach [19], erweitert um die Ausführungen und Erkenntnisse aus [76, 124, 217]

- i. Verlust an verfügbarem Lithium: Lithium-Ionen können durch parasitäre Reaktionen irreversibel verbraucht werden. Hierzu zählen u.a. SEI-Wachstum und Lithium-Plating. Ein zunehmender Rückgang an interkalierbarem Lithium führt zwangsweise zu einem Kapazitätsrückgang. Oberflächennahe Passivierungen infolge von Schichtbildungen können zudem einen Leistungsverlust verursachen. Ferner können interkalierte Lithium-Ionen in elektrisch abgetrennten Bereichen nicht mehr am Austausch teilnehmen und minimieren zusätzlich die Kapazität.
- ii. Verlust an Kathoden-Aktivmaterial: Durch Rissbildung und Partikelbruch an bzw. innerhalb der Aktivmaterialpartikel, Verlust des elektrischen Kontaktes zwischen Aktivmaterialpartikeln bzw. zwischen Aktivmaterialpartikel und Al-Stromableiter, Lösung bzw. Phasenübergänge der Übergangsmetalle und/oder durch Blockierung elektrochemisch aktiver Bereiche infolge resistiver Oberflächenschichten kommt es zur Entkopplung von Aktivmaterial. Diese Prozesse können sowohl zu Kapazitäts- als auch Leistungseinbußen der Zelle führen.
- iii. Verlust an Anoden-Aktivmaterial: minimiert sowohl die Kapazität als auch die Leistungsfähigkeit der Zelle, bspw. durch Bildung von elektrochemisch inaktiven Bereichen des Anoden-Aktivmaterials, Rissbildung bzw. Partikelbruch; vergleichbar zu möglichen Degradationsmechanismen innerhalb des Kathoden-Aktivmaterials.

- iv. Kontaktierungsverlust: Die Ursachen für einen Verlust der inneren Kontaktierung basieren auf Störungen bzw. Unterbrechungen der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit. Dies kann bereits genannte Degradationsarten hervorrufen, bspw. den Verlust an Kathoden- bzw. Anoden-Aktivmaterial.
- v. Verringerung der Leitfähigkeit: Gegenüber dem Kontaktierungsverlust führt die Verringerung potenzieller Teilnehmer an den Austauschprozessen (Anzahl an Ladungsträgern, Elektroden und Ionen) zu einem Abfall der elektrischen und/oder ionischen Leitfähigkeit.

3.3 Abgeleiteter Forschungsbedarf und Zielstellung

Basierend auf dem aktuellen wissenschaftlichen Stand sind kommerzielle Aktivmaterialien wie beispielsweise NCM-basierte Kathoden und Graphit-basierte Anoden höchst geeignet für Anwendungen in elektrochemischen Speichern. Stets werden zwei grundlegende Zieleigenschaften anvisiert: Elektrochemische Speicher, ausgelegt auf

⇒ hohe Energiedichten und

⇒ hohe Leistungsdichten.

Die Kombination aus beiden Anforderungen endet zwangsweise in einem Kompromiss (vgl. Abbildung 2.10). Die Mikrostrukturentwicklung der Aktivmasse bei der Elektrodenherstellung steht in direkter Korrelation mit der elektrochemischen Performance der Lithium-Ionen-Zelle. Die Porosität innerhalb der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung ist im Hinblick auf hohe Energiedichten eine der wichtigsten Stellschrauben, zeigt sich demgegenüber aber auch sensitiv im Hinblick auf die spätere Leistungsdichte der Zelle. Für eine definierte Zielanwendung ist daher eine maßgeschneiderte Mikrostruktur eine Grundvoraussetzung, um die optimalen technologischen Zielparameter bedienen zu können.

Aus dem aktuellen wissenschaftlichen Stand ergeben sich zusammengefasst folgende unzulänglich betrachtete Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und den elektrochemischen Eigenschaften von Elektroden auf NCM- und Graphit-Basis:

- Bisherige Betrachtungen beruhen vielfach auf Aktivmaterial-Anteilen in der Aktivmasse von < 90 gew%. Zukünftig sollen höhere Anteile von ≥ 92 gew% anvisiert werden.
- Die betrachteten Porositätsbereiche sind eingeschränkt. Insbesondere liegen nur wenige Ergebnisse bei hohen Kompaktierungsgraden vor bzw. die Anzahl der Zwischenstufen in den betrachteten Porositätsbereichen fällt gering aus.

- Die Einflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften infolge der Elektrodenfertigung wurden nur selten mit den einhergehenden Mikrostrukturveränderungen der Aktivmasse korreliert.

Daraus leiten sich die Zielstellung sowie die zu betrachtenden Faktoren ab. Sie gelten als Rahmenbedingungen für die vorliegende Arbeit:

- Kathoden und Anoden auf NCM- bzw. Graphit-Basis weisen mit 92,0 bzw. 95,5 gew% hohe Aktivmaterialanteile vor.
- Die zu betrachteten Porositätsbereiche der NCM-Kathoden umfassen einen breiten Bereich zwischen 50 (unverdichteter Zustand) und 18 % (maximal verdichteter Zustand), die Porosität der Graphit-Anoden variiert zwischen 59 und 16 %. Dies schließt hohe Kompaktierungsgrade mit ein.
- Innerhalb der Porositätsbereiche werden mind. fünf Zwischenstufen betrachtet, wobei der Fokus vor allem auf mittlere (35-22 %) und hohe Kompaktierungsgrade (≤ 22 %) gelegt wird.
- Detaillierte Analyse der Mikrostrukturentwicklung infolge der Kompaktierung und deren Korrelation mit den elektrochemischen Eigenschaften. Ziel ist es, das Verständnis zu vertiefen, welche Merkmale bzw. Veränderungen der Mikrostruktur einen besonders kritischen Einfluss zeigen.
- Neben Versuchen zum Kurzzeitverhalten, bspw. zur Bewertung der Ratenfähigkeit, werden auch Alterungsversuche durchgeführt, um daraus Auswirkungen auf die Zyklenstabilität ableiten zu können.
- Die Auswertung der elektrochemischen Charakterisierung erfolgt u.a. in Form von Ragone-Plots, um einen direkten Bezug zu potenziellen Anwendungen herstellen zu können.

4 Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung spezifischer Musterproben sowie deren mikrostrukturelle und elektrochemische Charakterisierung.

4.1 Vorbetrachtungen

Bei der experimentellen Durchführung wurde auf folgende Kriterien besonders geachtet und stets darauf abgezielt, diese zu gewährleisten:

- Reproduzierbarer Elektrodenherstellungsprozess, der aus dem entwickelten Versuchsplan Musterproben definiert, die einen breiten Porositätsbereich abdecken.
- Die Mikrostrukturanalyse und elektrochemische Charakterisierung soll an gleichartigen Musterproben einer definierten Charge erfolgen. Damit wird gewährleistet, dass die Musterproben in Zusammensetzung, Aufbau und Präparation bzw. Nachbehandlung für die Mikrostrukturanalysen bzw. elektrochemische Charakterisierung möglichst konsistent sind.
- Die Rahmenbedingungen für die elektrochemische Charakterisierung sollen konstant gehalten werden. Hierzu zählen eine gleichbleibende Verweildauer zwischen Zellausbaueinrichtung und elektrochemischer Charakterisierung, konstante Umgebungsbedingungen (bspw. Temperatur, Positionierung der Testzellen) und die Erfassung und Minimierung möglicher äußerer Störgrößen, wie beispielsweise Temperaturschwankungen während der elektrochemischen Zyklierung.

4.2 Herstellung spezifischer Musterproben

4.2.1 Kathoden auf NCM-Basis

Die Grundlage der Kathodenslurry bildet ein in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, BASF) gelöstes Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Binder (Solef 5130, SOLVAY), der die mechanische Stabilität der Aktivmasse sowie die Anbindung zur Stromableiterfolie gewährleistet. Neben elektrisch leitfähigen Additiven (Leitruß: Super C65 bzw. Graphit: KS6L, IMERYS) wurde als

Aktivmaterial $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111, BASF) beigelegt und mit Hilfe eines Dis-solverrührers (DS 1, Edelstahl, \varnothing 30 x 8 x 350 mm) vermengt. Zuerst wurde das Bindemittel für mindestens 60 Minuten bei 800 U/min gelöst. Im Anschluss wurden die Aktivmasse-komponenten zugegeben und vermischt: Leitrüß (2000 U/min, mind. 45 Minuten), Graphit (1500 U/min, mind. 30 Minuten) und schließlich NCM-Aktivmaterial (2000 U/min, mind. 120 Minuten). Das Einmischen der einzelnen Bestandteile erfolgte bei 100 U/min. Die ange-genen Mischzeiten waren Untergrenzen, bei denen sich gezeigt hat, dass eine homogene Verteilung der festen Komponenten vorlag und Agglomerate aufgelöst werden konnten. Die Zusammensetzung der Aktivmassenslurry ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Bestandteile und Zusammensetzung der NCM-Kathoden-Aktivmasse

	Aktivmassenbestandteile	Anteile [gew %]	Feststoff-/Lösemittel-Anteil [gew %]
Aktivmaterial	NCM	92	58
Binder	PVDF	4	
Additive	Leitrüß	2	
	Graphit	2	
Lösemittel	NMP	-	42

Die Slurry wurde einseitig auf einer 15 μm dicken Aluminiumfolie unter Verwendung eines Rakels mit einem definierten Beschichtungsspalt (Nassschichtdicke) von 275 μm gleichmäßig mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 mm/s aufgetragen. Die anschließende Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur innerhalb eines Digestoriums. Anschließend wurden kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 10 mm mit einer Präzisionsstanze (NOGAMIGIKEN; Angabe des Herstellers: $10,000 \pm 0,001$ mm) für die Kompaktierung ausgestanzt. Das Gewicht der Kathodenproben (Anteil Aktivmasse abzüglich Al-Ableiter) wurde gravimetrisch (Secura Micro, SATORIUS) und die Schichtdicke mittels Mikrometerschraube (MITUTOYO) ermittelt. Die Proben wurden anschließend mit einem kugelkalottengelagerten und oberflächenpolierten Presswerkzeug (Durchmesser jeweils 20 mm) in einer Universal-

prüfmaschine (RSA 100, SCHENK) quasistatisch mit bis zu 1000 MPa verdichtet. Die Reindichte wurde mittels He-Pyknometrie aus den Einzelbestandteilen der Aktivmasse ermittelt. Rein- bzw. Rohdichte der Aktivmassenbestandteile bzw. -beschichtung, Aktivmassengewicht bzw. -anteile, die resultierende Porosität der Elektroden, die Massenbeladung sowie die Flächenkapazität sind im Abschnitt 5.1 aufgeführt.

4.2.2 Anoden auf Graphit-Basis

Die Herstellung der Graphit-Anoden erfolgte vergleichbar zur Herstellung der NCM-Kathoden. Dem mittels deionisiertem Wasser gelösten Carboxymethylcellulose-(CMC) (NIPPON PAPER INDUSTRIES)/Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, ZEON)-Binder wurde sukzessiv das Leitadditiv (Leitruß: Super C65, IMERYS) und das Aktivmaterial (SMG-A3, HITACHI CHEMICALS) beigefügt. Das Bindemittel wurde für mindestens 30 Minuten bei 1500 U/min gelöst. Die weiteren Aktivmassekomponenten wurden mit folgenden Mischgeschwindigkeiten bzw. -zeiten der Slurry beigefügt: Leitgraphit (2000 U/min, mind. 20 Minuten), Graphit-Aktivmaterial (2000 U/min, mind. 90 Minuten), SBR (2000 U/min, mind. 15 Minuten). Das Einmischen der einzelnen Bestandteile erfolgte ebenfalls bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten (100 U/min). Die angegebenen Mischzeiten waren auch hier Untergrenzen, um eine homogene Verteilung der festen Komponenten zu gewährleisten und Agglomeraten entgegenwirken zu können. In Tabelle 4.2 sind die Bestandteile und Zusammensetzung der Graphit-basierten Anoden aufgeführt.

Eine 12 µm dicke Kupferfolie diente als Beschichtungsunterlage und gleichzeitig als anodenseitiger Stromableiter. Die Beschichtung der Aktivmasse wurde ebenfalls mit einem Rakel aufgebracht (Beschichtungsspalt: 250 µm, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mm/s). Die zur Kathode unterschiedliche Dimensionierung des Beschichtungsspalt dient der Einstellung der Massenbelegung. Dies ist vor allem im Hinblick auf den Verbau der Elektroden in Vollzellenanordnung und der sich daraus ergebenden Zellbalance zwischen Kathode und Anode von Bedeutung. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur und die Proben wurden mittels einer Präzisionsstanze (NOGAMIGIKEN) ausgestanzt. Die Durchmesser der Graphitanoden betrugen 10 mm für die Mikrostrukturanalyse und die elektrochemische Charakterisierung in Halbzellenanordnung bzw. 11 mm für die elektrochemische Charakterisierung in Vollzellenanordnung¹. Die Kompaktierung erfolgte ebenfalls mit einer Universalprüfmaschine (RSA 100, SCHENK) mit unterschiedlichen Flächendrücken bis 1000 MPa. Rein- bzw. Rohdichte der Aktivmassenbestandteile bzw. -beschichtung, Aktivmassengewicht bzw. -anteile, die resul-

¹Zur Minimierung der Positionierungsungenauigkeit zwischen den Elektroden wurde eine größere Anodenfläche gewählt, sodass in Vollzellen der kleineren Kathode eine größere Anode gegenübersteht und somit gewährleistet ist, dass beim ersten Halbzyklus der Vollzelle (Ladevorgang) stets interkalierfähiges Graphit der Anode zur Verfügung steht.

Tabelle 4.2: Bestandteile und Zusammensetzung der Graphit-Anoden-Aktivmasse

	Aktivmassenbestandteile	Anteile [gew %]	Feststoff-/Lösemittel-Anteil [gew %]
Aktivmaterial	Graphit	95,5	46
Binder	CMC	1,5	
	SBR	2	
Additive	Leitruß	1	54
Lösemittel	Wasser	-	

tierende Porosität der Elektroden, die Massenbeladung sowie die Flächenkapazität sind im Abschnitt 5.2 aufgeführt.

4.3 Probenpräparation für mikroskopische Analysen

Die Aktivmasse der beschichteten und getrockneten Musterproben ist ein poröses Multi-materialsystem, das einer angepassten Probenpräparation für die Mikrostrukturanalyse bedarf. Die kreisrund ausgestanzten und unterschiedlich kompaktierten Musterproben wurden mit Hilfe eines Harz/Härter-Gemisches (Epofix, STRUERS) senkrecht unter Vakuum eingebettet, mit unterschiedlichen Schleifkörnungen (bis 1200er Körnung²) plangeschliffen und anschließend mit Diamantsuspensionen unterschiedlicher Körnung (9, 3, 1 und 0,25 µm) poliert (Tegramin 30, STRUERS). In Tabelle 4.3 sind die Einzelschritte zusammengefasst aufgeführt.

Das verwendete Präparationsverfahren, speziell abgestimmt auf die Beschaffenheit von Lithium-Ionen-Elektroden, fand bereits bei der Probenpräparation im Vorfeld der Durchführung der Mikrostrukturanalyse bei den Arbeiten von [74], [219] und [227] Anwendung.

²Körnungsangabe nach FEPA, Federation of European Producers of Abrasives | P1200 entspricht einer Korngröße von $15,3 \pm 1,0 \mu\text{m}$

Tabelle 4.3: Metallographische Präparationsvorschrift für die NCM-Kathoden und Graphit-Anoden

Stufe	Vor-/Planschleifen			Nachinfiltrieren	Planschleifen	Feinschleifen	Polieren			
	1	2	3				4	5	6	7
Schritte										
Unterlage	Schleifpapier				Schleifpapier	Kunststofftuch	Kunstfasertuch		Seidentuch	
Abrasiv	SiC				SiC	Diamantkörner				
Korngröße [μm]	46,2	30,2	15,3		15,3	9,0	3,0	1,0	0,25	
Schmiermittel	H ₂ O				H ₂ O	organisches Lösemittel				
Probenteller [U/min]	300				300	150		100		
Probenhalter [U/min]	300				150		100			
Anpresskraft [N]	10				10					
Zeit [min]	max. 1				bis plan	8	10-20	2-5	2	

4.4 Mikrostrukturanalysen

Für die Analyse der Mikrostruktur wurden unterschiedliche mikroskopische und spektroskopische Verfahren sowie Untersuchungen mittels Hg-Porosimetrie und He-Pyknometrie herangezogen.

4.4.1 Mikroskopische Verfahren

Lichtmikroskopie

Für eine schnelle Darstellung und Bewertung der Oberflächen von Elektroden wurde ein Lichtmikroskop (AxioPlan2, ZEISS) mit unterschiedlichen Objektiven (5x-50x) verwendet. Da vor allem die Oberseite der Aktivmassenbeschichtung nach der Beschichtung eine gewisse Rauheit vorweist, ist eine detaillierte Darstellung eines vergrößerten Ausschnittes durch die maximal zu erreichende Schärfentiefe und Auflösung von Lichtmikroskopen begrenzt. Anwendung fand die Lichtmikroskopie zudem bei der Dokumentation der Querschnitte der Kathoden- und Anoden-Musterproben.

Rasterelektronenmikroskopie

Höher aufgelöste Analysen erfolgten mittels Rasterelektrodenmikroskopie (Gemini 1525, ZEISS) mit Sekundärelektronen (SE)-Detektor. Zur Charakterisierung der Elektroden in Aufsicht bzw. Querschnitt wurden die Proben direkt bzw. in der Einbettform auf dem Probenhalter mit Hilfe eines elektrisch leitfähigen Klebefilms befestigt. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug für die Analysen der Kathoden und Anoden jeweils 10 kV, der Arbeitsabstand 10 mm. Für eine einheitliche und vergleichende Darstellung wurden für jede Verdichtungsstufe jeweils die gleichen Vergrößerungen gewählt.

Zur Darstellung der innen liegenden Mikrostruktur der Elektroden wurde an ausgewählten Kathodenproben die poröse Aktivmassenbeschichtung mittels eines Rasterelektronenmikroskops (FIB/SEM-Crossbeam 540, ZEISS) unter Zuhilfenahme eines fokussierten Ionenstrahls gleichmäßig abgetragen. Dadurch ergibt sich ein Einblick in die dritte Dimension innen liegender Schichtstrukturen bis zu einer Tiefe von ca. 15 μm . Von einer FIB/REM-Analyse an Graphit-basierten Anoden wurde aufgrund der großen Graphit-Aktivmaterialpartikel abgesehen. Für verlässliche Aussagen sind daher sehr große Analysebereiche notwendig, die gegenüber einer lichtmikroskopischen Analyse unwirtschaftlich sind und nur einen geringen Mehrwert bieten.

Quantitative Gefügeanalyse

Die mittels Rasterelektronenmikroskopie analysierten Aufnahmen der Oberfläche (Vergrößerung im REM: 2000x (Kathode); 500x (Anode)) bzw. Querschnitte (Vergrößerung im REM: 2500x (Kathode); 1000x (Anode)) von unterschiedlich kompaktierten Elektroden wurden anhand der Graustufenwerte mit Hilfe der Open-Source-Anwendung ILASTIK auf ihre Bestandteile/Phasenanteile (Aktivmaterial, Binder-/Additiv-Gemisch, Poren/Porosität) segmentiert. Bei der Segmentierung der REM-Binder der Graphit-Anoden wurde aufgrund des geringen Kontrastes zwischen Aktivmaterial, Binder und Additive lediglich zwischen der Aktivmaterial/Binder/Additiv-Phase und den oberflächennahen Porenöffnungen segmentiert.

Analyse der REM-Oberflächenaufnahmen: An den segmentierten Oberflächenaufnahmen wurde mit Hilfe einer MATLAB-basierten Auswertung oberflächennahe Zugangspunkte (Porenöffnungen zu tieferliegenden Porenbereichen) von den umliegenden Aktivmaterial- und Binder/Additiv-Anteilen getrennt und anschließend nach prozentualem Anteil bzw. Anzahl (als Mittelwert der betrachteten Aufnahmen) entsprechend der vorliegenden Betrachtungsfläche quantifiziert. Für die Auswertung wurden mind. fünf Aufnahmen an unterschiedlichen Positionen je Verdichtungsstufe herangezogen.

Analyse der REM-Querschnittsaufnahmen: Unter der Annahme einer Gleichverteilung der Bestandteile innerhalb der Aktivmasse und einer hier festgelegten Mindestanzahl von

mind. fünf unterschiedlichen Positionen im Elektroden-Querschnitt wird die flächenmäßige Verteilung auf eine volumetrische Verteilung (Volumenanteil) übertragen. Der Aktivmaterialanteil konnte aufgrund des hohen Kontrastes ermittelt werden, während Binder, Additive und Poren in Kenntnis der Zusammensetzung der Aktivmasse ermittelt wurden. Allgemein gilt für die Volumenanteile φ_x der Aktivmassenbestandteile:

$$\varphi_{\text{Aktivmaterial}} + \varphi_{\text{Binder}} + \varphi_{\text{Additive}} + \varphi_{\text{Poren}} = 100 \% \quad (4.1)$$

Weißlichtinterferometrie bzw. konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Zur Darstellung der Oberflächenbeschaffenheit, speziell der Rauheit, wurde für die Kathoden ein Weißlichtinterferometer WLI (ZeGage, ZYGO) verwendet. Da die Analyse der Graphitbasierten Anoden mittels WLI aufgrund einer hohen Reflexion nicht mit einer ausreichenden Qualität durchgeführt werden konnte, wurde die Analyse anodenseitig mittels eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop LSM (Imager.Z2m mit LSM 800, ZEISS; 20x-Objektiv, 200-fache Vergrößerung, Wellenlänge: 405 nm) durchgeführt.

4.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Synchrotron-Tomographie bzw. Röntgen-Transmissions-Tomographie, ist eine Form der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und ermöglicht eine zerstörungsfreie und hochauflösende 3D-Abbildung der Kathodenmikrostrukturen. Hierzu wurden unterschiedlich kompaktierte Kathoden in sog. Stacks mit dazwischen liegenden Kaptonfolien aufgebaut und am Synchrotron X-ray facility BAMline (BESSY II) in Berlin vermessen. Durch Rotation der Probenstapel während der Aufnahme von Projektionsbildern kann die 3D-Struktur rekonstruiert werden. Ein tomographischer Scan wurde durchgeführt, wobei 2200 Projektionen während einer Probenrotation von 180° innerhalb einer Gesamtabtastzeit von ca. zwei Stunden aufgenommen wurden. Eine Photonenenergie von 25 keV und ein Detektorabstand von 10 mm ermöglichten eine Transmission durch die Proben, um einen ausreichenden Kontrast des Aktivmaterials zu erhalten. Eine detaillierte Beschreibung über die Messung und die Auswerteprozedur der Daten beschreiben Kuchler et al. [110] auf Basis der für diese Arbeit hergestellten und untersuchten NCM-Kathoden.

4.4.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Bewertung der kristallographischen Veränderung des LiNiCoMnO_2 -Aktivmaterials im ungealterten und elektrochemisch gealterten Zustand wurden Röntgenbeugungsanalysen an unterschiedlichen kompaktierten Proben mit einer Porosität zwischen 50 % und 18 % durchgeführt. Hierzu kam ein Röntgendiffraktometer (Sun XRD 3003 Fast In-Situ; SEIFERT)

mit einer Cobalt-Quelle (Wellenlänge = 1,79021 Å) zum Einsatz. In der Bragg-Brentano-Konfiguration wurde der Bereich zwischen 15° und 90° mit einer Schrittzeit von 3 °/s (Me-teor 1D-Detektor; SEIFERT) detektiert und anschließend mit Hilfe der Gitterparametern des NCM-Aktivmaterials (PDF³: 00-056-0147) eine Rietveld-Analyse mit der Software RAYFLEX durchgeführt.

Ferner wurden unverdichtete (59 % Porosität) und verdichtete Graphit-basierte Anoden (22 % Porosität) mittels XRD analysiert (Bragg-Brentano-Anordnung zwischen 20° und 80°). Die Proben lagen in einem elektrochemisch ungealtertem Zustand vor. Aus den Intensitäten der Beugungspeaks unterschiedlicher Netzebenen können Rückschlüsse auf die Ausrichtung der Graphit-Aktivmaterialpartikel (PDF: 00-056-0159) infolge der Kompaktierung gezogen werden. Die (hkl)-Darstellung der betrachteten Netzebenen beruht auf den Millerschen Indizes, die in der Kristallographie eine eindeutige Bezeichnung von Kristallflächen bzw. Ebenen im Kristallgitter geben.

4.4.4 Hg-Porosimetrie

Zur Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung in der Aktivmassenbeschichtung wurden Quecksilber-Porosimetrie-Analysen (Pascal 140-440, POROTEC) durchgeführt. Der aufgebrauchte Hg-Druck auf die Proben betrug 400 MPa und erlaubt damit die Ermittlung von Porendurchmessern⁴ bis hinunter zum zweistelligen Nanometer-Bereich. Mit Hilfe der Hg-Porosimetrie lässt sich zudem die Tortuosität ermitteln [28]. Gegenüber der Analyse der Kathoden-Musterproben, ist die Bewertung der Graphit-Anoden mit ihrem Kupfer-Stromableiter aufgrund unerwünschter Nebenreaktionen (Bildung von Amalgam während der Analyse) zwischen den Metallen Kupfer und Quecksilber herausfordernder und gelang nur bei Anoden mit 45 %, 35 % und 25 % Porosität, da die Messungen bei den anderen Proben vorzeitig abbrechen und die Proben anschließend nicht nochmal verwendet werden konnten.

4.4.5 He-Pyknometrie

Die Reindichte der Einzelkomponenten wurde mittels He-Pyknometrie (AccuPyc 1330, MICROMERITICS) nach dem Prinzip der Gasverdrängung bei Volumenberechnung durchgeführt und aus mindestens drei Einzelmessungen gemittelt. Die Dichteberechnungen sind im Vergleich zur Wasserverdrängungsmethode wesentlich genauer und reproduzierbarer.

³Powder Diffraction File; aus der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD)

⁴auf Grundlage der Washburn-Gleichung: $L = \sqrt{(\gamma \cdot d \cdot t \cdot \cos\phi)/(4 \cdot \eta)}$ mit der Eindringtiefe L , in die eine Flüssigkeit der Viskosität η und der Oberflächenspannung γ innerhalb der Zeit t in ein vollständig benetzbares Material mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser d und dem Kontaktwinkel ϕ zwischen Flüssigkeit und Material eindringt

4.5 Elektrische Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlich kompakterter NCM-Kathoden im unbenetzten Zustand wurden die kreisrund ausgestanzten Proben zwischen zwei zylindrischen Metallkörpern positioniert, mit einer definierten Kraft von 10 N (entsprechend ca. 0,13 MPa) verspannt, ein elektrischer Strom von 1 A appliziert und die resultierende Spannung ermittelt. Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes kann der elektrische Widerstand der unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden ermittelt werden. Der spezifische elektrische Widerstand ρ_{el} wird nach Gleichung 4.2 ermittelt:

$$\rho_{el} = \frac{R_{el} \cdot A}{d_{eff}} = \frac{\frac{U}{I} \cdot A}{d_0 - \Delta d} \quad [\Omega \cdot cm] \quad (4.2)$$

mit der resultierenden Spannung U , der angelegten Stromstärke I , der Querschnittsfläche der ausgestanzten Proben A und d_{eff} als Differenz aus Ausgangsschichtdicke d_0 und der geminderten Schichtdicke durch Kompaktierung Δd .

4.6 Elektrochemische Charakterisierung

Vor der Zellausbaubereitung und der anschließenden elektrochemischen Charakterisierung mit definierten Zyklierprotokollen wurden die Elektroden bei 120 °C für mindestens 12 h in einem Vakuum-Trockenschrank (HERAEUS) getrocknet. Restfeuchtigkeitsanalysen mittels Karl-Fischer-Titration ergaben H₂O-Gehalte für die NCM-Kathode bzw. Graphit-Anode von ca. 70 ppm (vor Trocknung: ca. 480 ppm) bzw. 210 ppm (vor Trocknung: ca. 1800 ppm).

4.6.1 Zellausbaubereitung

Die Zellausbaubereitung erfolgte in Halbzellen- (2-Elektroden-) und Vollzellenanordnung (3-Elektroden-Anordnung) unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox (SYLATECH). Die einseitig beschichteten und unterschiedlich verdichteten Elektroden wurden in Halbzellenanordnung gegenüber Lithium (Durchmesser: 11 mm; Dicke: 0,75 mm; ALFAAESAR) bzw. in Vollzellenanordnung gegenüber der Graphit-Anoden-/NCM-Kathoden-Gegenelektrode (Durchmesser: 11 mm; konstante Massenbelegung, Schichtdicke und Porosität) zyklisiert. Als Separator diente ein Glasfaserseparator GF/C (Durchmesser 12 mm; Dicke 250 µm; WHATMAN), als Elektrolyt wurde 1 mol/l LiPF₆ in 3:7 Ethylencarbonat/Ethylmethylcarbonat (EC/EMC) mit den Additiven Biphenyl und Vinylencarbonat (BASF)⁵ verwendet. Die applizierte Menge Elektrolyt betrug jeweils 300 µl. Die Messung der Anoden-Potenziale in

⁵Zusammensetzung: Ethylencarbonat (C₃H₄O₃; 25,1 gew%), Ethylmethylcarbonat (C₄H₈O₃; 58,6 gew%), Vinylencarbonat (C₃H₂O₃; 2,0 gew%; fördert die SEI-Bildung), Biphenyl (C₁₂H₁₀; 2,0 gew%; Sicherheit gegen Überladen), Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆; 12,3 gew%)

Vollzellenanordnung erfolgte mit einer Lithium-Referenzelektrode (Durchmesser: 8 mm; Dicke: 0,75 mm; ALFAAESAR) in 3-Elektroden-Anordnung. Als elektrischer Isolator zwischen den Elektroden und der Lithium-Referenzelektrode wurde ein Polypropylen-Separator PP2075 (Dicke: 20 μm ; Porosität: 48 %; CELGARD) verwendet. Die Testzellen basieren auf Swagelok-Bauweise und besitzen eine innen liegende Druckfeder zur Verspannung der Elektroden. Nach der Assemblierung wurden die Testzellen stets mit ca. 30 % der maximal möglichen Verspannung verschraubt. Dies entspricht einer konstanten Kraft von ca. 8,3 N ($\hat{=}$ 0,105 MPa) auf den innen liegenden Zellstapel. Eine schematische Darstellung der Testzellen in 2-Elektroden- bzw. 3-Elektroden-Anordnung in Swagelok-Bauweise ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

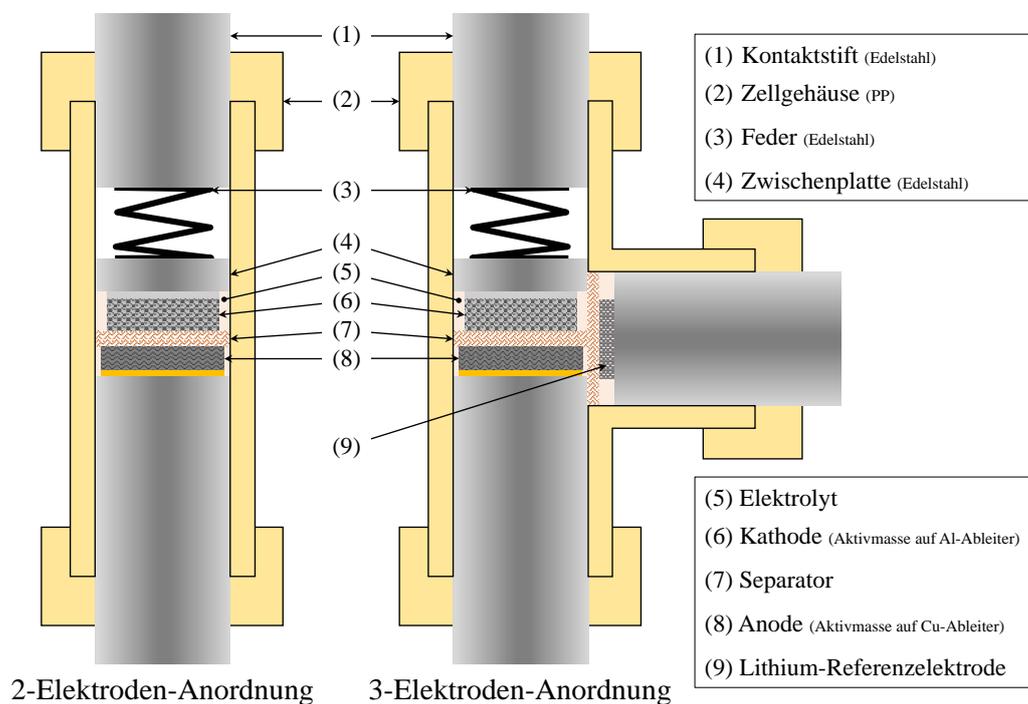


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Testzellen für die elektrochemische Charakterisierung in 2- bzw. 3-Elektroden-Anordnung in Swagelok-Bauweise | Hinweise: Darstellung zeigt Vollzellen mit NCM-Kathoden vs. Graphit-Anoden; Dichtringe aus PTFE nicht mit eingezeichnet.

Anschließend wurden die Testzellen aus der Glovebox ausgeschleust, in einer Klimaschutzkammer (CTS bzw. Vörsch) bei konstanten 20 °C in senkrechter Position (Druckfeder oberhalb der Elektroden|Separator-Anordnung) positioniert und mittels eines Potentiostats (CTS-Lab, BASyTEC) nach einer Wartezeit von 6 h zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Benetzung durch den Elektrolyten zyklert. Diese Positionierung der Testzellen schließt ein Abfließen des Elektrolyten in den Freiraum der Druckfeder aus.

4.6.2 Zyklierprotokolle

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden unterschiedliche Zyklierprotokolle verwendet, um das elektrochemische Kurz- und Langzeitverhalten bewerten zu können.

Kurzzeitverhalten in Halbzellenanordnung

Die Stromrate, auch C-Rate, entspricht dem Lade- oder Entladestrom in Bezug auf die Nennkapazität der Zelle. Ein Koeffizient von 1C (2C) bedeutet beispielsweise, dass eine Zelle innerhalb von 1 Stunde (0,5 Stunden) komplett ge- oder entladen ist. Die einzelnen Zyklierschritte zur elektrochemischen Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens sind für unterschiedliche Stromraten bis 5C von NCM-Kathoden vs. Lithium-Gegenelektrode bzw. Graphit-Anode vs. Lithium-Gegenelektrode jeweils in Halbzellenanordnung in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Zyklierprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens in Halbzellenanordnung: NCM-Kathode vs. Lithium-Referenzelektrode (Li/Li⁺) bzw. Graphit-Anode vs. Lithium-Referenzelektrode (Li/Li⁺)

Zyklierschritt	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C-Rate	C/20	C/10	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	C/5
CV-Abschaltstrom	C/30	C/20	C/20	C/10	C/5	C/5	C/5	C/5	C/20
Anzahl Vollzyklen	2	2	2	2	2	2	2	2	2

NCM-Kathoden vs. (Li/Li⁺)-Gegenelektrode: Ein Vollzyklus besteht aus zwei Halbzyklen. Der erste Halbzyklus ist unterteilt in einen galvanostatischen (constant current/CC bis 4,3 V) und einem potentiostatischen (constant voltage/CV bei 4,3 V) Anteil. Hierbei wird die neuwertige (ungealterte) NCM-Kathode delithiiert, im Li_{1-x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-Aktivmaterial steigt x . Dieser Vorgang bedarf einer Energiezufuhr und gleicht daher dem ‚Ladevorgang‘ in Vollzellen. Die Lithium-Ionen aus dem NCM-Aktivmaterial migrieren hierbei zur Lithium-Gegenelektrode und erhöhen dadurch die Zellspannung. Im zweiten Halbzyklus wird das LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-Aktivmaterial wieder mit Lithium-Ionen aus dem Reservoir der Lithium-Gegenelektrode angereichert. Unter Abgabe elektrischer Energie läuft dieser Vorgang freiwillig ab. Die Zellspannung sinkt, sodass entsprechend den Vorgängen in Vollzellen bei diesem Halbzyklus ein ‚Entladen‘ vorliegt. Innerhalb der elektrochemischen Charakterisierung erfolgt das galvanostatisch (constant current/CC bis 2,6 V). Der erste Vollzyklus ist abgeschlossen.

Graphit-Anoden vs. (Li/Li⁺)-Gegenelektrode: Im Ausgangszustand sind im Graphit-Aktivmaterial keine Lithium-Ionen interkaliert. Während des ersten Halbzyklus wird die

Graphit-Anode mit Lithium-Ionen aus der Lithium-Gegenelektrode zunehmend angereichert/lithiiert. Dieser Vorgang ist ebenfalls in einen galvanostatischen (constant current/CC bis 0,01 V) und einen potentiostatischen (constant voltage/CV bei 0,01 V) Anteil aufgeteilt. Da dieser Vorgang bei geschlossenem Stromkreis zum Abbau der hohen Zellspannung freiwillig abläuft, liegt hier ein ‚Entladevorgang‘ vor. Anschließend wird die Graphit-Anode in einem galvanostatischen Schritt (constant current/CC bis 1,5 V) wieder delithiiert. Dieser Vorgang bedarf einer Energiezufuhr und stellt den ‚Ladevorgang‘ der Halbzelle dar.

Die ersten Zyklen dienen der ‚Formierung‘⁶ der Zelle. Die in Tabelle 4.4 aufgeführten C-Raten des galvanostatischen Anteils sind für den Lade- bzw. Entladevorgang gleich.

Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung

Für das elektrochemische Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung werden die Kombinationen unterschiedlich kompakterter NCM-Kathoden vs. konstanter Graphit-Anoden bzw. unterschiedlich kompakterter Graphit-Anoden vs. konstanter NCM-Kathoden betrachtet. Die Stromraten variieren bis 5C, entsprechend dem in Tabelle 4.5 hinterlegten Zyklierprotokoll.

Tabelle 4.5: Zyklierprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens in Vollzellenanordnung: NCM-Kathode vs. Graphit-Anode bzw. Graphit-Anode vs. NCM-Kathode

Zyklierschritt	1	2	3	4	5	6	7
C-Rate	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	C/5
CV-Abschaltstrom	C/20	C/10	C/5	C/5	C/5	C/5	C/20
Anzahl Vollzyklen	2	2	2	2	2	2	2

NCM-Kathoden vs. Graphit-Anoden in Vollzellenanordnung: Im Ausgangszustand liegt das NCM-Aktivmaterial im volllithiierten Zustand vor. Die Graphit-Gegenelektrode ist frei von interkalierten Lithium-Ionen. Die elektrochemische Zyklierung startet mit der Delithiierung des NCM-Kathoden-Aktivmaterials und einer zeitgleich stattfindenden Lithiierung des Graphit-Anoden-Aktivmaterials (x steigt in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ bzw. Li_xC). Der erste Halbzyklus bedarf einer Energiezufuhr, ist ebenfalls zweigeteilt in einen galvanostatischen (constant current/CC bis 4,2 V) und einen potentiostatischen (constant voltage/CV bei 4,2 V) Anteil und daher als ‚Ladevorgang‘ deklariert. Der anschließende ‚Entladevorgang‘ der Vollzelle erfolgt galvanostatisch (constant current/CC bis 2,5 V) und schließt den ersten Vollzyklus ab. Hierbei wird das Graphit-Aktivmaterial wieder delithiiert, während der Lithium-Anteil im $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -Aktivmaterial steigt.

⁶Die Formierung ist die gezielte elektrische Inbetriebnahme einer Lithium-Ionen-Zelle.

Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung

Die Charakterisierung des elektrochemischen Langzeitverhaltens basierte auf 50 Zyklen mit jeweils einer Stromrate von 2C während der Lade- bzw. Entladevorgänge. Die elektrochemische Zyklierung startete und schloss jeweils mit zwei C/5-Zyklen. Der vorliegende Spannungsbereich lag ebenfalls zwischen 4,2 und 2,5 V. In Tabelle 4.6 ist das entsprechende Zyklierprotokoll hinterlegt.

Tabelle 4.6: Zyklierprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung des Langzeitverhaltens in Vollzellenanordnung: NCM-Kathode vs. Graphit-Anode bzw. Graphit-Anode vs. NCM-Kathode mit Lithium-Referenzelektrode (Li/Li⁺)

Zyklrierschritt	1	2	3
C-Rate	C/5	2C	C/5
CV-Abschaltstrom	C/20	C/5	C/20
Anzahl Vollzyklen	2	50	2

Die Anzahl der Hochstromzyklen wurde als Kompromiss zwischen einer signifikanten Belastung bei Stromraten von 2C innerhalb einer akzeptablen Zeitspanne gewählt. Da sich die Kompaktierung der Aktivmasse negativ auf die Stromlastfähigkeit der Elektroden auswirkt (vgl. Abschnitt 3.1.2), wird hier insbesondere das Alterungsverhalten bei hohen Stromraten untersucht.

Auswertung der ermittelten elektrochemischen Kenndaten

Aus den Vollzyklen wurden folgende Kapazitäten zur Berechnung der spezifischen Kapazität (gravimetrische Betrachtung) und der Kapazitätsdichte (volumetrische Betrachtung) herangezogen:

- NCM-Kathoden vs. Li/Li⁺-Gegenelektrode (HZ): Kapazität während des Lithiierungsvorganges des NCM-Aktivmaterials
- Graphit-Anoden vs. Li/Li⁺-Gegenelektrode (HZ): Kapazität während des Delithiierungsvorganges des Graphit-Aktivmaterials
- NCM-Kathoden vs. Graphit-Anode (VZ): Kapazität während des Lithiierungsvorganges des NCM-Aktivmaterials \equiv Kapazität während des Delithiierungsvorganges des Graphit-Aktivmaterials

Die drei dargestellten elektrochemischen Vorgänge in den Halb- bzw. Vollzellen entsprechen im Hinblick auf die Transportrichtung der Lithium-Ionen einem Entladevorgang innerhalb einer Lithium-Ionen-Vollzelle. Folglich wird der Zustand während des Betrie-

bes/der Nutzung bei angeschlossenem Verbraucher betrachtet. Um das Verhalten der Elektroden während des Ladevorganges innerhalb der Vollzelle zu bewerten, werden zudem die CC/CV-Anteile während der NCM-Delithierung bzw. der Graphit-Lithierung betrachtet. Die Coulomb-Effizienz bei der Halbzellenbetrachtung basiert auf den Lade- bzw. Entladevorgängen von Elektroden in Vollzellenanordnung. Entsprechend der Gleichung 2.18 wird für NCM-Kathoden vs. Li/Li⁺-Gegenelektrode das Verhältnis aus Lithierungs- zu Delithierungsanteil der NCM-Kathoden und für Graphit-Anoden vs. Li/Li⁺-Gegenelektrode das Verhältnis aus Delithierungs- zu Lithierungsanteil der Graphit-Anoden herangezogen. Die Berechnung der Coulomb-Effizienz bezieht sich immer auf Halbzyklen gleicher Stromraten. Als Bezugsgröße diente das Aktivmaterial (exklusive Binder, Additive und Stromableiter) für die gravimetrische bzw. das vorliegende Aktivmassenvolumen (inklusive Aktivmaterial, Binder, Additive und Porosität; exklusive Stromableiter) für die volumetrische Betrachtung. Zur Darstellung der spezifischen Energie vs. spezifischen Leistung bzw. der Energiedichte vs. Leistungsdichte wurden Ragone-Plots erstellt. Der Gesundheitszustand der Zellen (SoH) wurde als Wert für die Alterung der Zelle herangezogen und ergibt sich aus dem Verhältnis der Kapazität der gealterten Zellen (C/5-Zyklus nach fünfzig 2C Zyklen, 53. Zyklus) und der Kapazität des 2. Zyklus mit C/5 aus Zyklierprotokoll in Tabelle 4.6.

Zur Absicherung bzw. Bewertung der Streuung elektrochemischer Kenndaten wurden an einigen Testkonfigurationen (Vollzellen mit unterschiedlich kompaktierten Kathoden (50, 30 und 18 %) vs. konstant gehaltenen Anoden (30 % Porosität), elektrochemisch zyklert mit C/5 und 2C) zehn gleichartige Zellen aufgebaut. An einem Beispiel (hier: spezifische Kapazität) sind die ermittelten Werte in Box-Plot-Darstellung⁷ in Abbildung 4.2 dargestellt.

⁷auch Kastendiagramm | Box-Plots fassen verschiedene robuste Streuungs- und Lagemaße zusammen und geben grafisch dargestellt Informationen in einer so genannten Fünf-Punkte-Zusammenfassung: Median, unteres und oberes Quartil und die beiden Extremwerte.

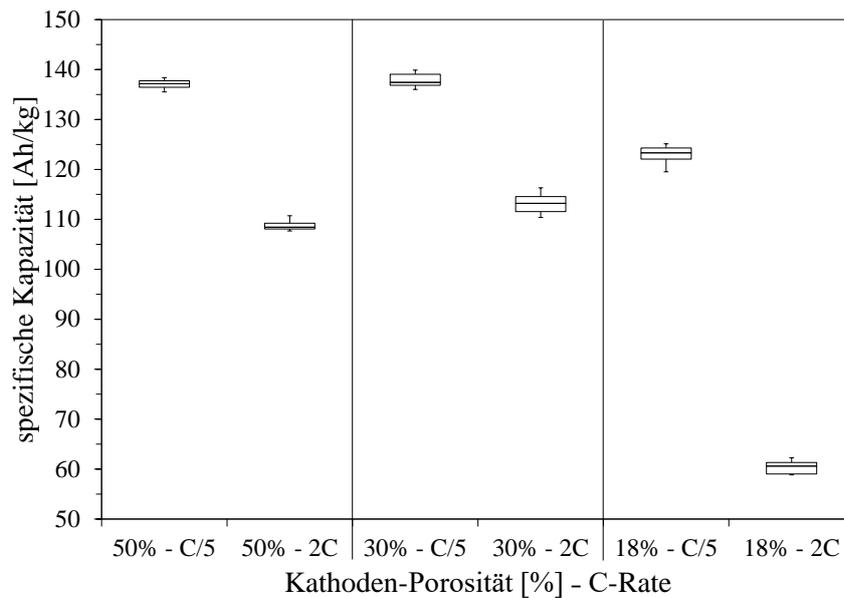


Abbildung 4.2: Box-Plot-Darstellung der spezifischen Kapazität unterschiedlicher Kathodenporositäten (50 %, 30 % und 18 %) in Vollzellenanordnung (Anoden-Porosität: 30 %) bei C/5 und 2C (2. bzw. 8. Zyklus aus Zyklierprotokoll in Tabelle 4.5)

Die Lage- bzw. Streuungsmaße der Werte liegen in einem engen Bereich. Die höchste Streuung der spezifischen Kapazität wurde mit $\pm 2,9\%$ bei den Vollzellen mit 18 % Porosität der Kathode bzw. 30 % Porosität der Anode, zyklisiert mit 2C, detektiert. Für moderate Kompaktierungen und Stromraten streuen die Werte um weniger als $\pm 1,5\%$. Aufgrund dieser Vorbetrachtungen sei vorweggenommen, dass die Streuung der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung für alle Szenarien einen Wert von $\pm 3\%$ nicht übersteigt und daher von einer Kennzeichnung der Fehlerbalken in den Auswertungen abgesehen wird, um die Abbildungen nicht zu überladen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalysen und elektrochemischen Charakterisierung werden in diesem Kapitel beschrieben und anschließend diskutiert. In Abschnitt 5.1 bzw. Abschnitt 5.2 sind die Einflüsse der Kompaktierung auf die Mikrostrukturentwicklung von NCM-Kathoden bzw. Graphit-Anoden dargestellt. Nachfolgend wird jeweils der Einfluss der Porosität auf das elektrochemische Kurzzeit- und Langzeitverhalten der NCM-Kathoden (Abschnitt 5.3) bzw. Graphit-Anoden (Abschnitt 5.4) in Halb- bzw. Vollzellenanordnung vorgestellt und mit der Elektroden-Mikrostruktur korreliert. Abschließend erfolgt in Abschnitt 5.5 eine vergleichende Betrachtung zwischen beiden Elektroden. Um die Zuordnung der Ergebnisse zu erleichtern, wurde folgende Symbolik zur Unterscheidung der Elektroden gewählt: Blau → Kathode und Rot → Anode bzw. für die elektrochemische Charakterisierung: Kreis → Halbzellen-Ergebnisse und Raute → Vollzellen-Ergebnisse.

5.1 Mikrostrukturentwicklung von NCM-Kathoden bei Kompaktierung

5.1.1 Schichtdicke, Porosität und Volumenanteile

Die NCM-Kathodenproben (Durchmesser: 10 mm) weisen ein Aktivmassengewicht von 13,16 mg auf. Entsprechend der Aktivmassenzusammensetzung ergibt sich ein Aktivmaterialanteil von 12,09 mg und eine Massenbeladung von 15,4 mg/cm². Mit einer spezifischen Kapazität von 160 Ah/kg für LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ [66] beträgt die flächenspezifische Kapazität der hergestellten Musterproben 2,46 mAh/cm². Die Reindichte der Aktivmassenbeschichtung ist 4,18 g/cm³ entsprechend der Zusammensetzung der Reindichten der Einzelkomponenten (NCM-Aktivmaterial: 4,63 g/cm³; PVDF-Binder: 1,77 g/cm³; Graphit und Leitrüß: 2,23 g/cm³). Die Ausgangs- bzw. Trockenschichtdicke (TSD) im unverdichteten Zustand beträgt 79,8 µm, die zugehörige Rohdichte 2,11 g/cm³. Daraus ergibt sich eine Ausgangsporosität von 49,5 %, berechnet durch die Gleichungen 2.5 bzw. 2.6. Die Volumenanteile der Aktivmasse exklusive Poren (Porosität: 0 %) betragen 83,1 % NCM-Aktivmaterial und entsprechend 16,9 % Binder und Additive.

Zwischen dem unverdichteten Zustand der Elektroden, der im Folgenden mit 0 MPa bezeichnet wird, und der maximalen Verdichtung mit 1000 MPa liegen sechs weitere Zwischenstufen mit Drücken von 100, 200, 300, 400, 500 und 750 MPa vor. Eine Übersicht der sich ändernden Schichtdicke, der zugehörigen prozentualen Schichtdickenänderung, der Porosität der Aktivmassenbeschichtung – volumetrisch ermittelt, mittels Hg-Porosimetrie bzw. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) analysiert – sowie dem NCM-Volumenanteil bezogen auf Aktivmasse inklusive Poren, volumetrisch ermittelt, mittels quantitativer Gefügeanalyse aus REM-Aufnahmen bzw. aus XAS-Analysen berechnet [110, 169], ist in Tabelle 5.1 gegeben und in den Abbildungen 5.1-5.3 grafisch dargestellt.

Tabelle 5.1: Aktivmassenschichtdicke, prozentuale Schichtdickenreduzierung und Porositäten – volumetrisch bestimmt bzw. durch Hg-Porosimetrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ermittelt – sowie NCM-Volumenanteil bezogen auf Aktivmasse inklusive Poren aus quantitativer Gefügeanalyse (QGA) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in Abhängigkeit vom Kompaktierungsdruck

Kompaktierungsdruck [MPa]	Aktivmassenschichtdicke [μm]	Schichtdickenreduzierung [%]	Porosität - volumetrisch [%]	Porosität - Hg-Porosimetrie [%]	Porosität - XAS [%]	NCM-Volumenanteil - vol. [%]	NCM-Volumenanteil - REM [%]	NCM-Volumenanteil - XAS [%]
0	79,8	0	49,5	48,7	48,7	41,6	38,9	42,2
100	61,0	23,6	34,6	35,4	33,1	54,2	49,6	55,1
200	57,2	28,3	30,0	30,7	28,3	58,1	54,5	59,0
300	53,7	32,7	25,4	25,3	23,8	61,9	59,0	62,7
400	51,9	35,0	22,9	-	21,3	63,9	-	64,8
500	51,0	36,1	21,5	-	19,0	65,1	63,0	66,5
750	49,8	37,6	19,6	-	17,9	66,7	65,2	67,4
1000	49,1	38,5	18,4	18,9	16,2	67,7	65,8	68,8

Abbildung 5.1 zeigt die Schichtdicke sowie die prozentuale Schichtdickenreduzierung in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes.

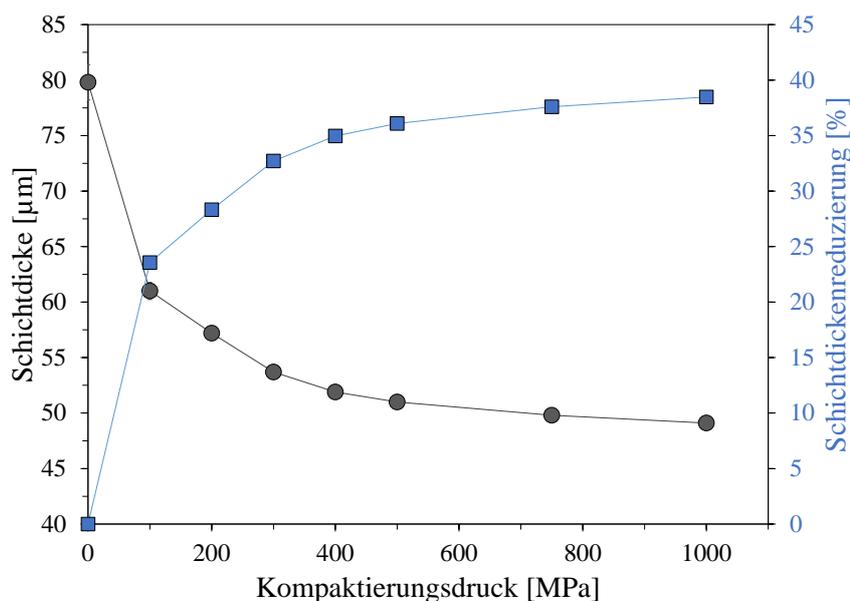


Abbildung 5.1: NCM-Aktivmassenschichtdicke bzw. prozentuale Schichtdickenreduzierung in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes

Mit zunehmender Verdichtung strebt die Aktivmassenschichtdicke asymptotisch zwischen 79,8 und 49,1 μm einem Grenzwert zu. Mit einem Kompaktierungsdruck von 1000 MPa konnte die Schichtdicke um ca. 38,5 % reduziert werden. Bereits bei einer moderaten Kompaktierung von 100 MPa liegt eine Schichtdickenreduzierung von ca. 23,6 % vor. Ab ca. 400 MPa wird die Aktivmassenschichtdicke nur noch geringfügig kompaktiert und die Schichtdickenreduzierung läuft in eine Sättigung.

Die volumetrisch bestimmte Porosität der Aktivmassenbeschichtung sowie die ermittelten Porositäten aus Hg-Porosimetrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie sind in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes in Abbildung 5.2 dargestellt.

Erwartungsgemäß nimmt die Porosität mit steigendem Kompaktierungsdruck ab. Mit moderaten Drücken von 100 bzw. 200 MPa fällt die Porosität von ca. 49,8 % im Ausgangszustand auf ca. 35 bzw. 30 % und zeigt einen asymptotisch abfallenden Verlauf bis ca. 18 % für die höchste Kompaktierungsstufe. Die mittels Hg-Porosimetrie ermittelten Werte weichen mit maximal 2,7 % für 1000 MPa (18,9 vs. 18,4 %) nur geringfügig von den volumetrisch ermittelten Werten ab. Demgegenüber liegen die Porositätswerte aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit bis zu 11,6 % Abweichung (für 500 MPa) stets unterhalb der volumetrisch ermittelten Werte.

Abbildung 5.3 zeigt die unterschiedlich ermittelten Volumenanteile des NCM-Aktivmaterials in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes.

Die Volumenanteile des NCM-Aktivmaterials nehmen mit steigendem Kompaktierungsgrad auf Kosten der abnehmenden Porosität zu. Die volumetrisch ermittelten Werte und die

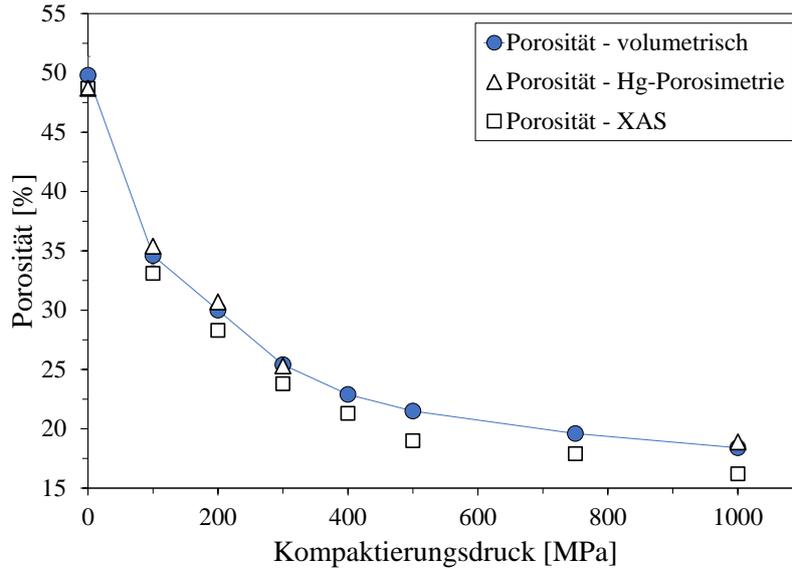


Abbildung 5.2: Porosität der NCM-Aktivmassenschichtdicke – volumetrisch bestimmt bzw. mittels Hg-Porosimetrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ermittelt – in Abhängigkeit des auf-gebrachten Kompaktierungsdruckes

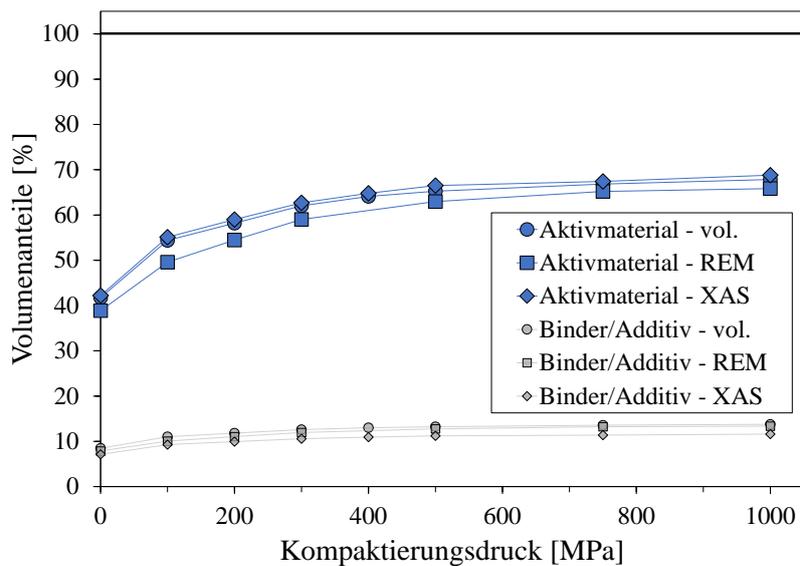


Abbildung 5.3: Volumenanteile des NCM-Aktivmaterials bzw. des Binder/Additiv-Gemisches, volumetrisch ermittelt bzw. quantitative Gefügeanalyse aus REM-Aufnahmen bzw. XAS-Analysen in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes

Volumenanteile aus den XAS-Analysen sind nahezu gleich. Sie liegen zwischen ca. 42 % für den unverdichteten Zustand und ca. 68 % für die höchste Verdichtungsstufe. Die Volumenanteile mittels QGA aus REM-Analysen fallen hingegen für alle betrachteten Kompaktierungen um ca. 4-11 % geringer aus. Demzufolge liegt aus den REM-Analysen eine höhere Porosität gegenüber den volumetrisch ermittelten Werten vor. Die Volumenanteile der

Binder/Additiv-Phase steigen von ca. 7 auf ca. 14 % mit zunehmender Kompaktierung und unterscheiden sich nur geringfügig zwischen den betrachteten Analysemethoden. Für die Aktivmasse (exklusive Poren) ergibt sich ein Volumenanteil des NCM-Aktivmaterials von 83,14 % (Binder/Additiv-Anteil: 16,86 %) entsprechend der Aktivmassenzusammensetzung.

Im Folgenden werden die volumetrisch berechneten Porositätswerte verwendet und vereinfacht auf ganze Zahlen gerundet angegeben (Beispiel: P50% entspricht der Porosität 49,5 %).

5.1.2 Mikrostrukturanalysen

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen (Vergrößerung: 2500x) bzw. weisslichtinterferometrischen Analyse der Oberfläche bei unterschiedlichen Kompaktierungsgraden. Für die Bewertung der Entwicklung der Oberflächenbeschaffenheit speziell bei sehr moderater Kompaktierung wurden zudem Proben mit ca. 40 % Porosität (Flächendruck: 50 MPa) untersucht. Ferner sind REM-Aufnahmen der Oberfläche mit geringerer (1000x) bzw. höherer Vergrößerung (5000x) in den Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang dargestellt.

Das Aktivmaterial ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) ist als sphärische¹ Partikel mit einem d_{50} -Durchmesser von 10,46 μm (d_{10} -Ø: 5,61 μm bzw. d_{90} -Ø: 19,69 μm) nach der Beschichtung weitgehend homogen auf der Oberfläche verteilt und von einem Gemisch aus Binder und Additiven umgeben. Binder- bzw. Additivbestandteile lassen sich aufgrund der geringen Partikelgröße bei den gewählten Vergrößerungen nicht voneinander unterscheiden. Folgende Veränderungen der Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung ergeben sich mit zunehmendem Kompaktierungsdruck aus den REM- bzw. weislichtinterferometrischen Analysen der Oberfläche (vgl. [180]). Exemplarisch sind die einzelnen Aspekte in Abbildung 5.4 markiert:

- I. Oberflächenrauheit infolge einer Kompaktierung: Die unverdichteten Proben weisen eine hohe Oberflächenrauigkeit auf. Bereits bei moderaten Verdichtungen kommt es zu einer deutlichen Einebnung der Oberfläche. Die Analysen mittels Weißlichtinterferometer bestätigen die qualitative Bewertung der REM-Analysen (vgl. Abbildung 5.5 P50% und P40% mit Abbildung 5.4 P50% und P40%). Die gemessene flächenbezogene Rauheit S_a unverdichteter NCM-Kathoden liegt bei 2,6 μm . Bereits bei einem Kompaktierungsdruck von 50 MPa halbiert sich S_a auf 1,25 μm . Für 100; 200; 300; 500 und 750 MPa ergeben sich Oberflächenrauigkeiten von 0,93; 0,68; 0,59; 0,48 und 0,46 μm . Für 1000 MPa liegt S_a bei 0,44 μm .
- II. Mechanische Krafteinwirkung auf die NCM-Aktivmaterialpartikel: Bereits bei moderaten Kompaktierungen von 50 MPa kommt es zur Rissbildung und folglich zum

¹axialen Ausdehnungen im Koordinatensystem: $x \approx y \approx z$

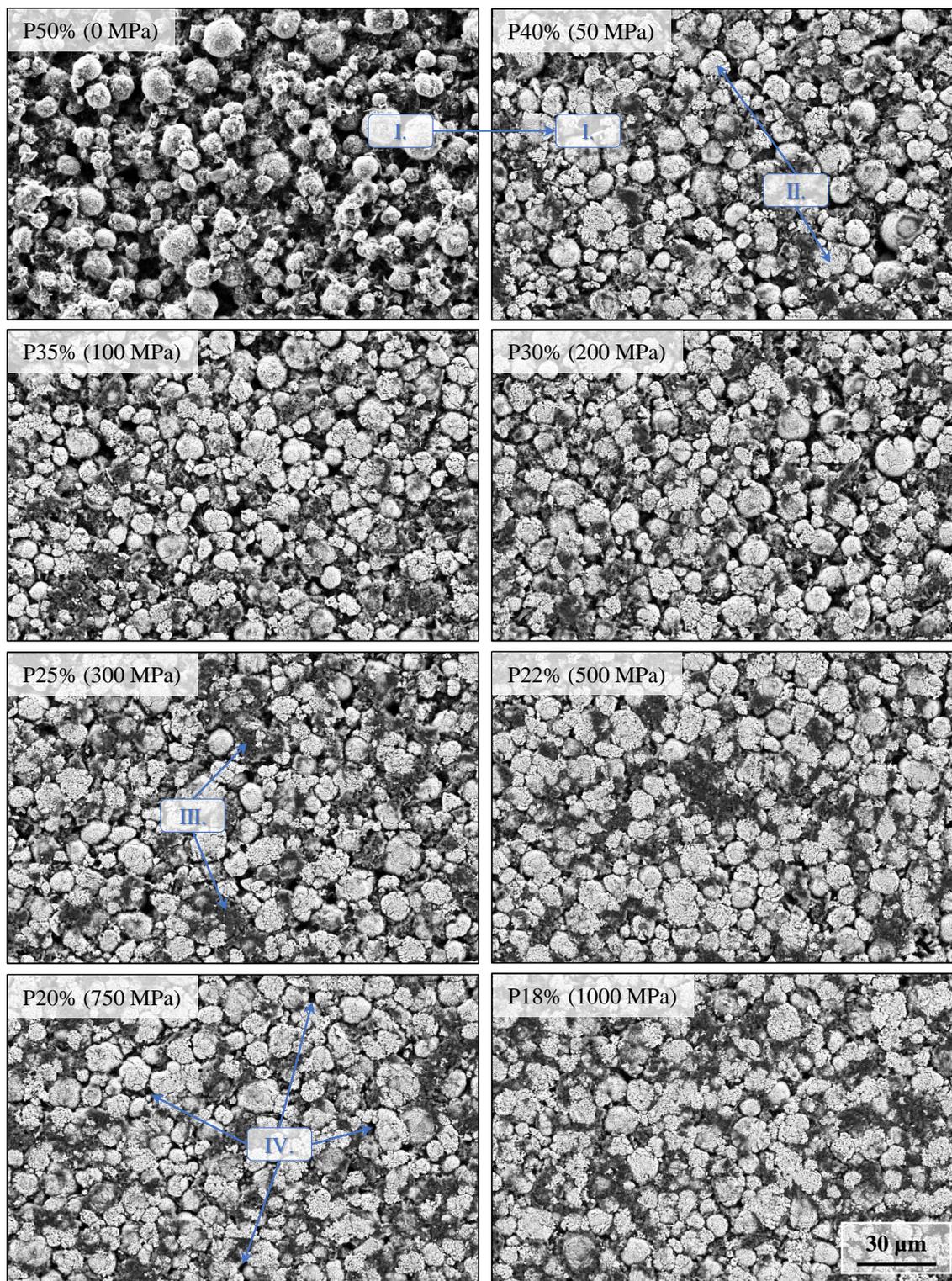


Abbildung 5.4: Oberflächenanalyse von NCM-Kathoden mit Porositäten zwischen 50 % und 18 % Porosität mittels Rasterelektronenmikroskopie (Sekundärelektronen-Detektor) | detaillierte Übersicht: Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang

Bruch oberflächennaher Aktivmaterialpartikel. Mit steigendem Kompaktierungsgrad steigt die Anzahl gebrochener Partikel. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass be-

5. Ergebnisse und Diskussion

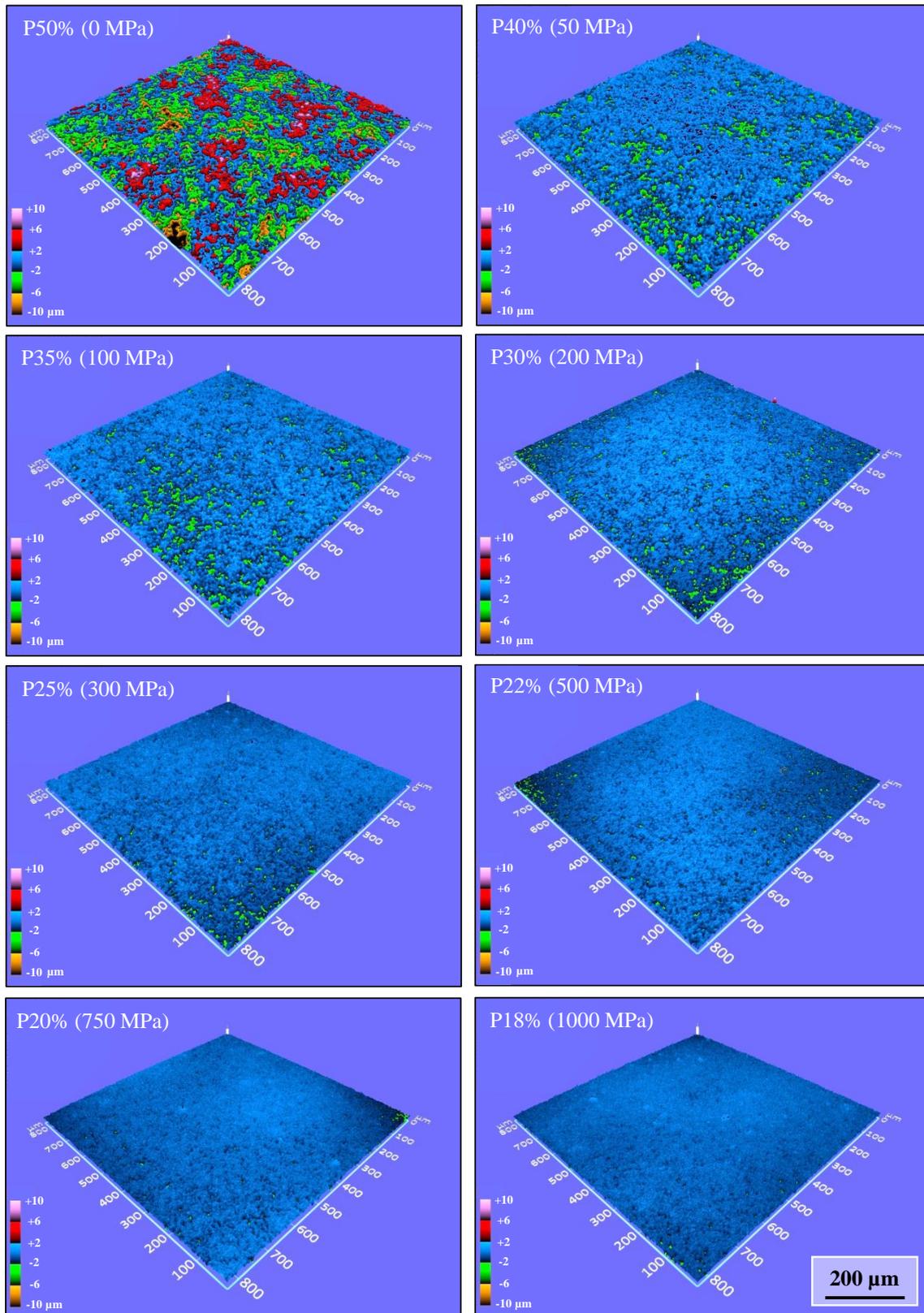


Abbildung 5.5: Oberflächenanalyse von NCM-Kathoden mit Porositäten zwischen 50 % und 18 % Porosität mittels Weißlichtinterferometrie in Falschfarbendarstellung

reits bei der Aktivmassenherstellung infolge des Energieeintrages durch den Dissolver Aktivmaterialpartikel gebrochen sind (vgl. Abschnitt 4.2.1).

- III. Verteilung von Binder/Additiv-Anteilen: Die Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung (vgl. Abbildungen A.1 und A.2 linke Seite) zeigen eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Binder/Additiv-Anteile innerhalb der Aktivmassenbeschichtung. Lokal kann es hingegen mit zunehmendem Kompaktierungsgrad zu einer Konzentration an Binder- bzw. Additivbestandteilen kommen, die teilweise die sphärischen NCM-Aktivmaterialpartikel umschließen können (vgl. Abbildungen A.1 und A.2 rechte Seite).
- IV. Oberflächennahe Poren/Porenöffnungen: Oberflächennahe Vertiefungen können als Porenöffnungen ‚Zugangspunkte‘ zu tieferliegenden Bereichen innerhalb der Aktivmassenbeschichtung fungieren. Mit zunehmender Kompaktierung wird deutlich, dass die Anzahl der Porenöffnungen bei moderaten Kompaktierungen nahezu konstant bleibt und erst beim Übergang von ca. 35-30 % zu ca. 25-22 % Porosität zunehmend kleiner wird. Bei weiter steigenden Kompaktierungsgraden (≤ 22 % Porosität) sind diese Zugangspunkte weiterhin, aber in deutlich geminderter Anzahl, vorhanden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen in Querschnittansicht sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Für die Bewertung der Veränderungen innerhalb der Aktivmassenbeschichtung wurden ebenfalls Proben mit ca. 40 % Porosität (Flächendruck: 50 MPa) untersucht.

Das verwendete Präparationsverfahren zur Darstellung der Aktivmasse in Querschnittansicht (Infiltration mit Einbettmasse, um Ausbrüche zu vermeiden) erlaubt lediglich eine Unterscheidung zwischen Aktivmaterial (NCM) und dem Binder/Leitadditiv-Gemisch inklusive Poren. Die zunehmende Verdichtung ist deutlich an der abnehmenden Schichtdicke zu erkennen. Weitere Aspekte infolge der Kompaktierung sind (vgl. Abbildung 5.6):

- I. Es liegen bereits gebrochene Aktivmaterialpartikel im unverdichteten Zustand vor. Diese Partikelbrüche sind somit auf den Herstellungsprozess der Aktivmassenbeschichtung zurückzuführen.
- II. Infolge der Kompaktierung rücken die Aktivmaterialpartikel zunehmend zusammen. Es kommt vermehrt zum direkten Kontakt zwischen den Partikeln innerhalb der Aktivmasse, aber auch zwischen Partikel und Stromableiter.
- III. Die durch den Kompaktierungsprozess induzierten Kräfte werden über die Kontaktpunkte der Partikel übertragen. Risse und folglich Partikelbrüche treten bereits bei moderaten Kompaktierungsdrücken auf, hingegen vorwiegend bei kleinen und mittleren Partikeldurchmessern (bis ca. 8 μm). Mit zunehmender Kompaktierung steigt auch

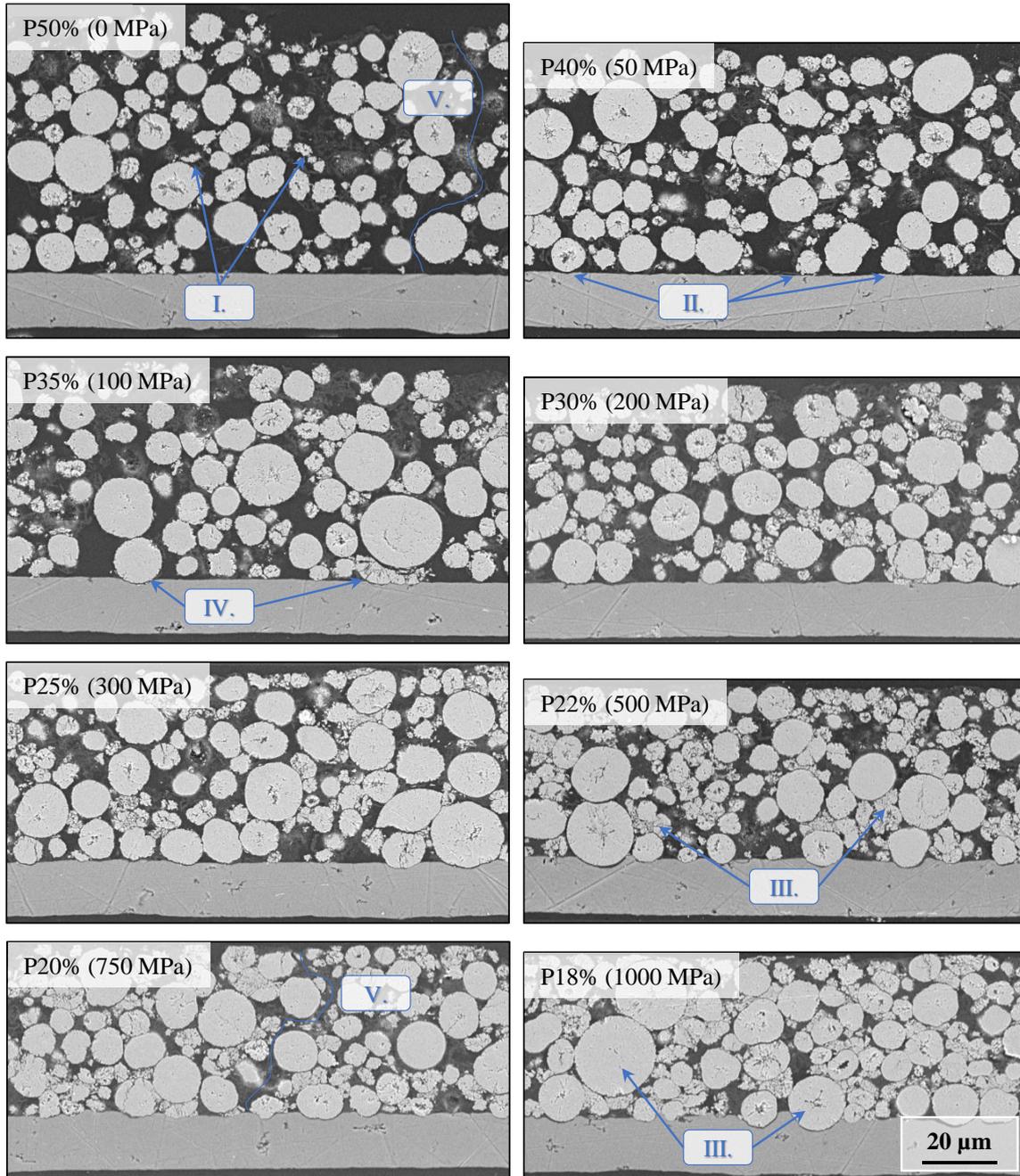


Abbildung 5.6: Querschnittanalyse von NCM-Kathoden mit Porositäten zwischen 50 % und 18 % Porosität mittels Rasterelektronenmikroskopie (Sekundärelektronen-Detektor) – Präparationsverfahren: vgl. Abschnitt 4.3 | vollständige bzw. detaillierte Übersicht: Abbildung A.3 im Anhang

zunehmend die Anzahl größerer gebrochener Partikel. Sehr große Partikel (Durchmesser $> 15 \mu\text{m}$) bleiben auch bei Flächendrücken von 1000 MPa intakt. Es ist davon auszugehen, dass der Binder/Additiv-Anteil durch eine plastische Verformung und Umordnung² auf die äußere Krafteinwirkung während der Kompaktierung reagiert.

²Der Begriff ‚Umordnung‘ bezieht sich auf eine Veränderung der Relativpositionen/-abstände von Aktivmassebestandteilen zueinander infolge der Kompaktierung.

- IV. Außerdem wird deutlich, dass sich ab ca. 100 MPa (ca. 30 % Porosität) zunehmend die Aktivmaterialpartikel in den Al-Stromableiter eindrücken.
- V. Potenzielle Porenpfade von der Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung bis zu Bereichen nahe dem Stromableiter nehmen mit zunehmendem Kompaktierungsgrad ab.

Mikroskopische Querschnittanalysen an eingebetteten Proben besitzen begrenzte Aussagekraft, da sie auf zwei Dimensionen reduziert sind und zudem keine Differenzierung von Material und Porosität aufgrund der infiltrierten Porenräume ermöglichen. Um zudem die Verteilung der Poren sowie das Porennetzwerk bei unterschiedlichen Kompaktierungsstufen besser beurteilen zu können, wurden vergleichende FIB/REM-, Hg-Porosimetrie- und röntgenabsorptionsspektroskopische Analysen an unverdichteten und verdichteten Kathodenproben durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt einen FIB-Schnitt einer unverdichteten Kathode (ca. 50 % Porosität) bis in eine Tiefe von ca. 15 μm . Äquivalent hierzu ist in Abbildung 5.8 ein FIB-Schnitt einer hochverdichteten Kathode (ca. 18 % Porosität) dargestellt.

FIB/REM-Aufnahmen erlauben eine Unterscheidung zwischen dem NCM-Aktivmaterial, dem Binder/Additiv-Gemisch sowie den Poren³. Deutlich ist bei der unverdichteten Probe ein offenes, weit verzweigtes Porennetzwerk zu erkennen (vgl. Abbildung 5.7 a), das sich von der Oberfläche beginnend in tiefere Bereiche fortsetzt. Es liegen zwei Porenklassen vor. Entsprechende Bereiche sind in den Abbildungen 5.7 bzw. 5.8 exemplarisch gekennzeichnet:

- I. Zwischen den Aktivmaterialpartikel liegen große Porenräume bzw. -gänge im einstelligen μm -Bereich vor.
- II. Ferner zeigt das Binder/Additiv-Gemisch eine eigene innen liegende Porosität, deren Porendurchmesser größtenteils $< 1 \mu\text{m}$ betragen.

Hochverdichtete Kathoden zeigen demgegenüber die bereits beobachteten Partikelbrüche infolge der Kompaktierung (vgl. Abbildung 5.8 b). Zudem ist unverkennbar, wie die NCM-Partikel nahezu vollständig von dem verdichteten Binder/Additiv-Gemisch umschlossen sind (vgl. Abbildung 5.8 c). Ferner wird das ursprünglich offenporige Netzwerk zwischen den Aktivmaterialpartikeln (Porenklasse I.) aber auch innerhalb der Binder/Additiv-Anteile (Porenklasse II.) deutlich reduziert bzw. es wird zu mehr oder minder abgeschlossenen Poren verdichtet. Die Porosität innerhalb der Bindemittel/Additiv-Anteile verschwindet nahezu vollständig. Lokal liegen zwar weiterhin Porenräume vor, deren Zugänge größtenteils infolge der Kompaktierung vor allem durch die plastische Verformung des Binder/Additiv-Gemisch verschlossen sind. Darüber hinaus scheinen die dargestellten Bereich nahe der Oberfläche mehr oder weniger abgedichtet zu sein (vgl. [181]).

³Es ist anzumerken, dass die größeren NCM-Partikel herstellungsbedingt eine geschlossene (innere) Porosität aufweisen (vgl. Abbildung 5.7 b), die allerdings durch die Kompaktierung nicht signifikant beeinflusst wird.

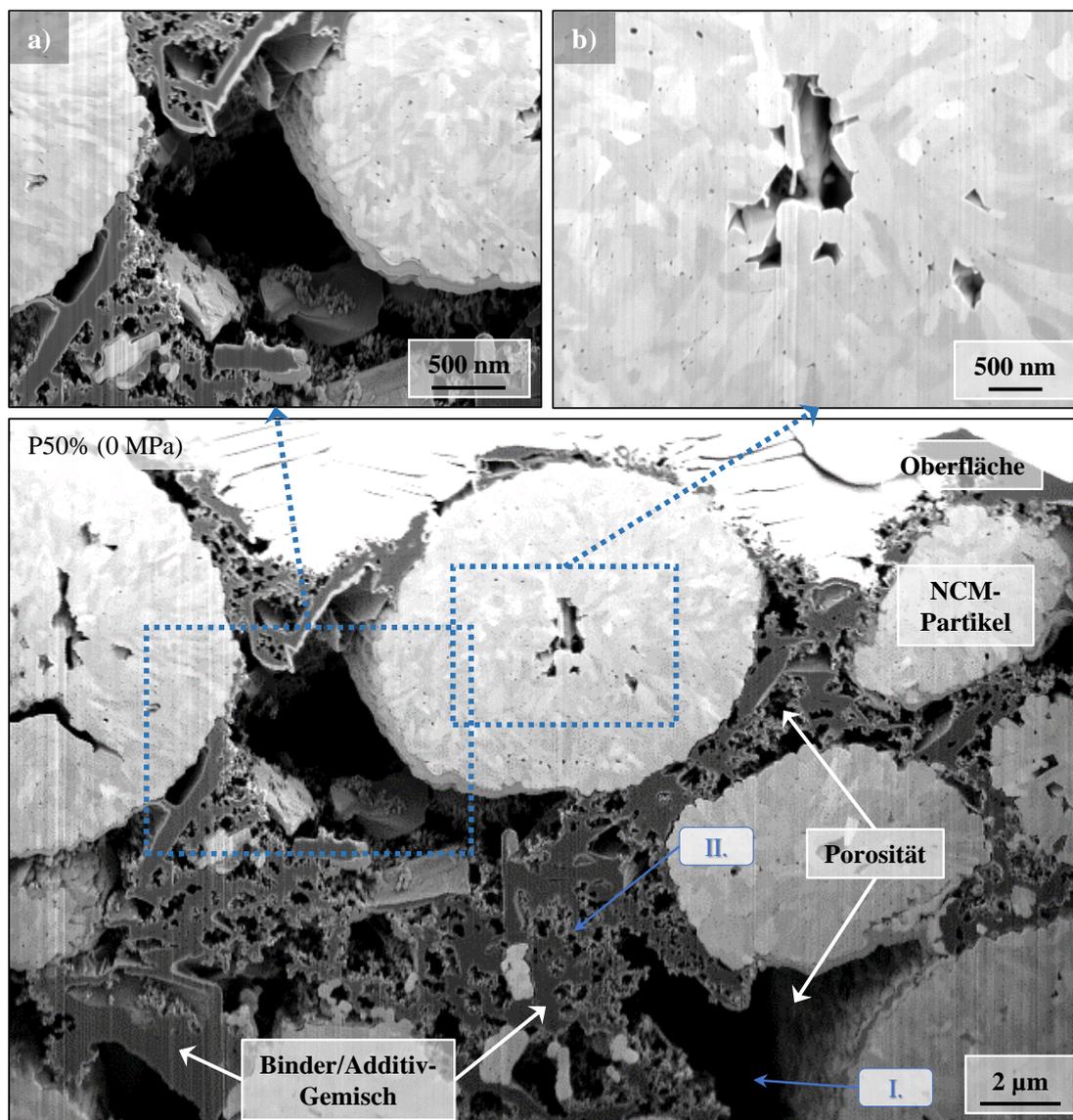


Abbildung 5.7: Querschnittanalyse einer NCM-Kathode mit einer Porosität von 50 % mittels Focus-Ion-Beam (FIB)-Rasterelektronenmikroskopie | Detailansicht a) oberflächennaher NCM-Aktivmaterialpartikel mit offenporigen Zugängen zu tieferliegenden Bereichen; b) herstellungsbedingte Porosität innerhalb eines NCM-Partikels

Zur Darstellung der Entwicklung des Porennetzwerkes dienen Hg-Pososimetrie-Analysen. Die untersuchten Proben weisen Porositäten von 50, 35, 30, 25 und 18 % auf. Abbildung 5.9 zeigt das kumulierte Porenvolumen sowie das relative Porenvolumen unterschiedlich kompakterter NCM-Kathoden.

Das kumulierte Porenvolumen nimmt mit zunehmender Verdichtung von $225 \text{ mm}^3/\text{g}$ im unkomprimierten Zustand, auf ca. $130 \text{ mm}^3/\text{g}$ für 35 % Porosität, auf ca. $105 \text{ mm}^3/\text{g}$ für 30 % Porosität, auf $85 \text{ mm}^3/\text{g}$ für 25 % Porosität und auf $50 \text{ mm}^3/\text{g}$ für die maximal verdichteten Kathoden (Porosität 18 %) ab (vgl. Abbildung 5.9 a). Zwei deutliche Abnahmen an Porenvolumen sind hervorzuheben: Einerseits fällt das Porenvolumen mit einer moderaten Verdich-

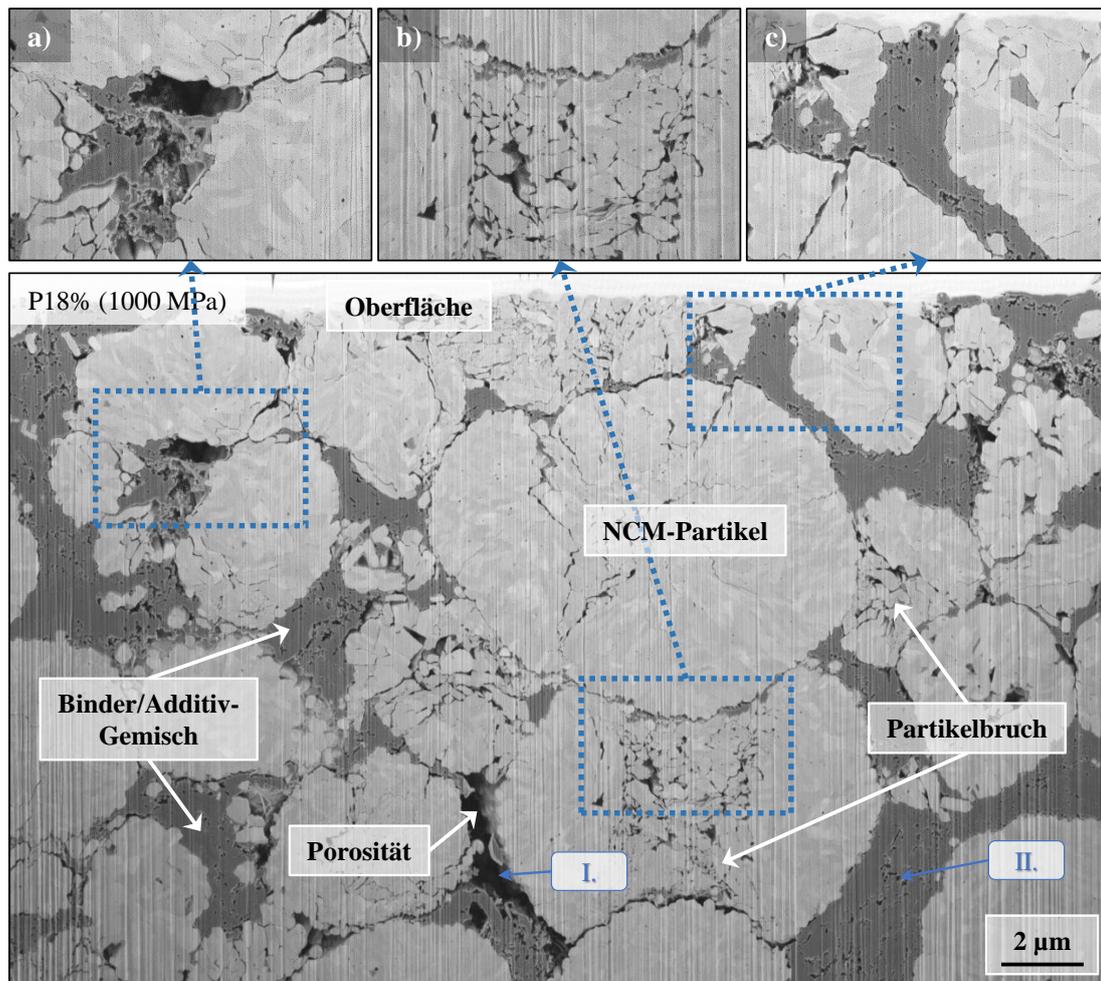


Abbildung 5.8: Querschnittanalyse einer NCM-Kathode mit einer Porosität von 18 % mittels Focus-Ion-Beam (FIB)-Rasterelektronenmikroskopie | Detailansicht a) innen liegende und abgeschlossene Pore; b) Partikelbruch infolge mechanischer Krafteinwirkung während des Kompaktierens; c) oberflächennaher und mit Binder bzw. Additiven umschlossener NCM-Partikel

tion von 50 auf 35 % Porosität auf ca. 60 % des Ausgangswertes. Auf der anderen Seite zeigt sich beim Übergang von 25 % zu 18 % Porosität ein deutlicher Rückgang des kumulierten Porenvolumens von ca. 80 auf ca. 50 mm³/g und demzufolge ein weiterer Rückgang um ca. 37 %, während bei einer Kompaktierung von 35 auf 30 % und von 30 auf 25 % Porosität ein Rückgang um jeweils lediglich ca. 19 % vorliegt. Die unverdichteten Proben weisen zudem Poren mit Durchmessern zwischen 10 und 20 µm auf, deren Anteil vom Gesamtvolumen ca. 25 % beträgt und die bei den kompaktierten NCM-Kathoden nicht vorliegen.

Die Darstellung des relativen Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers zeigt eine Häufung bestimmter Porendurchmesser in Form eines Peaks im Diagramm (vgl. Abbildung 5.9 b). Diese Porendurchmesser nehmen mit zunehmender Verdichtung von ca. 2,2 µm (unverdichteter Zustand) auf ca. 1,9 µm (35 % Porosität), auf ca. 1,2 µm (30 % Porosität), auf ca. 0,9 µm (25 % Porosität) und ca. 0,1 µm für Proben mit 18 % Porosität ab. Der An-

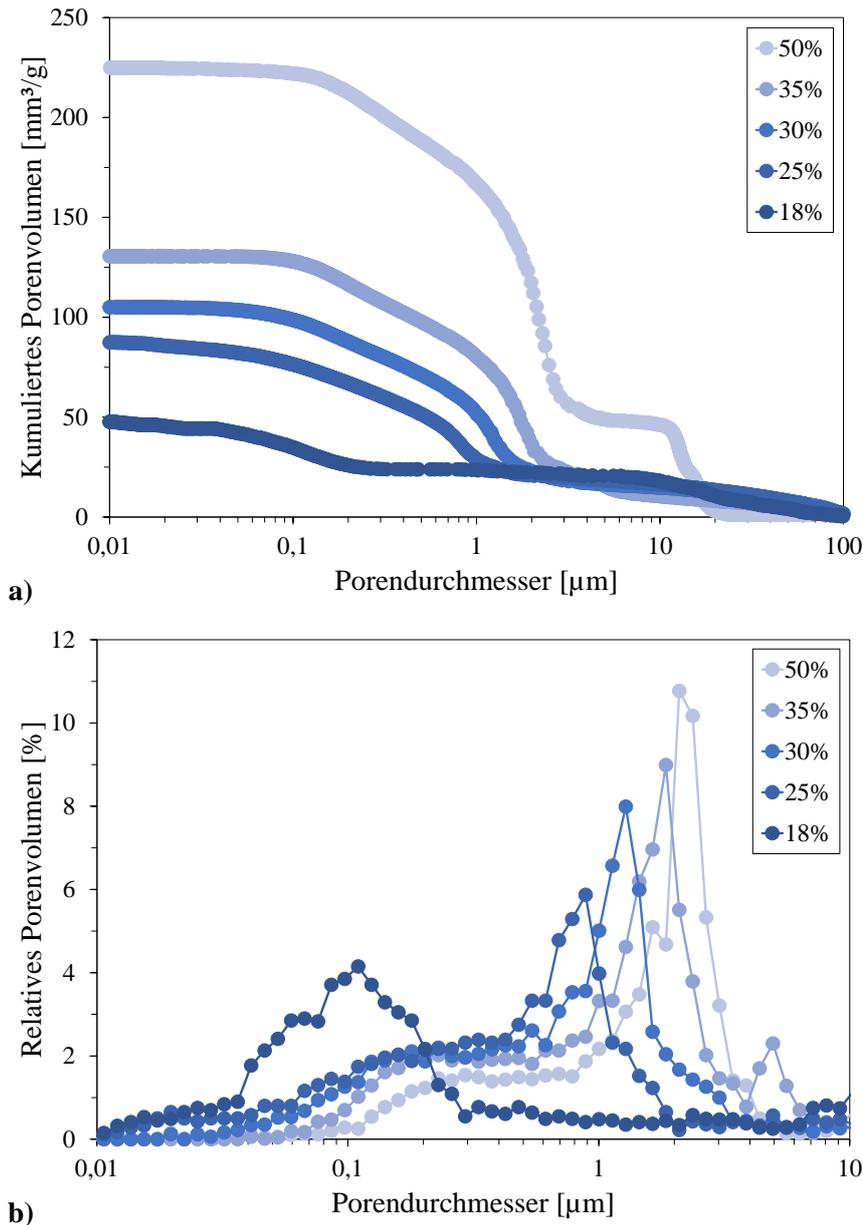


Abbildung 5.9: Hg-Pososimetrie an unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden | a) Kumuliertes Porenvolumen bzw. b) relatives Porenvolumen

teil dieser Porenhäufungen nimmt mit steigender Kompaktierung ab. Für die unverdichtete Probe schließt sich nach der Porenhäufung ein konstanter Anteil von Porendurchmessern von ca. 800-200 nm als Plateau an. Der Anteil von Poren mit Durchmessern < 100 nm ist für unverdichtete Proben marginal. Durch Kompaktierung verschiebt sich dieses Plateau zu kleineren Porendurchmessern und liegt bspw. für Proben mit 25 % Porosität zwischen ca. 500-100 nm. Zudem steigt der Porenanteil mit diesen Durchmessern mit zunehmender Verdichtung. Ferner nimmt auch der Anteil an Porendurchmessern < 100 nm zu. Einen deutlichen Unterschied zeigen die maximal verdichteten Proben mit 18 % Porosität. Das Maximum der Porenhäufung liegt bei ca. 100 nm und ist damit deutlich kleiner im Vergleich

zu den Proben mit 25 %. Der Hauptanteil der detektierten Poren besitzt einen Durchmesser zwischen ca. 200-20 nm. Die Tortuosität τ , berechnet anhand der ermittelten Porosität nach [28], steigt mit zunehmender Kompaktierung von 1,679 aus dem unverdichteten Zustand auf 1,830 (Porosität: 35 %); 1,884 (30 %); 1,945 (25 %) bzw. 2,017 für Proben mit 18 % Porosität. Demgegenüber nimmt der Bruggeman-Exponent von 0,75 (50 %) auf 0,58 (35 %); 0,53 (30 %); 0,48 (25 %) bzw. 0,43 für Proben mit einer Porosität von 18 % ab.

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wurde die 3D-Mikrostruktur der NCM-Aktivmassenbeschichtung für unterschiedliche Kompaktierungsgrade erfasst. In Abbildung 5.10 sind die Graustufen-Abbildungen sowie die jeweiligen phasen- bzw. partikelsegmentierten Darstellungen von NCM-Kathoden-Proben, kompaktiert mit 0, 100, 400, 750 und 1000 MPa, abgebildet.

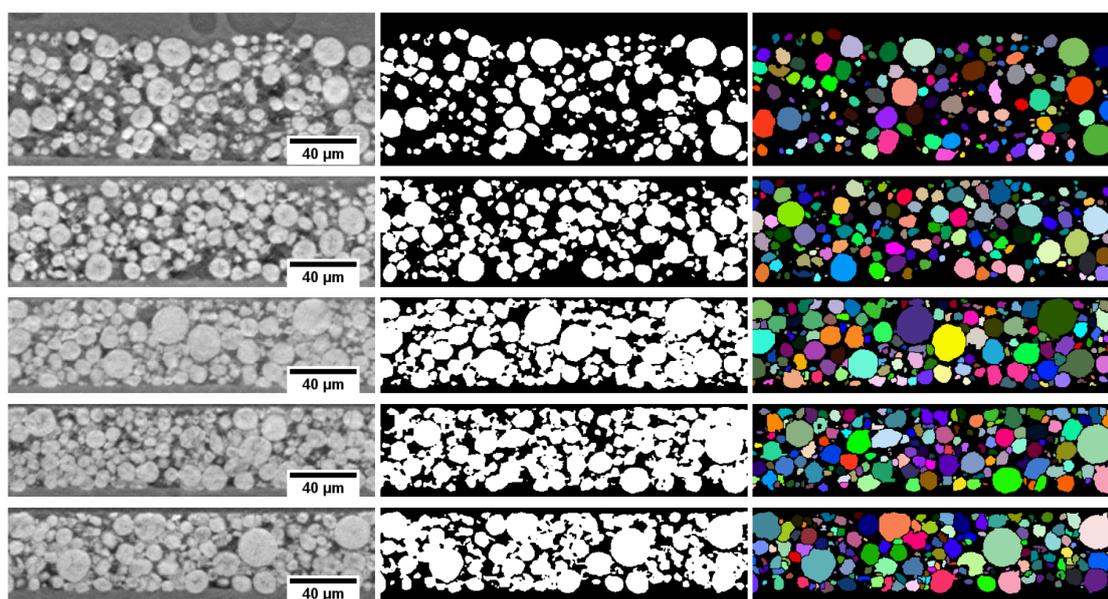


Abbildung 5.10: Darstellung der NCM-Kathoden-Mikrostruktur aus den röntgenabsorptionsspektroskopischen Analysen (Synchrotron-Tomographie) kompaktiert mit 0, 100, 400, 750 und 1000 MPa (von oben nach unten) | linke Spalte: Original 16-Bit-Graustufen-Darstellung; mittlere Spalte: phasensegmentierte Darstellung (NCM-Aktivmaterial (weiß) vs. Binder/Additiv/Poren-Anteil (schwarz)); rechte Spalte: partikelsegmentierte Darstellung (NCM-Aktivmaterialpartikel, farblich gekennzeichnet entsprechend der Partikeldurchmesser); aus [110]

Aus den unterschiedlich kompaktierten Proben konnten aus einem verhältnismäßig großen Volumen von $220 \times 220 \times 80\text{-}50^4 \text{ mm}^3$ 3D-Informationen gewonnen werden. Die Schichtdicke wurde mit $72,4 \mu\text{m}$ für den unverdichteten Zustand bzw. $59,9$ (35 %); $55,6$ (30 %); $52,1$ (25 %); $49,7$ (22 %); $49,2$ (20 %) bzw. $47,3 \mu\text{m}$ für Proben mit 18 % Porosität ermittelt. Damit lagen die Schichtdicken stets ca. 4-10 % unterhalb der in Tabelle 5.1 aufgeführten Werte. Die mittels XAS ermittelten Porositäten und Volumenanteile des NCM-Aktivmaterials bzw. der Binder/Additiv-Phase sind bereits in den Abbildungen 5.2 und 5.3 hinterlegt.

⁴Schichtdickenreduzierung infolge der Kompaktierung

5.1.3 Elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand der NCM-Kathoden im unbenetzten Zustand ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

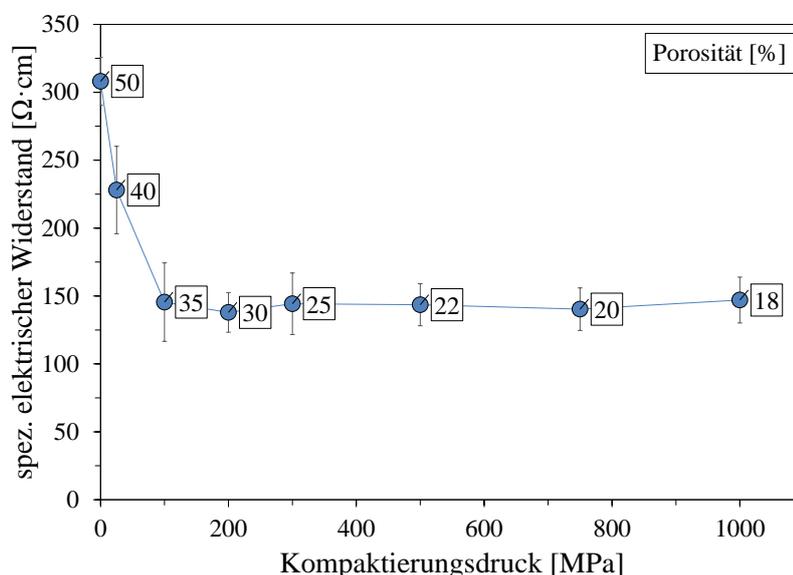


Abbildung 5.11: Spezifischer elektrischer Widerstand von NCM-Kathoden im unbenetzten Zustand für Kompaktierungsgrade zwischen 0 MPa und 1000 MPa

Mit einsetzender Kompaktierung halbiert sich der spezifische elektrische Widerstand bis 100 MPa Verdichtung von ca. 305 auf ca. 145 $\Omega \cdot \text{cm}$. Anschließend bleibt der elektrische Widerstand bzw. die elektrische Leitfähigkeit unabhängig des weiter steigenden Kompaktierungsgrades konstant.

5.1.4 Diskussion

Schichtdicke und Porosität unterschiedlich kompaktierter NCM-Kathoden korrelieren entsprechend der in Gleichung 3.4 aufgeführten Beziehung. Es liegt eine asymptotische Abnahme der Schichtdicke bzw. Porosität (bei konstanter Massenbelegung) mit steigendem Kompaktierungsgrad vor. Meyer et al. [145] beschreiben ebenfalls eine asymptotische Abnahme mit steigendem Druck, wenngleich die Zusammensetzung ihrer betrachteten Aktivmasse (NCM: 86 gew%, Binder: 6 gew%; Additive: 8 gew%) von den in dieser Arbeit verwendeten Musterproben abweicht. Die volumetrisch ermittelten Porositäten und die Werte, die sowohl mittels Hg-Porosimetrie als auch durch XAS ermittelt wurden, bestätigen die beschriebene Porositätsentwicklung durch steigende Kompaktierungsgrade (vgl. Abbildung 5.2). Während die Werte der Hg-Porositätsanalyse mit den volumetrisch bestimmten Werten nahezu identisch sind, liegen die XAS-Werte stets unterhalb der Vergleichsmessungen. Sie weisen aber qualitativ den gleichen Verlauf auf. Die unterschiedlichen Messverfahren waren

zudem Grundlage der Bestimmung der Volumenanteile. Auf Kosten der Porosität der Aktivmasse steigen die Volumenanteile des NCM-Aktivmaterials sowie der Binder/Additiv-Phase in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades. Die Volumenanteile der XAS-Messungen liegen hierbei ebenfalls unterhalb der volumetrisch ermittelten und Hg-Porosimetrie-Werte. Die Diskrepanz wird auf einem systematischen Fehler bei der grauwertbasierten Separation der Aktivmaterialphase von den restlichen Bestandteilen der Aktivmasse zurückgeführt. Aus den Analysen ergeben sich zusammengefasst folgende mikrostrukturelle Veränderungen mit zunehmendem Kompaktierungsgrad der NCM-Kathoden:

- Einebnung der Aktivmassenoberfläche,
- Erhöhung der Kontaktpunkte zwischen den Aktivmaterialpartikeln bzw. zwischen Aktivmaterial und Stromableiter,
- Partikelbruch der NCM-Aktivmaterialpartikel,
- Umordnung der Binder/Additiv-Phase innerhalb der Aktivmasse und
- Verjüngung bzw. Verschluss oberflächennaher Porenöffnungen.

Eine Einebnung der Oberfläche bei moderaten Verdichtungen beschreiben ebenfalls Choi et al. [36] und Gnanaraj et al. [70]. Durch den Kompaktierprozess rücken zudem die Aktivmaterialpartikel zunehmend zusammen und es kommt vermehrt zu einem direkten Kontakt. Dies zeigen die Aufnahmen in Querschnittansicht (vgl. Abbildung 5.6) und die XAS-Analysen (vgl. Abbildung 5.10). Zudem kann aus den FIB-REM-Analysen abgeleitet werden, dass die elektrisch leitfähigen Anteile in der Binder/Additiv-Phase durch Kompaktierung ebenfalls zusätzliche Kontakte und dadurch leitfähige Pfade ausbilden (vgl. Abbildung 5.7). Für moderate Kompaktierungen, die die Porosität der NCM-Kathoden von 50 auf 30 % verringert, konnte nachgewiesen werden, dass die elektrische Leitfähigkeit offenbar durch eine verbesserte Anbindung elektrisch leitfähiger Bestandteile der Aktivmasse erhöht wird (spez. elektrischer Widerstand: vgl. Abbildung 5.11; Mikrostruktur: vgl. Abbildungen 5.6 bzw. 5.7 und 5.8). Für höhere Kompaktierungsgrade stagniert hingegen die elektrische Leitfähigkeit. Eine zusätzliche Optimierung der elektrischen Anbindung zum Stromableiter besteht in der Tatsache, dass Aktivmaterialpartikel die passivierte Oberfläche des Aluminium-Stromableiters infolge der Kompaktierung durchstoßen. Gnanaraj et al. [70] sowie Peterson et al. [165, 166] beschreiben ebenfalls einen Zusammenhang zwischen einer geänderten Anbindung elektrischer Leitpfade durch Kompaktierung und der damit einhergehenden Reduzierung des elektrischen Widerstandes innerhalb der Aktivmassenbeschichtung. Der Anteil an Leitadditiven innerhalb der Aktivmasse der hier verwendeten Musterproben liegt hingegen mit 4 gew% deutlich unter den Referenzen. Durch die Arbeiten von Bockholt et al.

[20, 21] (Anteil Leitadditive: 2-6 gew%) sowie Indrikova et al. [89] (Anteil Leitadditive: 4-6,7 gew%) konnte aber gezeigt werden, dass sich der Gesamtanteil an leitfähigen Additiven direkt auf die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmasse auswirkt. Daher ist ein Mindestanteil an leitfähigen Additiven innerhalb der Aktivmassen-Zusammensetzung unerlässlich. Die beschriebenen Effekte führen in Kombination zu einem geringeren elektrischen Widerstand sowohl innerhalb der Aktivmassenbeschichtung als auch zwischen Aktivmassenbeschichtung und metallischem Stromableiter. Neben einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit ist davon auszugehen, dass aufgrund der plastischen Verformung der Binder/Additiv-Anteile auch eine bessere mechanische Anbindung der NCM-Partikel untereinander sowie zum Stromableiter vorliegt. Chu et al. [39] und Lim et al. [123] leiten hieraus u.a. auch eine bessere Haftung der Aktivmassenbeschichtung ab.

Infolge der Krafteinleitung durch den Kompaktierprozess brechen Aktivmaterialpartikel. Kang et al. [98] beschreiben ebenfalls Partikelbrüche, die sowohl auf den Prozess zur Herstellung der Aktivmasse als auch auf den Kompaktierungsprozess zurückgeführt werden. Dadurch entstehen neue Oberflächen, die in Kontakt mit dem Elektrolyt treten können. Parallel zeigen hingegen die REM-Aufnahmen, dass als weitere Folge des Kompaktierungsvorganges die Binder/Additiv-Phase zunehmend Aktivmaterialoberflächen bedeckt bzw. Partikel umschlossen werden. Letztlich kann der Verlust an zugänglichen Partikeloberflächen durch Kontakt mit der Binder/Additiv-Phase nicht durch die Generierung neuer Oberflächen durch Partikelbruch kompensiert werden. Ein Umschließen von Aktivmaterialpartikeln mit Binder/Additiv-Bestandteilen beschreiben ebenfalls Zheng et al. [247, 249]. Es kann sogar zur Ausbildung von lokalen, oberflächennahen Binder/Additiv-Bereichen kommen, die eine Ausdehnung von einigen 10 µm aufweisen (vgl. Abbildung 5.4, P22%). Die oberflächennahen REM-Analysen bei Zheng et al. [249] zeigen, dass es bei hohen Verdichtungsgraden sogar zu einem nahezu vollumfänglichen Umschließen der Aktivmaterialpartikel durch Binder bzw. Additive kommt. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Anteile von Binder und Additiven (15 gew% in [249] vs. 8 gew% in dieser Arbeit) konnten Zheng et al. zudem sehr kleine Porositäten von < 10% erreichen. Dies ist dadurch möglich, dass die vorab porösen Räume zwischen den sphärischen Aktivmaterial-Partikel während der Kompaktierung durch den hohen Binder/Additiv-Anteil gefüllt werden können. Die bis dato beschriebenen mikrostrukturellen Veränderungen der NCM-Aktivmassenbeschichtung sind im Hinblick auf das Verhalten der Aktivmassenbestandteile bei Kompaktierung mit den Erkenntnissen der zitierten Kollegen vergleichbar, wenngleich die Aktivmassenzusammensetzungen voneinander abweichen; Choi et al.: 90 gew%; Chu et al.: 91 gew%; Lim et al.: 94 gew%; Zheng et al.: 81,6-96,4 gew% Aktivmaterialanteil.

Die NCM-Aktivmasse weist im unverdichteten Ausgangszustand oberflächennahe Porenöffnungen auf. Diese Porenöffnungen sind als ‚Zugangspunkte‘ für eine vollständige Be-

netzung der Aktivmasse mit Elektrolyt unabdingbar und ermöglichen den Lithium-Ionen-Transport aus tiefer liegenden bzw. in tiefer liegende Bereiche der Aktivmassenbeschichtung [232]. Ferner zeigen die FIB/REM-Analysen ein offenes, weitverzweigtes Porennetzwerk. Vor allem durch die Umordnung der Binder/Additiv-Phase infolge einer zunehmenden Kompaktierung verringern sich die oberflächennahen Porendurchmesser bzw. kommt es lokal zum Verschluss offener Poren bzw. Porengänge. Ein deutlicher Rückgang in der Anzahl oberflächennaher Porenöffnungen besteht zwischen den unverdichteten (Porosität: 50 %) und den maximal verdichteten NCM-Kathoden mit einer Porosität von 18 %. Die QGA-Auswertungen der REM-Oberflächenaufnahmen für die betrachteten Kompaktierungsgrade sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

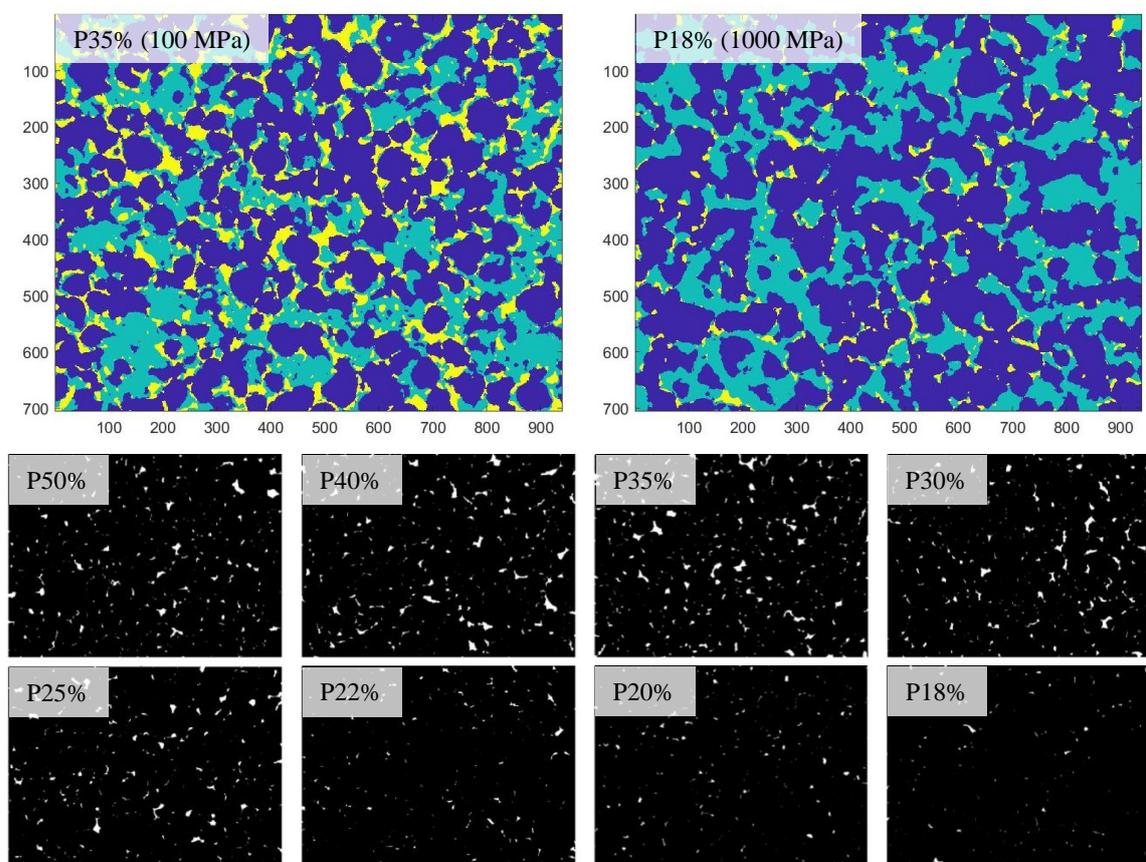


Abbildung 5.12: Quantitative Gefügeanalyse aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 5.4: Segmentierung nach Aktivmaterial (dunkelblau), Binder/Additiv-Anteile (hellblau) und oberflächennahen Porenöffnungen (gelb) am Beispiel der NCM-Kathoden mit 35 bzw. 18 % Porosität (oben) bzw. Darstellung oberflächennaher Porenöffnungen der betrachteten Kathodenporositäten (unten)

Prozentualer Anteil und Anzahl der oberflächennahen Zugangspunkte sind über den gesamten Kompaktierungsbereich grundsätzlich rückläufig. Eine quantitative Bewertung des prozentualen Anteils sowie der Anzahl oberflächennaher Zugangspunkte ist in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades für NCM-Kathoden in Abbildung 5.13 dargestellt.

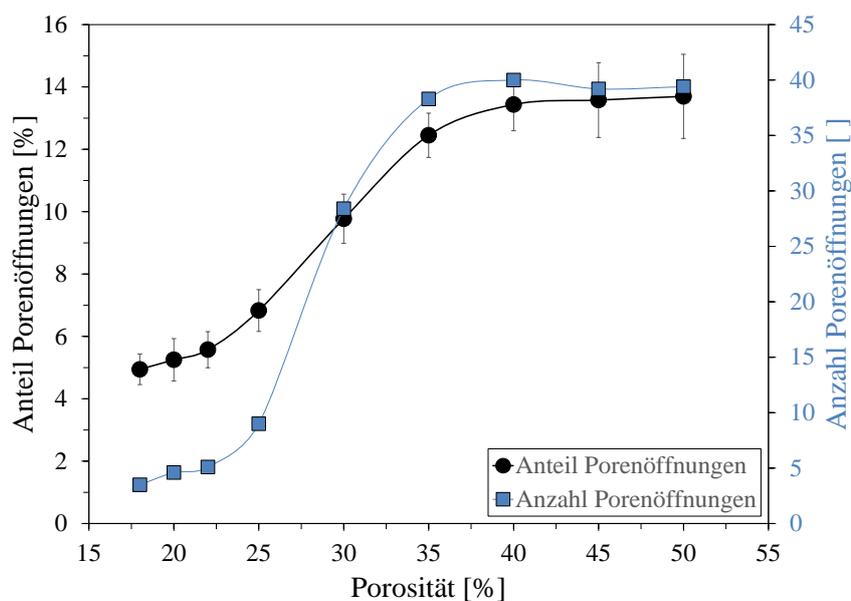


Abbildung 5.13: Prozentualer Anteil sowie Anzahl der oberflächennahen Porenöffnungen für NCM-Kathoden mit einer Porosität von 50 bis 18 %; ermittelt aus den segmentierten Darstellungen aus Abbildung 5.12

Hieraus wird deutlich, dass die Reduzierung des prozentualen Anteils bzw. der Anzahl dieser Zugangspunkte vor allem bei Porositäten zwischen 35 und 22 % vorliegt. Sie reduziert sich von ca. 12-14 % bzw. ca. 40 Porenöffnungen auf ca. 5-6 % bzw. kleiner fünf Porenöffnungen für den gewählten Bildausschnitt. Für unverdichtete/moderat verdichtete bzw. hochverdichtete NCM-Kathoden ist diese Veränderung lediglich gering ausgeprägt. Es ist davon auszugehen, dass dieser Übergangsbereich vom Binder/Additiv-Anteil der Aktivmasse abhängig ist. Des Weiteren tragen Bruchstücke von NCM-Partikeln, die aufgrund der hohen Drucklasten entstehen, zusätzlich zur Verdichtung bei, indem sie Partikelzwischenräume auffüllen. Aus Abbildung 5.4 wird deutlich, dass die Bruchstücke der NCM-Aktivmaterialpartikel ebenfalls zu einer Minimierung der oberflächennahen Zugangspunkte beitragen. Tiefer liegende Porenbereiche können demzufolge nur noch unzureichend durch den Elektrolyten benetzt werden, wie es ebenfalls bei Lee und Jeon beschrieben wird [116]. Die FIB/REM-Analysen einer Probe mit 18 % Porosität in Abbildung 5.8 zeigt unverkennbar, wie die NCM-Partikel nahezu vollständig von dem verdichteten Binder/Additiv-Gemisch umschlossen sind. Ferner wurde das ursprünglich openporige Netzwerk zwischen den Aktivmaterialpartikeln aber auch innerhalb der Binder/Additiv-Anteile nahezu komplett geschlossen oder zu mehr oder minder abgeschlossenen Poren verdichtet, wie in ähnlicher Weise bei Chen et al. [32] beschrieben. Die offene Porosität innerhalb der Bindemittel/Additiv-Anteile verschwindet nahezu vollständig. Der prozentuale Anteil der Binder/Additiv-Phase hat demzufolge einen entscheidenden Einfluss auf die sich ergebende Mikrostruktur bei Kompaktierung. Hierbei wird unter anderem direkt die für Austauschreaktionen zugängliche spezifische Oberfläche der Aktivmaterialpartikel beeinflusst.

Aus den Hg-Porosimetrieanalysen konnten Poren mit Durchmessern zwischen 10-20 μm detektiert werden. Anhand der REM-Oberflächenanalysen wird dieser Porositätsanteil oberflächennahen Vertiefungen zugeschrieben, die nach moderater Kompaktierung aufgrund der Einebnung der Oberfläche nicht mehr vorliegen und somit nicht zum Porennetzwerk innerhalb der Aktivmassenbeschichtung zählen. Ferner ergeben die Analysen Porenhäufungen mit Porendurchmessern zwischen ca. 3 μm und ca. 800 nm (vgl. Abbildung 5.9), die mit den Durchmessern oberflächennaher Porenöffnungen in Verbindung gebracht werden können. Bockholt et al. [21] bzw. Meyer et al. [145] beschreiben ebenfalls Porenhäufungen mit vergleichbaren Durchmessern. Sie korrelieren diese Porendurchmesser mit den Porenräumen zwischen den NCM-Partikeln und demzufolge Poren im Inneren der Aktivmasse. Die REM-Analysen in Kombination mit den FIB-Schnitten lassen jedoch die Vermutung zu, dass diese Häufung an Porendurchmessern mit den Durchmessern der oberflächennahen Zugangspunkte einhergehen und erst anschließend darunter liegende Zwischenräume der Aktivmaterialpartikel innerhalb der Aktivmasse detektiert werden. Der Porenhäufung bei unverdichteten und moderat verdichteten Proben bis 25 % Porosität schließt sich jeweils ein Plateau an. Der Anteil kleinerer Porendurchmesser geht für die betrachteten Proben anschließend deutlich zurück. Innerhalb dieses Bereiches konnte keine zweite Porenhäufung (Peak) detektiert werden, wie bei Meyer et al. in [145] beschrieben und lt. den Autoren die Poren innerhalb des Binder/Additiv-Gemisches repräsentieren. Der geringere Anteil an Binder und Additiven von 8,0 gew% der in dieser Arbeit verwendeten Musterproben vs. 14,0 gew% bei Meyer et al. ist hier als Ursache zu nennen. Diese Annahme bestätigen die Analysen von Bockholt et al. [20, 21]. Bei Analysen mit 10 gew% Binder/Additiv-Anteil zeigt sich eine zweite Porenhäufung bei kleinen Porendurchmessern um ca. 0,1 μm , während bei Binder/Additiv-Anteilen < 8 gew% dieser Porenanteil nicht detektiert werden konnte.

Die relativen Porenvolumen bei Porositäten von 25 % und 18 % zeigen einen deutlich veränderten Verlauf. Aufgrund der mikroskopischen Analysen ist davon auszugehen, dass die meisten Porenöffnungen mit einem Durchmesser von ca. 0,9 μm , die bei mittleren Verdichtungsdrücken (ca. 25 % Porosität) noch vorhanden und oberflächennahen Zugangspunkten zuzuordnen sind, bei weiterer Verdichtung insbesondere durch das Binder/Additiv-Gemisch verschlossen werden. Folglich bestätigen die Hg-Porosimetrie-Analysen die Tatsache, dass der Zugang zum inneren Porensystem für hochverdichtete Kathoden stark eingeschränkt wird. Die aus den Hg-Porosimetrieanalysen ermittelte Tortuosität steigt mit abnehmender Porosität. Dies zeigt an, dass die mittlere effektive Länge des ionischen Transportwegs überdurchschnittlich gegenüber der Reduzierung der Schichtdicke zunimmt, vgl. Gleichung 2.7. Gleichzeitig wird die Grenzfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten, wo der Austausch der Lithium-Ionen von der festen zur flüssigen Phase und umgekehrt stattfindet, reduziert. Dies lässt den Schluss zu, dass die elektrische und die ionische Leitfähigkeit

innerhalb der Aktivmassenbeschichtung mit zunehmender Kompaktierung prinzipiell gegenläufig sind. Dies korreliert mit den Betrachtungen von Appiah et al. und Wang et al. [5, 223].

Eine detaillierte Auswertung der röntgenabsorptionsspektroskopischen Analysen an den in dieser Arbeit verwendeten Proben beschreiben Kuchler et al. in [110] bzw. Prifling et al. in [169]. Zusammengefasst ergibt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den 3D-Bilddaten und den bisher vorgestellten Analysen. Mikrostrukturelle Parameter wie beispielsweise die globale Porosität, die Porengrößenverteilung, die Konstriktivität⁵, die spezifische Oberfläche pro Gewicht und die geometrische Tortuosität nehmen mit steigender Kompaktierung ab, während der Volumenanteil des NCM-Aktivmaterials zunimmt. Einige Größen, wie beispielsweise die Schichtdicke der Aktivmassenbeschichtung, die Porosität, der Volumenanteil und die Packungsdichte, unterliegen bereits bei moderaten Verdichtungsbelastungen wesentlichen Veränderungen, während der Einfluss der Kompaktierung auf diese Eigenschaften für höhere Kompaktierungsgrade nur noch eine marginale Veränderung nach sich zieht. Die betrachteten Eigenschaften zeigen, dass die signifikantesten Änderungen der Mikrostruktur bei Verdichtungsraten < 300 MPa ($\hat{=}$ einer Porosität von ca. 25 %) auftreten. Dies korreliert mit den mikroskopischen Analysen und den Ergebnissen der Hg-Porosimetrie. Darüber hinaus führen Kompaktierungsgrade > 400 MPa zu Mikrostrukturänderungen im kleineren Maßstab. Hingegen ist anzumerken, dass diese vergleichsweise kleinen Veränderungen der Mikrostruktur dennoch signifikante Änderungen in Bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften implizieren können (vgl. Abschnitt 5.3).

5.2 Mikrostrukturentwicklung von Graphit-Anoden bei Kompaktierung

5.2.1 Schichtdicke, Porosität und Volumenanteile

Aus den Graphit-basierten Anoden wurden ebenfalls kreisrunde Proben (Durchmesser: 10 mm) für die Mikrostrukturanalyse verwendet. Sie weisen ein Aktivmassengewicht (exklusive Cu-Stromableiter) von 6,46 mg auf. Entsprechend der Aktivmassenzusammensetzung ergibt sich ein Graphit-Aktivmaterialanteil von 6,17 mg und eine Massenbelegung von $7,85 \text{ mg/cm}^2$. Mit einer spezifischen Kapazität von 372 Ah/kg für das Graphit-Aktivmaterial [107] beträgt die flächenspezifische Kapazität der hergestellten Musterproben $2,89 \text{ mAh/cm}^2$. Das ergibt eine ca. 16 %ige Überbalancierung der Graphit-Anode gegenüber den NCM-Kathoden in Vollzellenanordnung. Die Reindichte der Aktivmassenbeschichtung ist $2,196 \text{ g/cm}^3$ entsprechend der Zusammensetzung der Reindichten der Einzelkomponen-

⁵Die Konstriktivität β ist eine dimensionslose geometrische Größe, die den Widerstand enger Poren gegen Transportprozesse wie Diffusion beschreibt. $\beta \in [0,1]$, ein Wert von 1 entspricht keinerlei Einschränkungen der Transportwege, während kleinere Werte auf ein stärkeres Auftreten von Engpässen hinweisen.

ten (Graphit-Aktivmaterial: $2,23 \text{ g/cm}^3$; CMC-Binder: $1,59 \text{ g/cm}^3$; SBR-Additiv: $1,52 \text{ g/cm}^3$; Leitruß: $2,23 \text{ g/cm}^3$). Die Ausgangs- bzw. Trockenschichtdicke (TSD) im unverdichteten Zustand beträgt $90,0 \mu\text{m}$, die zugehörige Rohdichte $0,91 \text{ g/cm}^3$. Das ergibt eine Ausgangsporosität von $58,6 \%$. Die Volumenanteile der Aktivmasse exklusive Poren betragen $94,05 \%$ Graphit-Aktivmaterial und entsprechend $5,95 \%$ Binder und Additive.

Zwischen dem unverdichteten Zustand der Elektroden (0 MPa) und der maximalen Kompaktierung von 1000 MPa liegen neun weitere Zwischenstufen mit Drücken von $25, 50, 75, 125, 200, 300, 400, 500$ und 750 MPa vor. Eine Übersicht der Schichtdickenänderung (absolut und relativ), der Porosität der Aktivmassenbeschichtung – volumetrisch ermittelt bzw. mittels Hg-Porosimetrie analysiert – sowie des volumetrisch und mittels REM-Aufnahmen ermittelten Graphit-Volumenanteils bezogen auf Aktivmasse inklusive Poren ist in Tabelle 5.2 gegeben und in den Abbildungen 5.14-5.16 graphisch dargestellt.

Äquivalent zu den Darstellungen aus Abschnitt 5.1 sind für die Graphit-Anoden die Zusammenhänge zwischen Schichtdicke und prozentualer Schichtdickenreduzierung in Abbildung 5.14, die Porosität aus volumetrischer Berechnung und Analyse mittels Hg-Porosimetrie in Abbildung 5.15 sowie die Volumenanteile der Aktivmassenbestandteile (volumetrisch berechnet und mittels REM-Aufnahmen ermittelt) in Abbildung 5.16 in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades grafisch dargestellt.

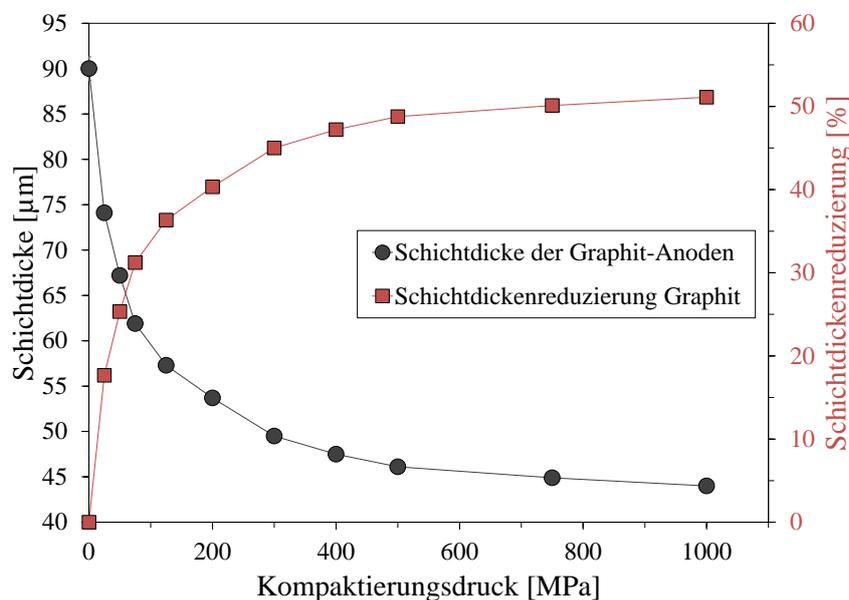


Abbildung 5.14: Graphit-Aktivmassenschichtdicke bzw. prozentuale Schichtdickenreduzierung in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes

Die Schichtdicke der Graphit-Anoden nimmt asymptotisch mit steigendem Kompaktierungsdruck ab. Mit einem Druck von 1000 MPa konnte die Ausgangsschichtdicke von $90,0 \mu\text{m}$ auf $44,0 \mu\text{m}$ halbiert werden. Eine Schichtdickenreduzierung von ca. 40% wird bei

Tabelle 5.2: Aktivmassenschichtdicke, prozentuale Schichtdickenreduzierung und Porositäten - volumetrisch bestimmt bzw. durch Hg-Porosimetrie ermittelt - sowie Graphit-Volumenanteil bezogen auf Aktivmasse inklusive Poren (volumetrisch und mittels REM-Analysen berechnet) in Abhängigkeit vom Kompaktierungsdruck

Kompaktierungsdruck [MPa]	Aktivmassenschichtdicke [μm]	Schichtdickenreduzierung [%]	Porosität - volumetrisch [%]	Porosität - Hg-Porosimetrie [%]	Graphit-Volumenanteil - vol. [%]	Graphit-Volumenanteil - REM [%]
0	90,0	0	58,6	-	38,4	31,6
25	74,1	17,7	50,1	-	46,7	-
50	67,2	25,3	44,9	42,4	51,6	-
75	61,9	31,2	40,5	-	55,7	54,3
125	57,3	36,3	35,3	36,1	60,6	-
200	53,7	40,3	30,4	-	65,2	65,5
300	49,5	45,0	25,5	28,3	69,2	71,5
400	47,5	47,2	22,3	-	72,7	-
500	46,1	48,8	19,8	-	75,1	80,0
750	44,9	50,1	18,0	-	76,8	84,8
1000	44,0	51,1	16,1	-	78,6	88,4

den Graphit-Anoden bereits bei ca. 200 MPa erreicht, was einer Porosität von ca. 30 % entspricht. Zwischen 200 und 1000 MPa läuft die Schichtdickenreduzierung zunehmend in eine Sättigung.

Abbildung 5.15 zeigt die volumetrisch ermittelten Porositätswerte, sowie die mittels Hg-Porosimetrie gemessene Porosität.

Die Ausgangsporosität von ca. 59 % reduziert sich bereits bei moderater Verdichtung der Aktivmasse um ca. 40 % (Porosität: ca. 35 %) für einen Kompaktierungsdruck von 125 MPa. Es liegt ein asymptotischer Abfall der Porosität mit steigender Verdichtung vor. So ist beispielsweise eine Reduzierung der Porosität von ca. 20 auf 16 % nur durch eine Verdopplung des Kompaktierungsdruckes von 500 auf 1000 MPa möglich. Die drei mit-

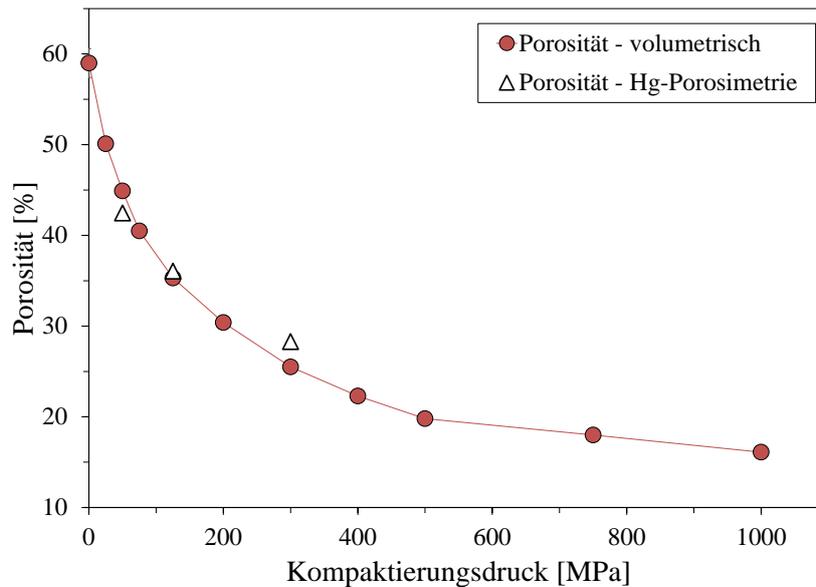


Abbildung 5.15: Porosität der Graphit-Aktivmassenschichtdicke – volumetrisch bestimmt bzw. mittels Hg-Porosimetrie ermittelt – in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes; Vergleich NCM-Porosität (volumetrisch bestimmt) aus Abbildung 5.2 mit eingefügt

tels Hg-Porosimetrie ermittelten Werte für eine Kompaktierung von 50, 125 und 300 MPa zeigen ebenfalls einen asymptotischen Verlauf, wenngleich für die Proben kompaktiert mit 50 MPa eine geringere Porosität (Abweichung ca. 5,5 %) und für die Proben kompaktiert mit 300 MPa eine vergleichsweise höhere Porosität (Abweichung ca. 11 %) ermittelt wurde. Bei 125 MPa lagen die ermittelten Porositätswerte mit 35,3 % vs. 36,1 % nur um ca. 2,3 % auseinander.

Die Volumenanteile der Graphit-basierten Aktivmasse sind in Abbildung 5.16 aufgeführt und steigen mit zunehmender Kompaktierung an. Parallel hierzu steigt auch der Anteil des Binder/Additiv-Gemisches auf Kosten der Porosität (vgl. Gleichung 4.1). Die volumetrisch ermittelten Volumenanteile des Graphit-Aktivmaterials liegen zwischen ca. 38 % für unverdichtete Anoden und ca. 79 % für Proben kompaktiert mit 1000 MPa. Ab einem Kompaktierungsdruck von ca. 500 MPa ist nur noch eine marginale Veränderung der Volumenanteile erkennbar. Für porenfreie Proben ergibt sich ein Volumenanteil des Graphit-Aktivmaterials von 94,1 % (Binder/Additiv-Anteil: 5,9 %) entsprechend der Aktivmassenzusammensetzung. Demgegenüber liegt der Verlauf des Volumenteils des Graphit-Aktivmaterials, ermittelt über QGA aus REM-Aufnahmen, für Kompaktierungen < 200 MPa unter bzw. für Kompaktierungen > 200 MPa über den volumetrisch ermittelten Werten. Für Kompaktierungsdrücke > 500 MPa divergieren beide Verläufe zunehmend.

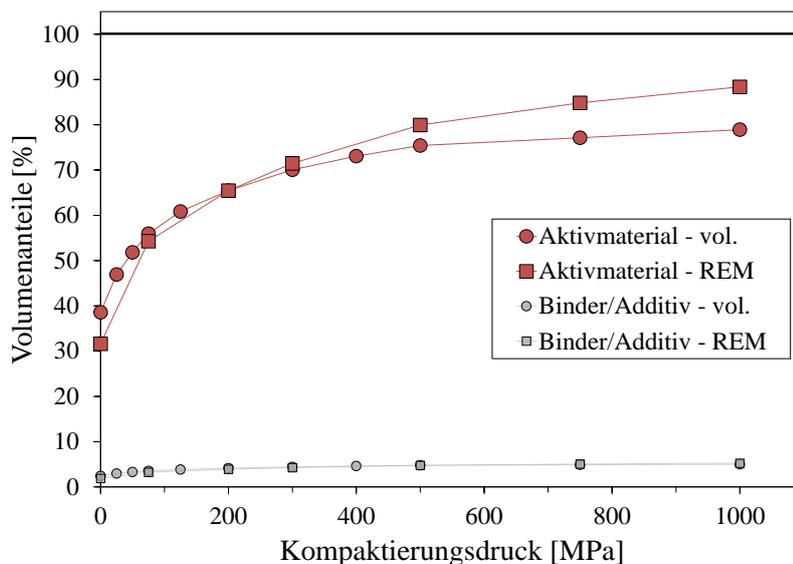


Abbildung 5.16: Volumenanteile des Graphit-Aktivmaterials bzw. des Binder/Additiv-Gemisches, volumetrisch ermittelt bzw. quantitative Gefügeanalyse aus REM-Aufnahmen in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes

5.2.2 Mikrostrukturanalysen

Die Abbildungen 5.17 und 5.18 zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Analysen (Vergrößerung: 2500x) bzw. Aufnahmen der Oberfläche unterschiedlich kompaktierter Anoden mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie. Ferner sind REM-Aufnahmen der Oberfläche mit geringerer Vergrößerung (1000x) bzw. höherer Vergrößerung (5000x) in den Abbildungen A.4 und A.5 im Anhang dargestellt.

Die REM-Analysen zeigen ellipsoid⁶ geformte Graphit-Aktivmaterialpartikel. Folgende Veränderungen der Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung ergeben sich mit zunehmendem Kompaktierungsdruck aus den REM- bzw. Laser-Scanning-Analysen der Oberfläche. Exemplarisch sind die einzelnen Aspekte in Abbildung 5.17 markiert:

- I. Oberflächenrauheit infolge einer Kompaktierung: Die unverdichteten Proben weisen eine hohe Oberflächenrauigkeit auf. Mit steigendem Kompaktierungsdruck kommt es über den ganzen Kompaktierungsbereich hinweg zu einer kontinuierlichen Einebnung der Oberfläche, die im unverdichteten Zustand eine raue, teils mit großen Vertiefungen versehene Oberfläche aufweist. Dies wird durch die Aufnahmen mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie bestätigt (vgl. Abbildung 5.18 P50% und P40% mit Abbildung 5.17 P50% und P40%). Die flächenbezogene Rauheit S_a unverdichteter Graphit-Anoden liegt bei $2,69 \mu\text{m}$. Bereits bei einem Kompaktierungsdruck von ca. 25

⁶axialen Ausdehnungen im Koordinatensystem: $x \neq y \approx z$

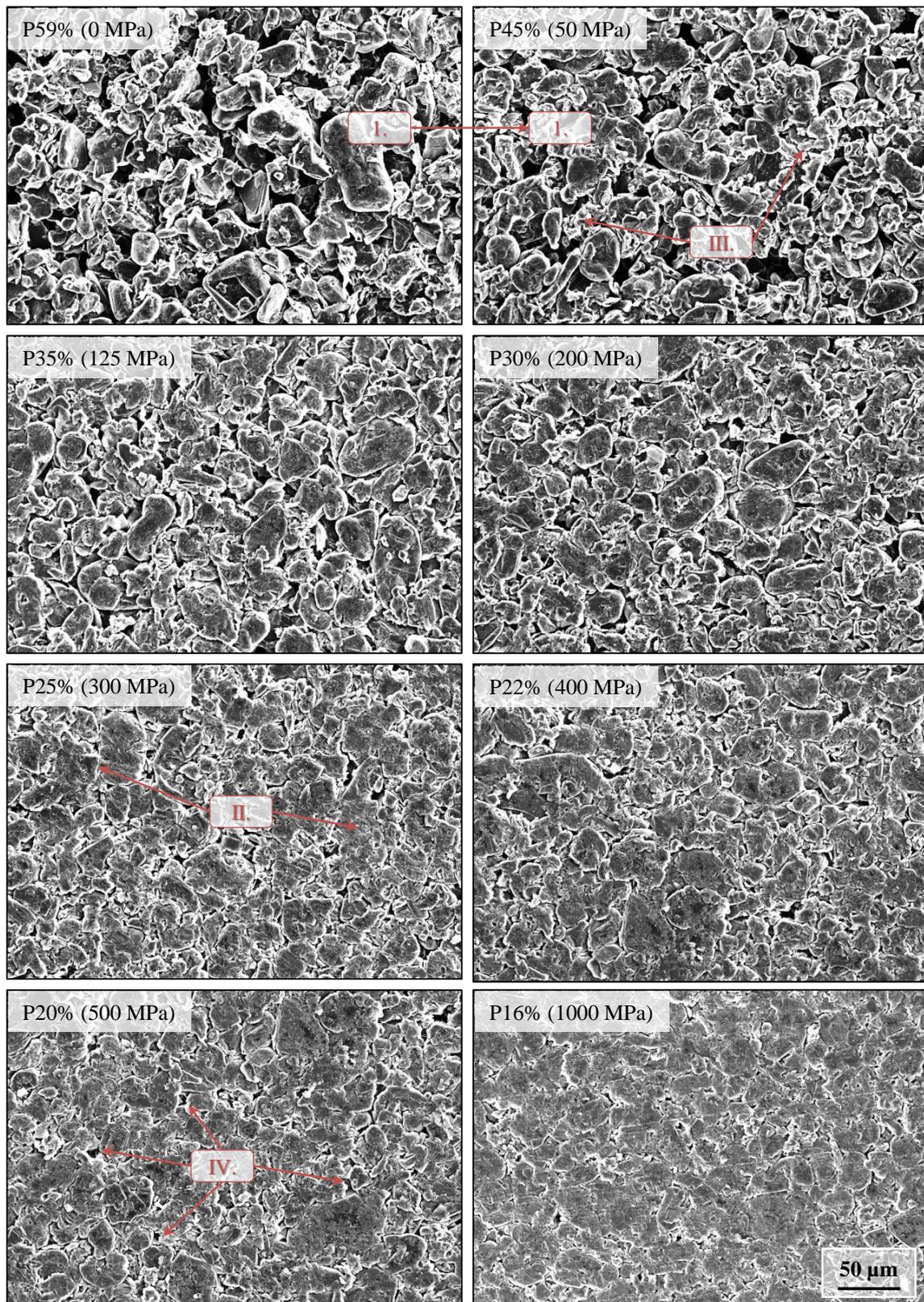


Abbildung 5.17: Oberflächenanalyse von Graphit-Elektroden mit Porositäten zwischen 59 % und 16 % Porosität mittels Rasterelektronenmikroskopie (Sekundärelektronen-Detektor) | detaillierte Übersicht: Abbildung A.4 im Anhang

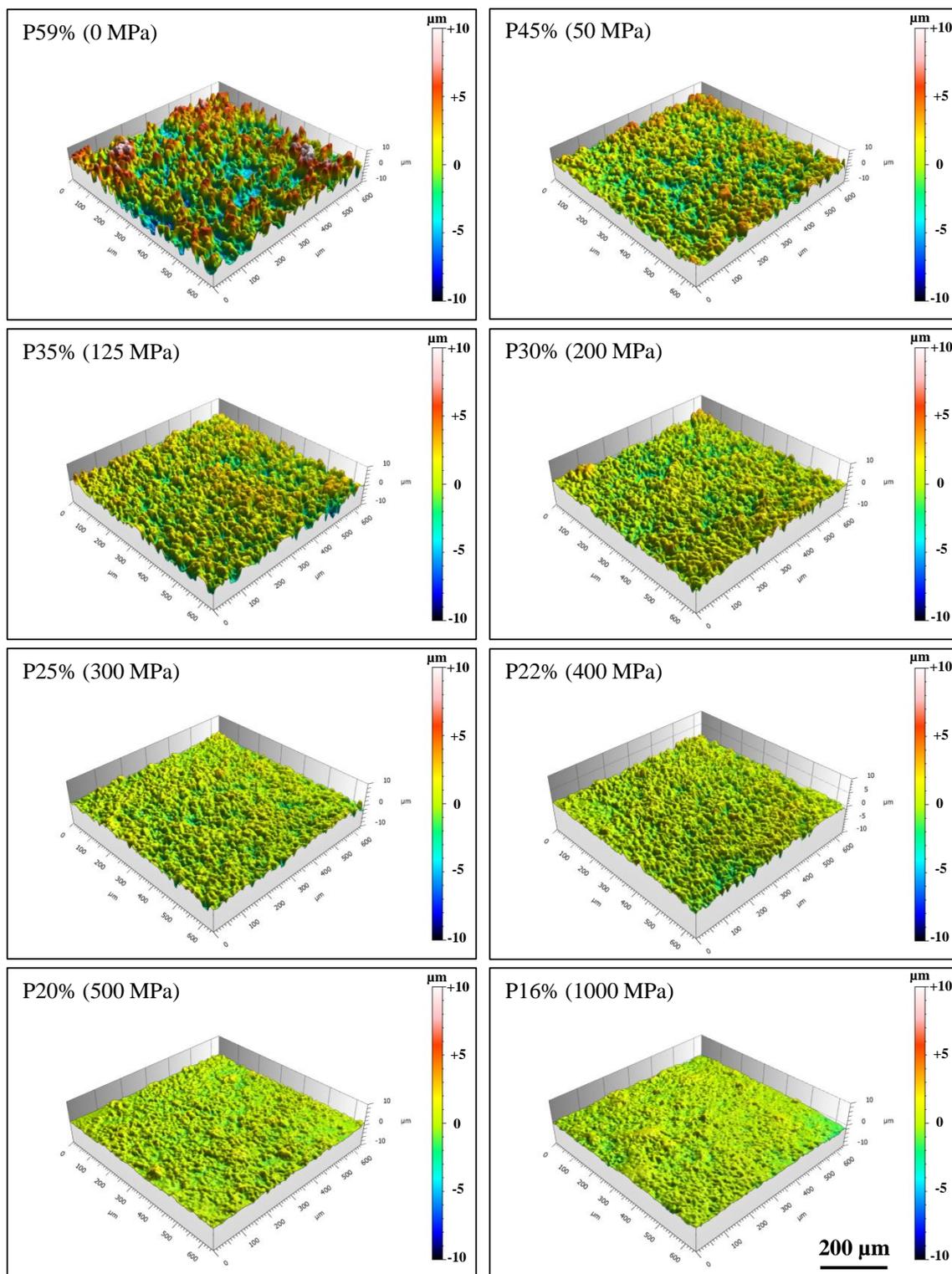


Abbildung 5.18: Oberflächenanalyse von Graphit-Anoden mit Porositäten zwischen 59 % und 16 % Porosität mittels konfokalem Laser-Scanning-Mikroskop in Falschfarbendarstellung

MPa halbiert sich S_a nahezu auf $1,42 \mu\text{m}$. Für 50; 75; 125 und 200 MPa ergeben sich Rauheiten von 1,03; 0,89; 0,69 und $0,60 \mu\text{m}$. Zwischen 300 und 1000 MPa liegt S_a zwischen $0,50$ und $0,35 \mu\text{m}$.

- II. Mechanische Krafteinwirkung auf die Graphit-Aktivmaterialpartikel: Infolge der Kompaktierung rücken oberflächennahe Graphit-Aktivmaterialpartikel zusammen. Die Einebnung der Oberfläche erfolgt zunächst durch eine Umordnung der Aktivmaterialpartikel. Mit weiter steigendem Kompaktierungsdruck liegt dann primär eine plastische Verformung der Partikel vor, da selbst bei hohen Kompaktierungsdrücken keine Aktivmaterialpartikel Risse aufweisen bzw. in gebrochener Form vorliegen. Teilweise lassen die REM-Aufnahmen den Schluss zu, dass sich kleinere Partikel in größere, darunterliegende Partikel eingedrückt haben bzw. mehrere kleinere Partikel agglomeriert sind. Vor allem bei hohen Verdichtungsgraden sind die Grenzen einzelner, angrenzender Partikel nicht mehr eindeutig detektierbar.
- III. Verteilung von Binder/Additiv-Anteilen: Aus dem REM-Analysen ist eine Unterscheidung sowohl zwischen dem Binder und den Additiven als auch zwischen dem Graphit-Aktivmaterial und dem Binder/Additiv-Gemisch nicht möglich. Die Volumenanteile der Binder/Additiv-Phase exklusive Porosität ist mit ca. 6 % zudem gering.
- IV. Oberflächennahe Poren/Porenöffnungen: Die REM-Analysen zeigen eine offene poröse Struktur im unverdichteten Zustand. Öffnungen zwischen den Aktivmaterialpartikel bzw. in Vertiefungen können als ‚Zugangspunkte‘ zu innen liegenden Porenpfaden dienen. Diese Porenöffnungen weisen im unverdichteten Zustand einen Durchmesser im einstelligen μm -Bereich auf. Mit zunehmender Verdichtung kommt es hier zu zwei Veränderungen: Einerseits nimmt der Durchmesser mit zunehmender Kompaktierung ab. Auf der anderen Seite kommt es zunehmend zu einer Verringerung der Anzahl dieser oberflächennahen Porenöffnungen. Durch Kompaktierung werden scheinbar die Aktivmassenbestandteile derart plastisch verformt, dass es neben einer Verjüngung der Porenöffnungsdurchmesser auch zum Verschließen dieser Zugänge zu tieferliegenden Bereichen kommen kann.

Lichtmikroskopische Aufnahmen in Querschnittansicht sind in [Abbildung 5.19](#) dargestellt. Das zur Darstellung der Aktivmassenbestandteile in Querschnittansicht verwendete Präparationsverfahren erlaubt lediglich eine Unterscheidung zwischen Aktivmaterial (Graphit) und dem Binder/Leitadditiv-Gemisch inklusive Poren. Mit zunehmender Verdichtung ist deutlich die abnehmende Schichtdicke zu erkennen. Weitere Aspekte infolge der Kompaktierung sind (vgl. [Abbildung 5.19](#)):

- I. Die ellipsoide Grundform der Graphit-Aktivmaterialpartikel zeigt sich auch in den Querschnittanalysen.
- II. Im unverdichteten Zustand liegen zudem bereits Graphit-Aktivmaterialpartikel vor, die von einer ellipsoiden Grundform deutlich abweichen und/oder kleiner sind. Das lässt

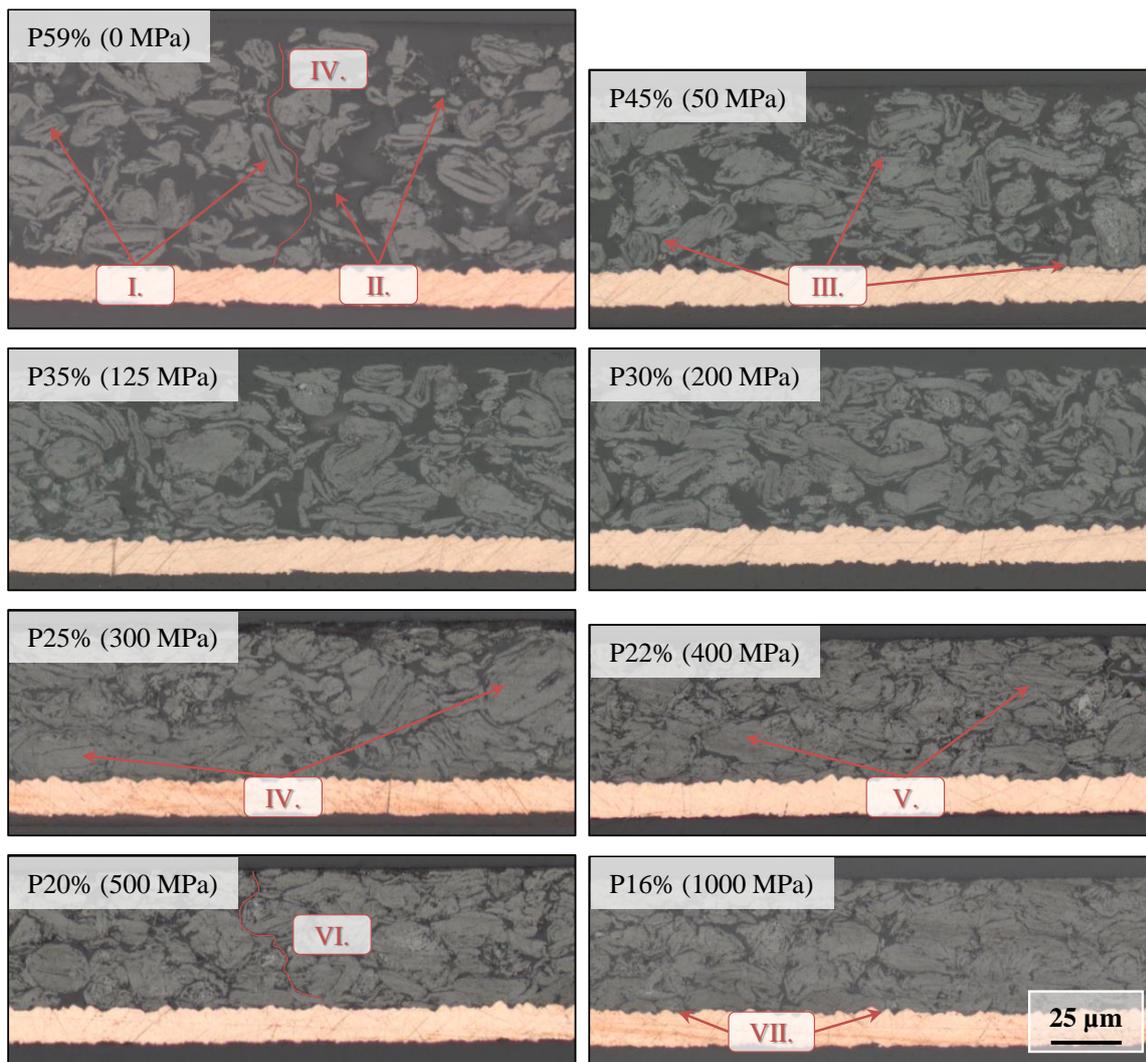


Abbildung 5.19: Querschnittsanalyse von Graphit-Elektroden mit Porositäten zwischen 59 % und 18 % Porosität mittels Lichtmikroskopie | Präparationsbeschreibung: vgl. Abschnitt 4.3 | detaillierte Übersicht: Abbildung A.6 im Anhang

auf eine Verformung bzw. Zerkleinerung der Partikel während der Herstellung der Aktivmasse durch den Energieeintrag des Dissolvers schließen (vgl. Abschnitt 4.2.2).

- III. Infolge der Kompaktierung rücken die Aktivmaterialpartikel zunehmend zusammen. Es kommt vermehrt zum direkten Kontakt zwischen den Partikeln innerhalb der Aktivmasse, aber auch zwischen Partikel und Stromableiter.
- IV. Die durch den Kompaktierungsprozess induzierten Kräfte führen zudem zu einer plastischen Verformung der Graphit-Aktivmaterialpartikel, aber auch der Binder/Additiv-Phase innerhalb der Aktivmassenbeschichtung. Es kommt zum direkten Kontakt benachbarter Partikel, deren Grenzen vor allem bei hohen Verdichtungen ‚verschmelzen‘. Dadurch kommt es zur Bildung großer Aktivmaterialagglomerate. Die frei zu-

gängliche Oberfläche der Aktivmaterialpartikel nimmt qualitativ deutlich gegenüber dem Ausgangszustand ab.

- V. Ferner scheint es, dass die im unverdichteten Zustand statistisch in der Aktivmasse verteilten Graphit-Aktivmaterialpartikel mit zunehmender Kompaktierung entsprechend ihrer ellipsoiden Form durch den Kompaktierungsvorgang mehr oder weniger parallel zum Stromableiter ausgerichtet werden.
- VI. Innen liegende Poren sind zwar bei hohen Kompaktierungsdrücken noch vorhanden, aber zunehmend durch verschlossene Porenpfade abgeschlossen. Potenzielle Porenpfade von der Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung bis zu Bereichen nahe dem Stromableiter nehmen mit zunehmendem Kompaktierungsgrad ab.
- VII. Die Grundstruktur des Cu-Stromableiters wird auch bei sehr hohen Kompaktierungsdrücken nicht beeinflusst. Mit anderen Worten: Es liegt kein Eindringen der Graphit-Partikel in den Cu-Ableiter vor.

Um die Porengrößenverteilung besser beurteilen zu können, wurden Hg-Porosimetrie-Analysen durchgeführt. Das kumulierte Porenvolumen und das relative Porenvolumen von drei unterschiedlich kompaktierten Anoden (Porosität = 45, 35 und 25 %) sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

Mit zunehmender Kompaktierung liegt ein gleichmäßiger Rückgang des kumulierten Porenvolumens der betrachteten Porositäten vor (vgl. Abbildung 5.20 a)). Das Porenvolumen liegt bei ca. $240 \text{ mm}^3/\text{g}$ für eine Porosität von 45 % und sinkt gleichmäßig auf ca. $175 \text{ mm}^3/\text{g}$ (35 % Porosität) bzw. ca. $125 \text{ mm}^3/\text{g}$ (25 % Porosität). Die Porengrößenverteilung (vgl. Abbildung 5.20 b)) der drei Proben zeigt einen vergleichbaren Verlauf, der am Beispiel der Elektrode mit 45 % Porosität beschrieben werden soll: Einer Porenhäufung (Peak; Porendurchmesser zwischen $5\text{-}1 \mu\text{m}$) mit dem Maximum bei ca. $2,5 \mu\text{m}$ folgt ein gleichbleibender Porenanteil (Plateau) für Porendurchmesser zwischen ca. $1 \mu\text{m}$ und ca. 200 nm . Der Anteil an Poren mit Durchmessern $< 200 \text{ nm}$ nimmt deutlich ab, der Anteil an Poren $< 100 \text{ nm}$ ist marginal. Bei Proben mit einer höheren Kompaktierung bzw. einer Porosität von 35 % liegt das Maximum der Porenhäufung bei einem Porendurchmesser von ca. $1,2 \mu\text{m}$. Der Anteil dieser Porenhäufung (Porendurchmesser: ca. $3\text{-}0,6 \mu\text{m}$) fällt gegenüber den geringer verdichteten Proben kleiner aus. Demgegenüber steigt der Anteil kleinerer Porendurchmesser mit zunehmender Kompaktierung und das beschriebene Plateau verschiebt sich zu kleineren Porendurchmessern: 35 % Porosität: Plateau zwischen ca. $700\text{-}200 \text{ nm}$ bzw. bei 25 % Porosität: Plateau zwischen ca. $400\text{-}100 \text{ nm}$. Die aus den Hg-Porosimetrie-Analysen berechnete Tortuosität ist für 45 % Porosität 1,755 bzw. 1,828 (für 35 % Porosität) und 1,915 (für 25 % Porosität). Aufgrund der ellipsoiden Grundform der Graphit-Aktivmaterialpartikel variiert

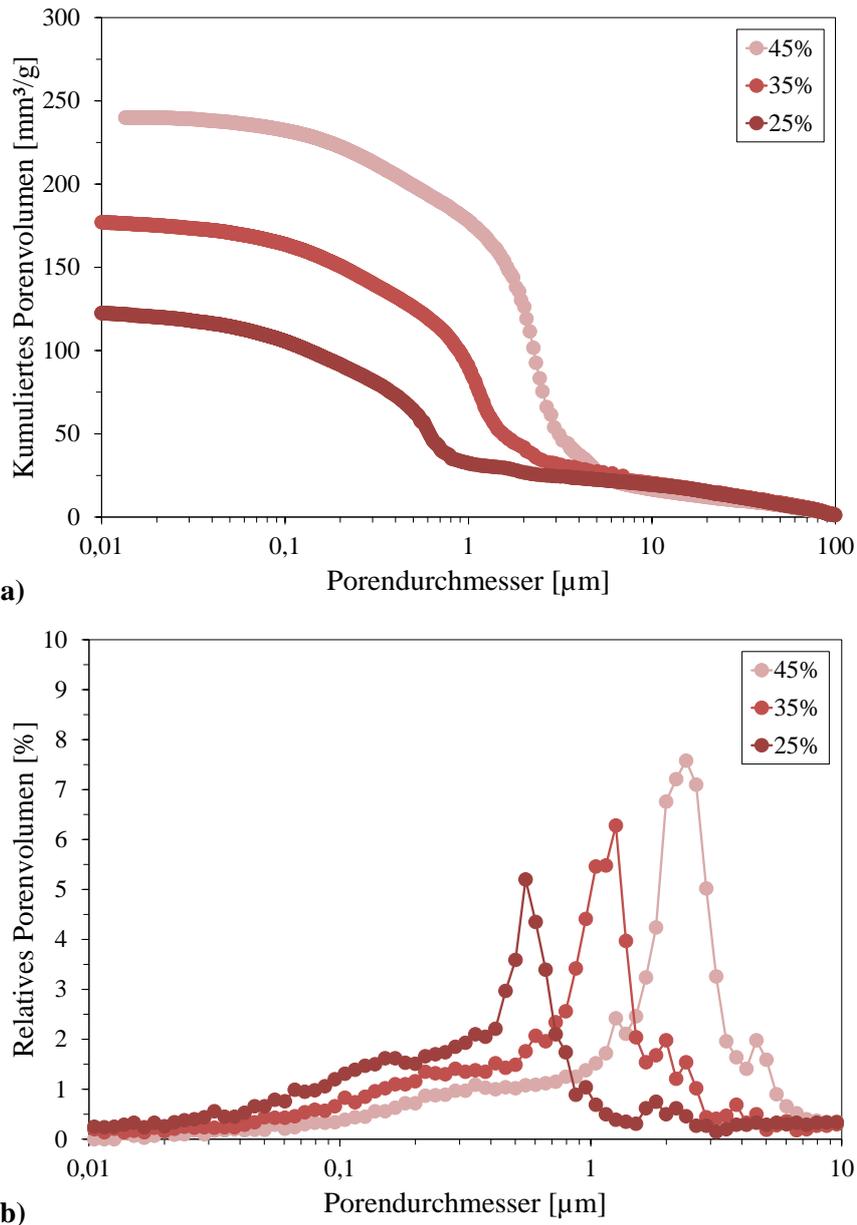


Abbildung 5.20: Hg-Pososimetrie an unterschiedlich kompakteren Graphit-Kathoden | a) kumuliertes Porenvolumen bzw. b) relatives Porenvolumen

der Bruggeman-Exponent entsprechend der Raumrichtung und liegt für α_x und α_y zwischen 0,7 und 1,0 bzw. für $\alpha_z > 1,0$ [56], abhängig von der Ausrichtung der Aktivmaterial-Partikel innerhalb der Aktivmasse.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen von Graphit-Anoden mit 59 % Porosität (unverdichtet) und 22 % Porosität sind in Abbildung 5.21 dargestellt.

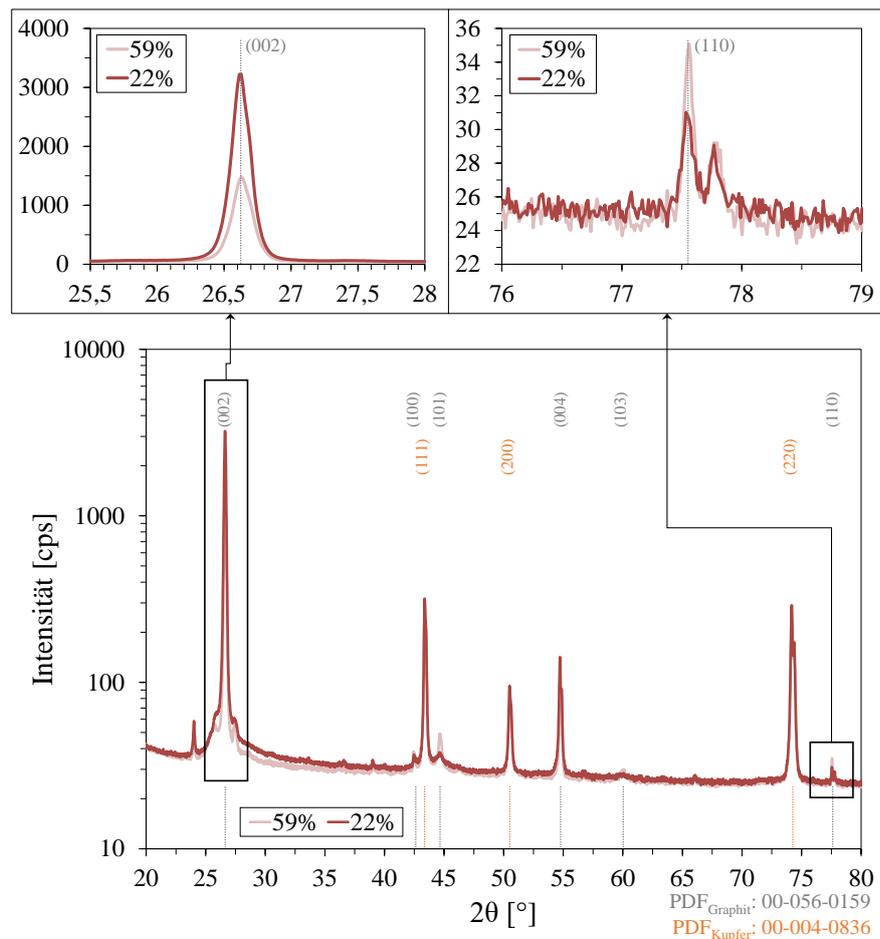


Abbildung 5.21: XRD-Diffraktogramme unverdichteter (Porosität: 59 %) und verdichteter (Porosität: 22 %) Graphit-Anoden | Die Netzebenen des Graphit-Aktivmaterials bzw. des Kupfer-Stromableiters wurden entsprechend farblich gekennzeichnet; Hinweis: Ordinate des gesamten Diffraktogramm-Bereiches mit logarithmischer, die Ausschnitte mit linearer Achseneinteilung

Aus den dargestellten Diffraktogrammen wurden zwei Bereiche detailliert dargestellt: Zwischen $2\Theta = 26\text{-}27^\circ$ liegt die (002) ⁷-Netzebene bzw. zwischen $77\text{-}78^\circ$ die (110) ⁸-Netzebene für das Graphit-Aktivmaterial (PDF: 00-056-0159). Die Intensität der (002) -Netzebene verdoppelt sich infolge der Kompaktierung (Faktor: 2,16). Die integrale Betrachtung (Flächeninhalt unter den beiden Kurvenverläufen) steigt um den Faktor 2,14 vom unverdichteten (59 % Porosität) in den verdichteten Zustand (22 % Porosität). Das bedeutet, dass nach Kompaktierung ein höherer Anteil der Röntgenstrahlung an dieser Netzebene reflektiert wird. Demgegenüber sinkt die Intensität der (110) -Netzebene durch Kompaktierung auf ca. 61 % des Ausgangswertes.

⁷Die (002) -Netzebene liegt waagrecht in einer Einheitszelle (parallel zur x- und y-Achse) und schneidet die z-Achse bei 0,5.

⁸Die (110) -Netzebene liegt senkrecht zur (002) -Ebene in einer Einheitszelle, ist parallel zur z-Achse und schneidet die x- bzw. y-Achse jeweils bei 1.

5.2.3 Diskussion

Schichtdicke und Porosität unterschiedlich kompakterter Graphit-Anoden korrelieren ebenfalls entsprechend der in Gleichung 3.4 aufgeführten Beziehung. Die Entwicklung der Schichtdicke und Porosität unterliegt einer asymptotischen Abnahme mit steigendem Kompaktierungsgrad. Die drei mittels Hg-Porosimetrie-Analyse ermittelten Werte korrelieren mit den volumetrisch ermittelten Porositätswerten, wenngleich aufgrund parasitärer Nebenreaktionen (Bildung von Amalgam) die Analysen an weiteren Verdichtungsstufen fehlschlagen und dadurch ein Vergleich zwischen beiden Analysemethoden nur eingeschränkt möglich ist. Die ermittelten Volumenanteile stimmen für Porositäten der Graphit-Anoden $\geq 25\%$ gut überein, divergieren hingegen zunehmend für größere Kompaktierungsgrade. Dies ist auf die begrenzte Separation der Aktivmaterialbestandteile aufgrund eines zu geringen Materialkontrastes bei hohen Verdichtungen zurückzuführen. Aus den Analysen ergeben sich zusammengefasst folgende mikrostrukturelle Veränderungen mit zunehmendem Kompaktierungsgrad der Graphit-Anoden:

- Einebnung der Aktivmassenoberfläche,
- Erhöhung der Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Aktivmaterialpartikeln bzw. zwischen Aktivmaterial und Stromableiter bei moderater Kompaktierung bis hin zum
- Agglomerieren einzelner Aktivmaterialpartikel zu größeren Agglomeraten bzw. Konglomerate mit Binder/Additiv-Bestandteilen bei hohen Kompaktierungsgraden,
- Parallele Ausrichtung der ellipsoiden Graphit-Aktivmaterialpartikel zum Stromableiter,
- Umordnung/Verdichtung der Binder/Additiv-Phase innerhalb der Aktivmasse und
- Verjüngung bzw. Verschluss oberflächennaher Porenöffnungen.

Die mikroskopischen Analysen zeigen eine offene poröse Struktur der Graphit-Aktivmassenbeschichtung im unkompaktierten Zustand. Aus den REM-Analysen kann zudem auf oberflächennahe Porenöffnungen, die den Zugang zu tiefer liegenden Bereichen bilden (vgl. Abbildung 5.17), geschlossen werden. Haselrieder et al. [79] beschreiben für eine Aktivmassenzusammensetzung von 88 gew% Graphit, 8 gew% Binder und 4 gew% Additive ebenfalls oberflächennahe Porenöffnungen, eine offene poröse Struktur sowie eine Reduzierung der Oberflächenrauheit mit einsetzender Kompaktierung. Dies kann aus den Ergebnissen der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (vgl. Abbildung 5.18) auch für höhere Anteile des Graphit-Aktivmaterials bestätigt werden. Ferner werden plastische Verformungen der Aktivmaterialpartikel bei Haselrieder et al. beschrieben, die für die in dieser Arbeit gewählte Zusammensetzung der Aktivmasse ebenfalls vorliegen (vgl. REM-Aufnahmen der

Oberfläche in Abbildung 5.18). Zudem lässt sich für eine moderate Kompaktierung eine Zunahme elektrisch leitfähiger Kontaktpunkte bzw. die Ausprägung zusätzlicher leitfähiger Pfade ableiten. Demgegenüber führt die plastische Verformung der Aktivmaterialpartikel sowie die Reduzierung der innen liegenden Porosität mit zunehmendem Kompaktierungsgrad zwangsweise zu einer Umordnung bzw. Verdichtung der Binder/Additiv-Phase innerhalb der Aktivmassenbeschichtung. Dies führt neben einer Verringerung der oberflächennahen Porendurchmesser auch zu einer Reduzierung der Anzahl dieser Zugangspunkte zu tieferen Bereichen. Gnanaraj et al. beschreiben dieses Verhalten als ‚Schließen von Lücken‘ zwischen den Aktivmaterialpartikeln [70]. In Abbildung 5.22 sind die QGA-Auswertungen der REM-Oberflächenaufnahmen für die betrachteten Kompaktierungsstufen der Graphit-Anoden dargestellt.

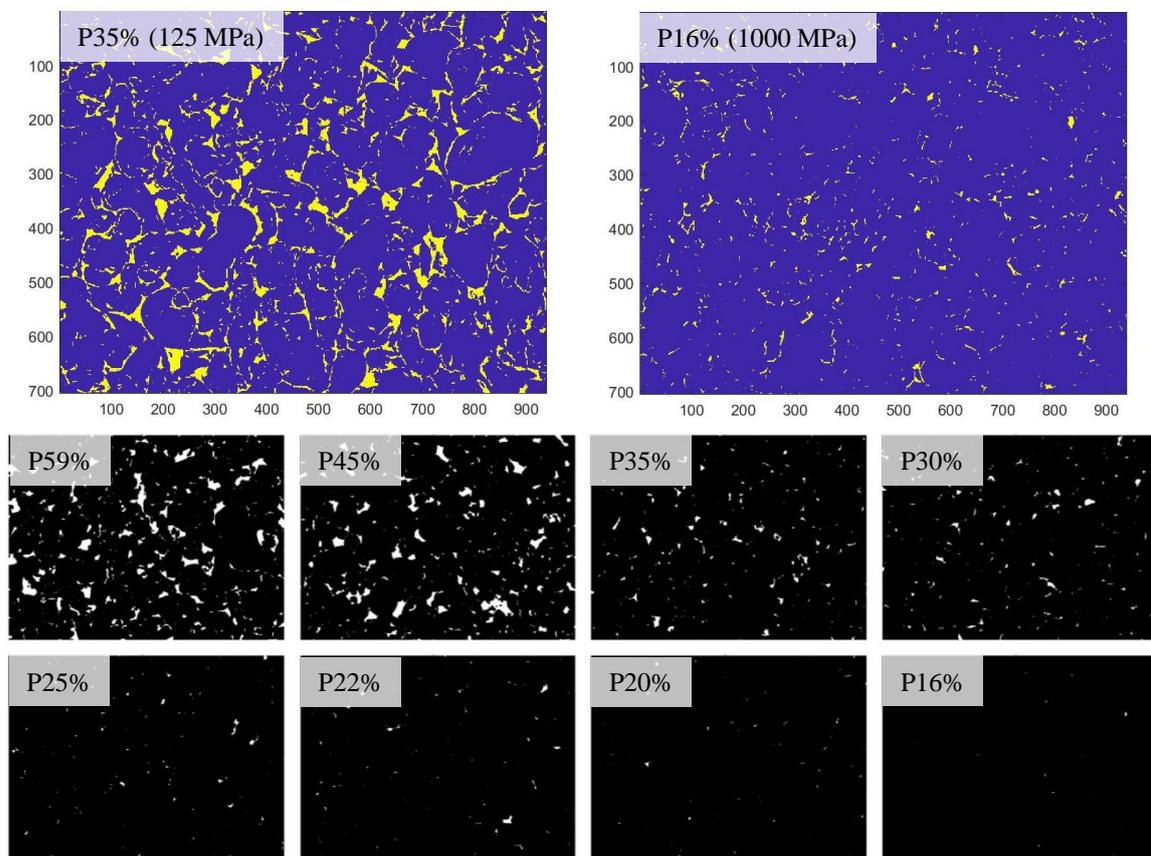


Abbildung 5.22: Quantitative Gefügeanalyse aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 5.17: Segmentierung nach Aktivmaterial- bzw. Binder/Additiv-Anteile (dunkelblau) und oberflächennahen Porenöffnungen (gelb) am Beispiel der Graphit-Anoden mit 35 bzw. 16 % Porosität (oben) bzw. Darstellung oberflächennaher Porenöffnungen der betrachteten Anodenporositäten (unten)

Deutlich sind die oberflächennahen Porenöffnungen bei den unverdichteten Proben zu erkennen. Prozentualer Anteil und Anzahl der oberflächennahen Zugangspunkte sind über den gesamten Kompaktierungsbereich ebenfalls grundsätzlich rückläufig. Im Vergleich zu

den NCM-Kathoden scheint dieser Rückgang hingegen kontinuierlich über den betrachteten Kompaktierungsbereich von 59 zu 16 % Porosität zu erfolgen. Bei den hoch verdichteten Graphit-Anoden sind diese Zugangspunkte für die gewählte Vergrößerung der REM-Aufnahmen nicht mehr bei jeder Aufnahme vorhanden. Eine quantitative Bewertung des prozentualen Anteils sowie der Anzahl oberflächennaher Zugangspunkte ist in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades für Graphit-Anoden in Abbildung 5.23 dargestellt.

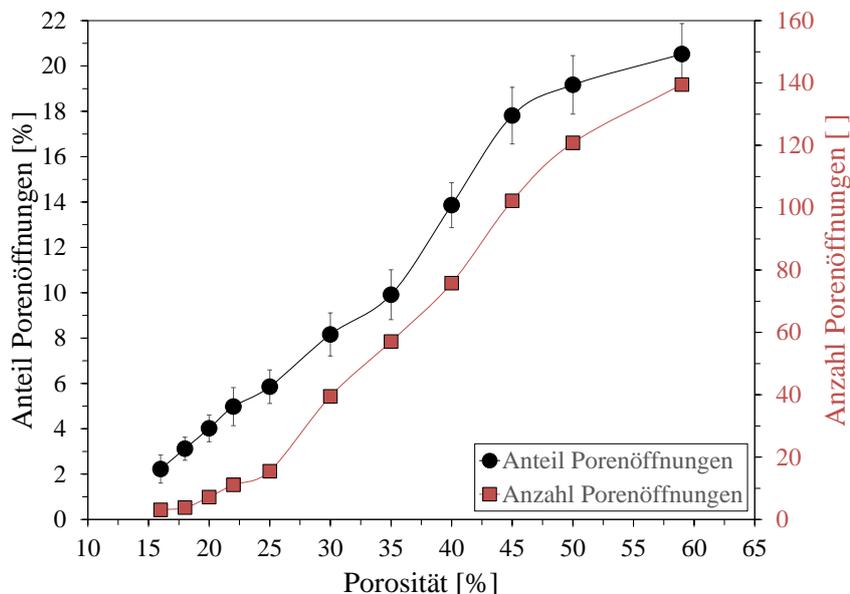


Abbildung 5.23: Prozentualer Anteil sowie Anzahl der oberflächennahen Porenöffnungen für Graphit-Anoden mit einer Porosität von 59 bis 16 %, u.a. ermittelt aus den segmentierten Darstellungen aus Abbildung 5.22

Aus der Auswertung wird ersichtlich, dass die Reduzierung des prozentualen Anteils bzw. der Anzahl dieser Zugangspunkte nahezu gleichmäßig erfolgt. Der prozentuale Anteil sinkt von ca. 20 auf ca. 2 % bzw. die Anzahl reduziert sich von ca. 140 auf weniger als eine Porenöffnung in Bezug auf den gewählten Bildausschnitt.

Ferner ergibt sich aus den unterschiedlichen bildgebenden Analysen: Erhebungen assimilieren mit Vertiefungen, sodass die vorab teils großen Porenöffnungen kleiner werden, teilweise sogar ganz zugesezt werden. Aufgrund der ellipsoiden Form der Aktivmaterialpartikel kommt es zudem zu einer Ausrichtung der Aktivmaterialpartikel parallel zum Stromableiter. Röntgenbeugungsanalysen bestätigen diese Annahme (vgl. Abbildung 5.21). Gnanaraj et al. postulierten aus ihren Analysen, dass diese Umordnung der Partikel eine Veränderung des elektrochemischen Verhaltens nach sich zieht. Durch die Ausrichtung der Partikel parallel zum Stromkollektor verändert sich die Benetzbarkeit des Elektrolyts zu tiefer liegenden Aktivmaterialbereichen. Zudem wird beschrieben, dass es aufgrund der mechanischen Krafteinleitung während der Kompaktierung zu einer Komprimierung der Graphit-Partikel und ggf. auch zu einer Zerstörung kommen kann [70]. Eine Zerstörung der Aktivmaterial-

partikel konnte aus den in dieser Arbeit durchgeführten Analysen nicht abgeleitet werden. Hingegen zeigen v.a. die Querschnittaufnahmen eine Komprimierung kleinerer Aktivmaterialpartikel, die aufgrund ihrer plastischen Verformbarkeit größere Agglomerate und mit Binder/Additiv-Bestandteilen Konglomerate bilden.

Bei Aktivmaterial auf Graphit-Basis ist speziell die (002)-Netzebene für elektrochemische Kennwerte (bspw. die Ratenfähigkeit) von Bedeutung, da nur in diese Ebene Lithium-Ionen interkaliert werden können [51, 176]. Eine Lithium-Ionen-Diffusion senkrecht zu den (002)-Netzebenen ist nicht möglich [192]. Durch Kompaktierung steigt der Anteil der (002)-Netzebenen deutlich an. Daraus lässt sich schließen, dass diese Netzebenen (entsprechend der ellipsoiden Aktivmaterialpartikel) parallel zum Stromableiter ausgerichtet sind. Die Inter- bzw. Deinterkalationsvorgänge erfolgen demzufolge vorzugsweise seitlich in die Aktivmaterialpartikel und somit orthogonal zur primären Diffusionsrichtung der Lithium-Ionen innerhalb der porösen Aktivmasse. In welchem Maß die Ausrichtung bzw. die plastische Verformung der Aktivmaterialpartikel vom Grad der Kompaktierung abhängen, kann den durchgeführten Analysen nicht entnommen werden. Hingegen führen beide Vorgänge zu einem Rückgang oberflächennaher Porenöffnungen, zu einer Reduzierung von Porenpfaden innerhalb der Aktivmasse sowie zu einer Verringerung der frei zugänglichen Oberfläche der Graphit-Aktivmaterialpartikel. Letztgenannter Punkt zeigt sich deutlich in den mikroskopischen Aufnahmen durch Bildung von großen Agglomeraten aus einzelnen Partikeln der Aktivmassenbeschichtung. Es ist anzunehmen, dass innen liegende Poren, die vormals weitverzweigt und offen miteinander verbunden waren, ebenfalls verdrängt und durch die abgeflachte Struktur der Aktivmaterialpartikel bereits bei geringeren Verdichtungsstufen abgekoppelt werden. Die genannten Vorgänge wirken einer weitverzweigten Benetzung durch Elektrolyt sowie einer möglichst großen Oberfläche für Austauschreaktionen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt bereits bei moderater Kompaktierung entgegen. Dies wirkt sich direkt auf die effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb der Aktivmassenbeschichtung aus [195]. Diese Ergebnisse sind mit den Analysen von Sheng et al. [191] und den simulativen Betrachtungen von Lee und Jeon [116] vergleichbar, wenngleich die Zusammensetzungen der Aktivmasse leicht abweicht (Aktivmaterialanteil bei Sheng et al.: 95,0 gew%). Elektrische und ionische Leitfähigkeit der Aktivmassenbeschichtung sind infolge einer zunehmenden Kompaktierung auch bei Graphit-basierten Anoden prinzipiell gegenläufig.

5.3 Elektrochemische Eigenschaften der NCM-Kathoden

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens in Halbzellen- bzw. Vollzellenanordnung sowie des Langzeitverhaltens in Vollzellenanordnung beschrieben. Weitere Analysen, hier Röntgenbeugungsanalysen elektrochemisch ungealterten und gealterten NCM-Kathoden, schließen sich an. Abschließend werden die Ergebnisse in Abschnitt 5.3.5 diskutiert und mit den Ergebnissen der Mikrostrukturanalyse (vgl. Abschnitt 5.1) korreliert.

5.3.1 Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Halbzellenanordnung

Der Potenzialverlauf des ersten Vollzyklus einer Halbzelle mit NCM-Kathode und Lithium-Gegenelektrode ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Ausgangspunkt ist lithiiertes NCM-Aktivmaterial. Die beiden Schritte (CC/CV) während der Delithiierung des NCM-Aktivmaterials sind entsprechend vergrößert gekennzeichnet.

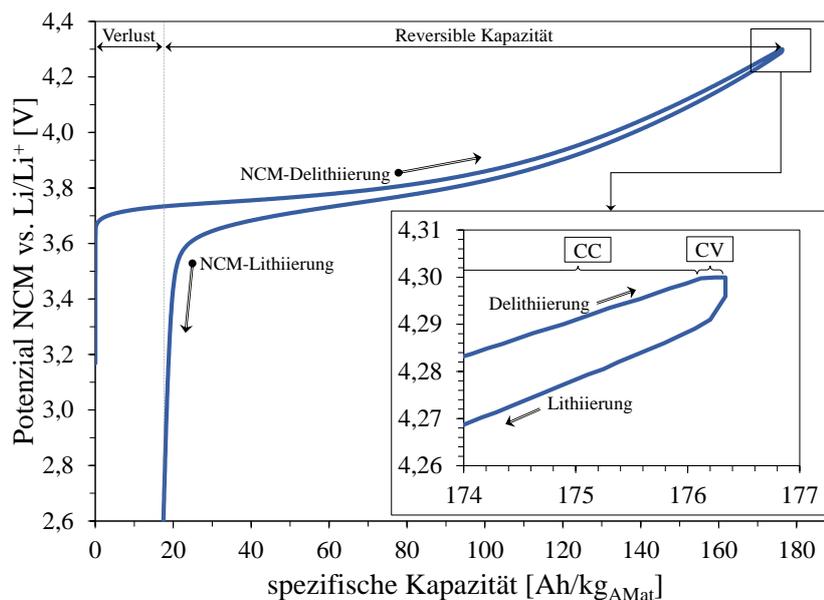


Abbildung 5.24: NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Potenzialverlauf für den ersten (Delithiierung des NCM-Aktivmaterials) bzw. zweiten Halbzyklus (Lithiierung des NCM-Aktivmaterials) mit C/20 (CC), Abschaltstrom bei 4,3 V: C/30 (CV)

Zu Beginn der elektrochemischen Zyklisierung steigt das Potenzial der Halbzelle auf ca. 3,7 V vs. Li/Li⁺ an. Innerhalb des NCM-Aktivmaterials kommt es während der CC-Phase (galvanostatischer Anteil) zunehmend zu einer Verarmung interkalierter Lithium-Ionen, während die Zellspannung bis zu einem Wert von 4,3 V steigt. Es schließt sich der potentiostatische Anteil (CV-Phase) an, in der mit einer zunehmend geringeren Stromrate, der so genannten Abschaltstromrate (bei einer Zellspannung von 4,3 V), weiterhin Lithium-Ionen

aus dem NCM-Aktivmaterial deinterkaliert werden können. Der CV-Bereich ist in Abbildung 5.24 vergrößert dargestellt und fällt für das gewählte Beispiel bei einer Stromrate der vorangegangenen CC-Phase von C/20 verhältnismäßig klein aus. Bei einer Zellspannung von 4,3 V kommt es nicht zu einer vollständigen Delithiierung des NCM-Aktivmaterials. Höhere Zellspannungen liefern zwar mehr Lithium-Ionen aus dem NCM, die Kristallstruktur wird dabei aber instabil. Im ersten Halbzyklus wird eine Kapazität von ca. 176 Ah/kg umgesetzt. Anschließend – im zweiten Halbzyklus – kehren sich die Prozesse um, die Lithium-Ionen interkalieren wieder in das NCM-Aktivmaterial. Mit ca. 158 Ah/kg wird ca. 10 % weniger Kapazität im zweiten Halbzyklus umgesetzt. Es liegt ein Kapazitätsverlust nach Abschluss des ersten Vollzyklus von ca. 18 Ah/kg vor.

In Abbildung 5.25 ist die spezifische Kapazität der Kathode in Abhängigkeit der C-Rate für unterschiedliche Kathodenporositäten zwischen 50 und 18 % dargestellt. Das zugrundeliegende Zyklierprotokoll ist in Tabelle 4.4 hinterlegt. Alle Stromraten wurden mit derselben Probe eines bestimmten Kompaktierungsgrades getestet. Zu jeder Stromrate gehören stets zwei Vollzyklen. Die dargestellt spezifische Kapazität wurde aus dem zweiten Halbzyklus, dem Lithiierungsvorgang des NCM-Aktivmaterials, ermittelt.

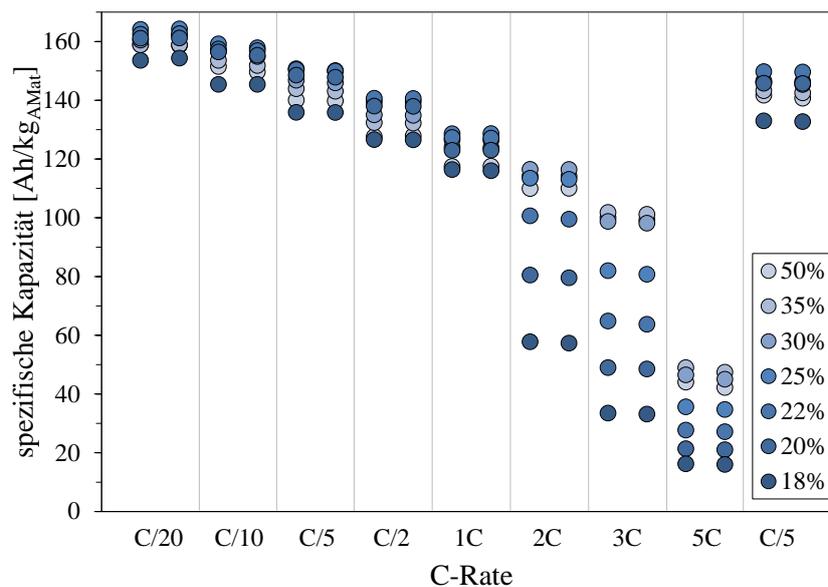


Abbildung 5.25: NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Spezifische Kapazität unterschiedlicher Porositäten in Abhängigkeit von C-Raten zwischen C/20 und 5C

Für eine Stromrate von C/20 liegen die spezifischen Kapazitäten zwischen ca. 158 und 164 Ah/kg für NCM-Kathoden mit einer Porosität $\geq 20\%$. Lediglich die Proben mit 18 % Porosität weisen mit ca. 154 Ah/kg eine um ca. 4 % geringere spezifische Kapazität vom theoretischen Wert von 160 Ah/kg für $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ aus. Mit zunehmender Kompaktierung steigt zunächst die spezifische Kapazität leicht an, bevor sie ab einer bestimmten Porosität wieder leicht sinkt. Dieses Verhalten wurde für alle Stromraten, jedoch mit unter-

schiedlicher Ausprägung, beobachtet. Ferner sinkt die spezifische Kapazität aller betrachteten Kompaktierungsgrade bis zu einer Stromrate von 1C auf ca. 116-127 Ah/kg zunächst gleichmäßig und noch nahezu unabhängig von der Porosität der NCM-Kathoden. Für eine Stromrate von 2C zeigt sich hingegen ein deutlicher Abfall der spezifischen Kapazität für Kathoden mit 22 % (Abfall um ca. 22 % im Vergleich zu 1C), 20 % (Abfall um ca. 35 %) und 18 % Porosität (Abfall um ca. 50 %). Bei 3C liegt die spezifische Kapazität zwischen ca. 101 Ah/kg (35 % Porosität) und ca. 33 Ah/kg für eine Porosität von 18 %. Zudem zeigt sich ein deutlicher Rückgang der spezifischen Kapazität für Proben mit 25 % Porosität im Vergleich zu den Werten bei 2C. Für eine Stromrate von 5C liegen die spezifischen Kapazitäten auch für die unverdichteten bzw. moderat verdichteten Kathoden lediglich zwischen ca. 47 Ah/kg (35 % Porosität) und ca. 16 Ah/kg (18 % Porosität). Die spezifischen Kapazitäten des 17. und 18. Vollzyklus gleichen nahezu den Werten des 5. und 6. Zyklus, zyklisiert jeweils mit C/5.

Das Verhältnis der Kapazität aus Lithiierungs- zum Delithiierungsvorgang der NCM-Kathoden vs. Lithium-Gegenelektrode in Halbzellenanordnung gibt die Coulomb-Effizienz. Sie ist in [Abbildung 5.26](#) dargestellt ist.

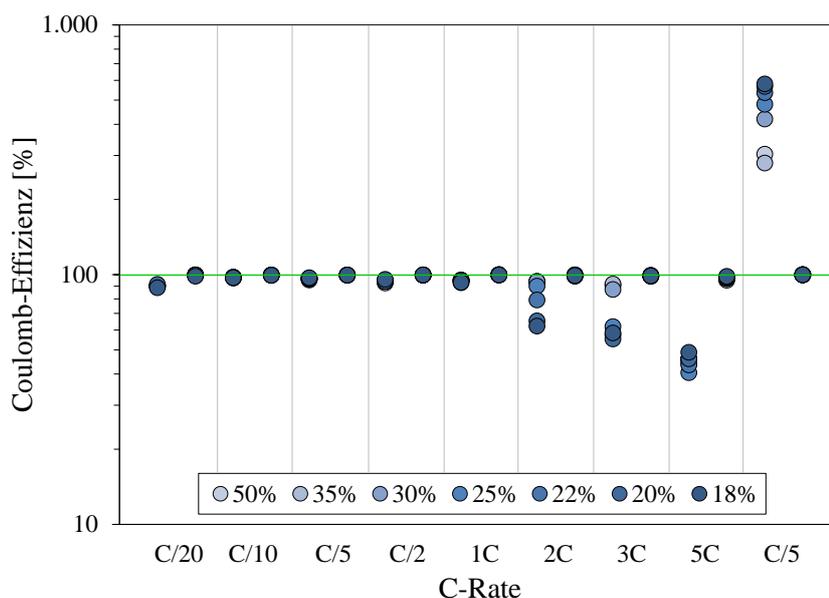


Abbildung 5.26: NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Coulomb-Effizienz (Verhältnis zwischen Lithiierungs- und Delithiierungsanteil des NCM-Aktivmaterials) in Abhängigkeit unterschiedlicher C-Raten

Im ersten Zyklus mit einer Stromrate von C/20 liegen die Coulomb-Effizienzen bei ca. 90 % für alle Kompaktierungsgrade. Es konnte demzufolge mehr Lithium aus dem NCM-Aktivmaterial deinterkaliert, als anschließend wieder interkaliert werden. Für den zweiten Zyklus bei C/20 liegen die Lithiierungs- zu Delithiierungsanteile zwischen 98,5-99,8 %. Bis zu einer Stromrate von 1C konnten anschließend für den jeweils ersten Zyklus einer

höheren Stromrate Coulomb-Effizienzen $< 92\%$, für den zweiten Zyklus der entsprechenden Stromrate $< 99\%$ ermittelt werden. Für Stromraten von 2C, 3C bzw. 5C sinken die Coulomb-Effizienzen des jeweils ersten Zyklus, zunehmend abhängig von der Porosität der NCM-Kathoden. Für 2C ergeben sich Werte um 90% für Porositäten $\geq 25\%$, ca. 79% für Porositäten von 22% und $62-65\%$ für Porositäten $\leq 20\%$. Deutlicher ist die Ausprägung bei 3C. Für eine Stromrate von 5C liegen die Coulomb-Effizienzen für alle Porositäten bei $40-48\%$. Demgegenüber liegen die Lithiierungs- zu Delithiierungsanteile für den jeweils zweiten Zyklus bei mind. $99,1\%$ (2C), $98,4\%$ (3C) und $95,0\%$ für eine Stromrate von 5C. Nach den beiden Zyklen mit 5C schließen zwei Zyklen mit C/5 an. Beim ersten C/5-Zyklus liegt ein höherer Lithiierungsanteil im Vergleich zum delithiierten Lithium der NCM-Kathoden vor. Mit zunehmender Kompaktierung steigt die Coulomb-Effizienz von ca. 280% (für 35% Porosität) auf ca. 480% (25% Porosität) bzw. ca. 580% für 18% Porosität der Kathoden.

Die relative Kapazität des NCM-Lithiierungsvorganges bei unterschiedlichen Stromraten $x\text{C}$ ($x = 1/10$ bis 5), jeweils aus dem zweiten Vollzyklus, hier bezogen auf die Kapazität bei einer Stromrate von C/20, ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Das Verhältnis zwischen den Kapazitäten bei höheren Stromraten im Vergleich zu einer Stromrate, die nahezu Gleichgewichtsbedingungen entspricht, wird als Ratenfähigkeit bezeichnet.

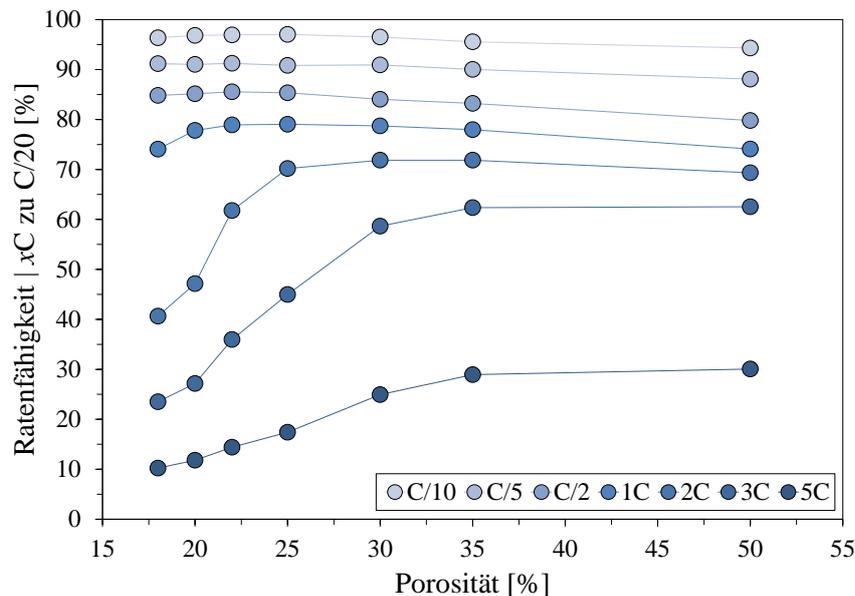


Abbildung 5.27: NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | relative Kapazität bei $x\text{C}$ ($x = 1/10, 1/5, 1/2, 1, 2, 3$ bzw. 5) bezogen auf C/20 in Abhängigkeit der Porosität

Nahezu porositätsunabhängig ist die Ratenfähigkeit der NCM-Kathoden in Halbzellen bei Stromraten bis C/2. Bis dahin nimmt sie mit steigender Stromrate bis auf Werte um ca. $80-85\%$ zur Referenz bei C/20 ab. Für eine Stromrate von 1C zeigt sich eine erste Abhängigkeit der Ratenfähigkeit bei hohen Kompaktierungsgraden bzw. Porositäten $< 22\%$. Deutlich ausgeprägter zeigt sich der Unterschied der Kapazität bei Stromraten von 2C in Bezug auf die

Kapazitäten bei C/20. Hier sinkt die Ratenfähigkeit von ca. 70 % bei einer Porosität von 30 % auf ca. 42 % für Porositäten von 18 % der NCM-Kathoden. Bei einer Stromrate von 5C liegt die Ratenfähigkeit bei ca. 30 % für unverdichtete Proben und sinkt auf ca. 10 % für Proben mit 18 % Porosität.

Zwei prinzipielle Auswirkungen einer zunehmenden Kompaktierung seien hier im Hinblick auf die spezifische Kapazität und das Aktivmassenvolumen für die weiteren Betrachtungen noch einmal gegenübergestellt: Zum einen sinkt im Wesentlichen die spezifische Kapazität der NCM-Kathoden mit zunehmender Verdichtung und steigender Stromrate. Auf der anderen Seite wird das Aktivmassenvolumen mit fortschreitender Verdichtung zunehmend reduziert. Der Einfluss des Aktivmassenvolumens in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades bei unterschiedlichen Stromraten wird in der Kapazitätsdichte $[\text{Ah}/l_{AMas}]$ wiedergegeben. Sie wurde aus dem Lithierungsanteil des jeweils zweiten Vollzyklus ermittelt und ist in Abbildung 5.28 dargestellt.

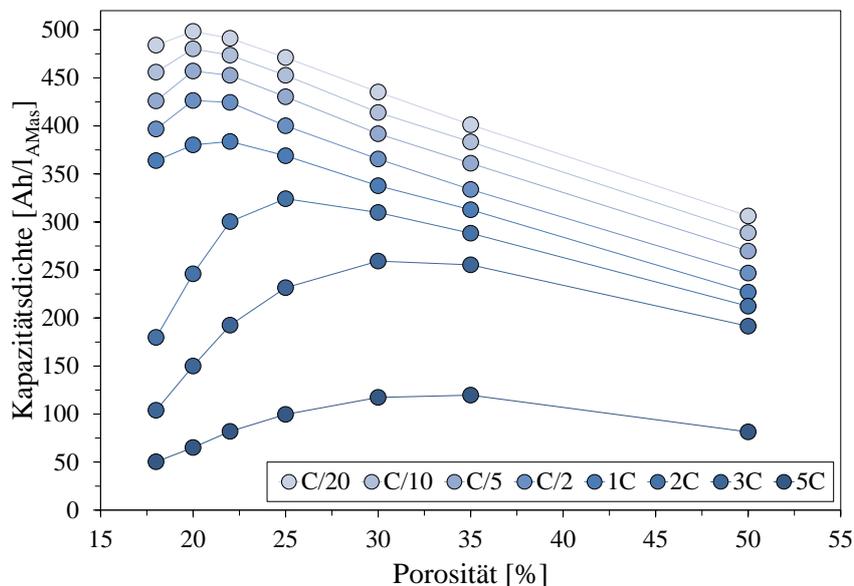


Abbildung 5.28: NCM-Kathoden vs. Lithium-Gegenelektrode | Kapazitätsdichte bei C-Raten zwischen C/20 und 5C in Abhängigkeit unterschiedlicher Porositäten

Für alle betrachteten Stromraten zwischen C/20 und 5C steigt zunächst die Kapazitätsdichte nahezu linear an, ehe sie bei einer Stromraten abhängigen Porosität ein Maximum erreicht und bei weiter steigender Kompaktierung wieder kleiner wird. So steigt bspw. die Kapazitätsdichte bei C/20 von ca. 306 Ah/l für unverdichtete Proben auf ca. 498 Ah/l bei einer Porosität von 20 % bzw. ca. 484 Ah/l für die höchste Verdichtungsstufe. Bei ca. 20 % Porosität liegt für C/20 die höchste Kapazitätsdichte vor. Bei einer Stromrate von 2C steigt die Kapazitätsdichte zunächst von ca. 212 Ah/l (50 % Porosität) auf maximal ca. 324 Ah/l bei einer Porosität von 25 % und sinkt dann auf ca. 180 Ah/l bei 18 % Porosität der NCM-

Kathoden. Mit steigender Stromrate verschiebt sich das Maximum der Kapazitätsdichte zu geringeren Kompaktierungsgraden bzw. höheren Porositäten der NCM-Kathoden.

5.3.2 Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung

Das elektrochemische Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung wurde anhand des in Tabelle 4.5 aufgeführten Zyklierprotokolls ermittelt. Die spezifische Kapazität, ermittelt aus dem zweiten Halbzyklus (Lithiierung der NCM-Kathode $\hat{=}$ Delithiierung der Graphit-Anode), für Stromraten zwischen C/5 und 5C und unterschiedlichen Kathodenporositäten ist in Abbildung 5.29 dargestellt.

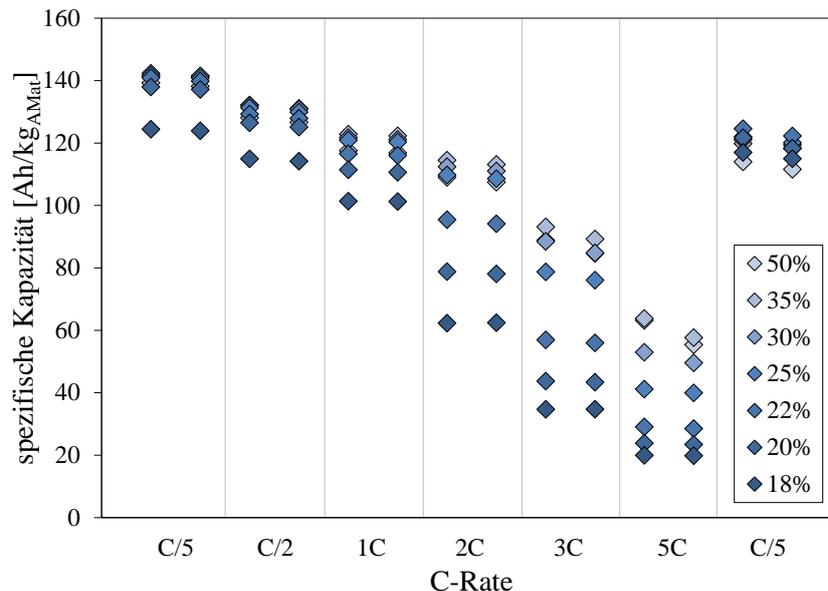


Abbildung 5.29: NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | Spezifische Kapazität bezogen auf das NCM-Aktivmaterialgewicht für unterschiedliche C-Raten zwischen C/5 und 5C

Für eine Stromrate von C/5 liegt die spezifische Kapazität zwischen ca. 138-142 Ah/kg für Porositäten der NCM-Kathoden zwischen 50 und 20 %. Die höchsten spezifischen Kapazitäten weisen moderat verdichtete Proben auf. Mit steigender Stromrate fällt die spezifische Kapazität für alle Kompaktierungsgrade und es kommt (vorzugsweise ab Stromraten von 2C) zu einer ansteigenden Divergenz der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit der Porosität der NCM-Kathoden. So liegen beispielsweise bei 2C die spezifischen Kapazitäten für Porositäten $\geq 25\%$ bei ca. 110-115 Ah/kg. Für eine Porosität von 20 % sinkt die spezifische Kapazität auf ca. 78 Ah/kg bzw. weiter auf 62 Ah/kg bei 18 % Porosität. Bei einer Stromrate von 5C sinkt die spezifische Kapazität deutlich von ca. 60 Ah/kg für unverdichtete und moderat verdichtete Proben auf unter 25 Ah/kg für Proben mit Porositäten $\leq 20\%$. Ferner variieren die spezifischen Kapazitäten zunehmend zwischen dem ersten und zweiten Vollzyklus bei hohen Stromraten, vorzugsweise bei unverdichteten und moderat verdichteten

Proben. Zudem konnten mit den abschließenden zwei Zyklen bei C/5 nicht mehr die spezifischen Kapazitäten der ersten beiden Zyklen, ebenfalls zyklisiert bei C/5, erreicht werden. Es liegt ein Rückgang um ca. 13-18 % vor, wenngleich die Proben mit der höchsten Kompaktierung mit ca. 6 % einen vergleichsweise geringeren Rückgang der spezifischen Kapazität aufweisen.

In den Abbildungen 5.30 bzw. 5.31 sind die spezifische Energie und die spezifische Leistung (gravimetrische Betrachtung) bzw. die Energiedichte und Leistungsdichte (volumetrische Betrachtung) in Ragone-Darstellung gegenübergestellt. Energie und Leistung wurden jeweils aus der Kapazität, die während der Lithiierung der NCM-Kathoden bzw. Delithiierung der Graphit-Anoden umgesetzt wird, ermittelt. Die Datenpunkte für unterschiedliche Kathodenporositäten sind jeweils einer Stromrate zwischen C/5 und 5C zugeordnet.

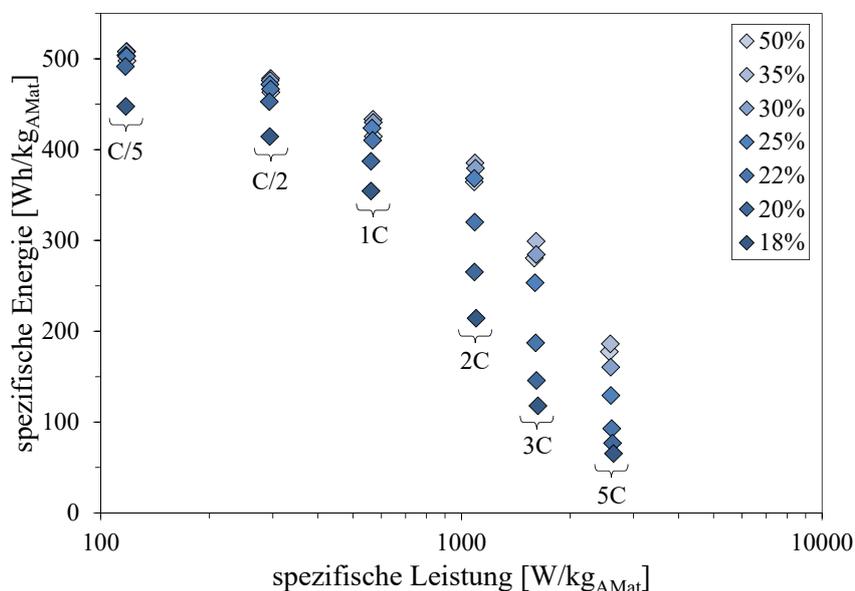


Abbildung 5.30: NCM-Elektroden (variiere Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | Ragone-Plot: spezifische Energie vs. spezifische Leistung

Grundsätzlich steigt mit zunehmender Stromrate die spezifische Leistung der Vollzellen. Für C/5 liegt die spezifische Leistung bei ca. 118 W/kg und steigt auf ca. 565 W/kg bei 1C bzw. ca. 2600 W/kg für 5C. Demgegenüber nimmt die spezifische Energie mit steigender Stromrate ab. Die höchste spezifische Energie von ca. 508 Wh/kg liegt bei einer Porosität der NCM-Kathoden von 35 % und einer Stromrate von C/5. Während die spezifische Leistung nahezu unabhängig von der Porosität der NCM-Kathoden ist, weisen vor allem die hochverdichteten Proben mit Porositäten < 25 % bei steigenden Stromraten bis 2C eine vergleichsweise geringere spezifische Energie gegenüber den unverdichteten und moderat verdichteten Proben auf. So liegen die Werte der spezifischen Energie zwischen 385 Wh/kg für 35 % Porosität und ca. 214 Wh/kg für 18 % Porosität. Bei noch höheren Stromraten bis 5C

sinkt die spezifische Energie zunehmend auch bei Proben mit Porositäten $\geq 25\%$ und liegt unter 190 Wh/kg .

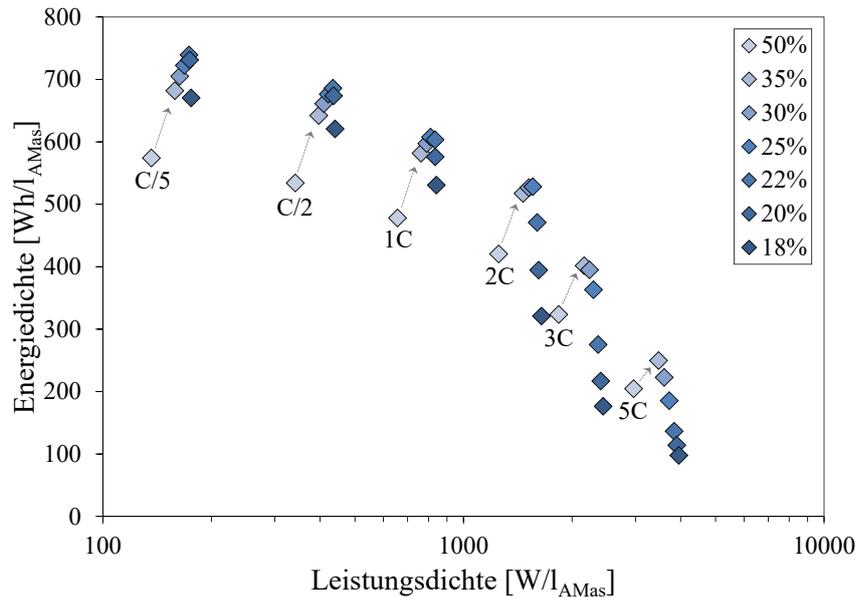


Abbildung 5.31: NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | Ragone-Plot: Energiedichte vs. Leistungsdichte

Bei der volumetrischen Betrachtung verändern sich Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromrate und den Porositäten der NCM-Kathoden. Für eine Stromrate von C/5 steigen zunächst vom unverdichteten Zustand sowohl Energie- als auch Leistungsdichte mit zunehmender Kompaktierung bis zu einer Porosität von 22 % an; von ca. 574 Wh/l auf ca. 739 Wh/l bzw. ca. 136 W/l auf ca. 173 W/l. Während die Energiedichte mit weiter steigender Verdichtung wieder abfällt (auf ca. 670 Wh/l bei 18 % Porosität), steigt die Leistungsdichte weiter moderat an (auf ca. 176 W/l bei 18 % Porosität). Prinzipiell liegt dieses Verhalten bei allen anderen Stromraten ebenfalls vor, wenngleich sich mit weiter steigender Stromrate als auch innerhalb einer Stromrate mit zunehmender Kompaktierung stets die Leistungsdichte erhöht. Das Maximum der Energiedichte sinkt hingegen mit zunehmender Stromrate und verschiebt sich zugleich zu geringeren Kompaktierungsgraden. So liegt die höchste Energiedichte bei 1C bei ca. 607 Wh/l und einer Porosität von ca. 25 % bzw. bei 5C bei ca. 250 Wh/l und einer Porosität von ca. 35 %.

5.3.3 Elektrochemisches Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung

Das elektrochemische Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung wurde mittels des in Tabelle 4.6 aufgeführten Zyklierprotokoll ermittelt. Die spezifische Kapazität ist für unterschiedliche Kathodenporositäten in Abbildung 5.32 dargestellt und wurde jeweils aus dem zweiten Halbzyklus ermittelt.

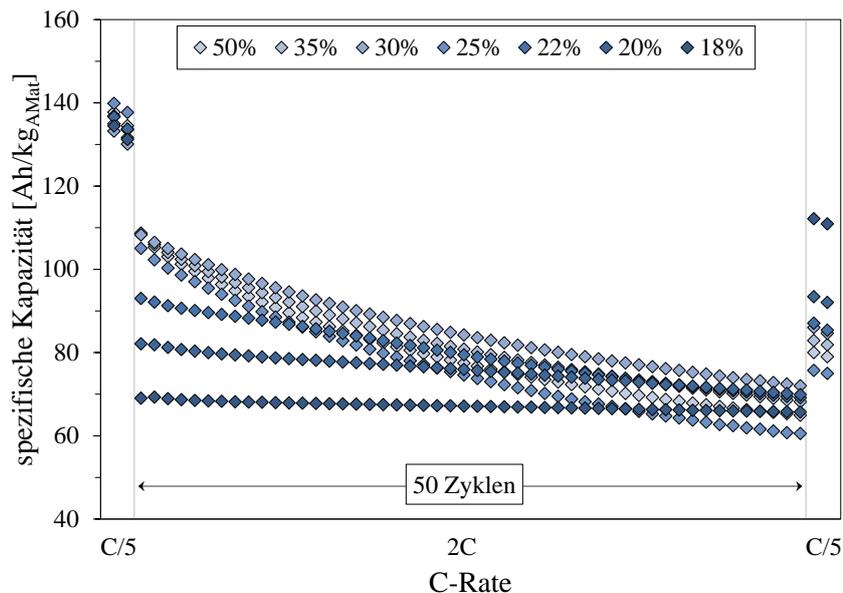


Abbildung 5.32: NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | spezifische Kapazität in Abhängigkeit unterschiedlicher Kathodenporositäten

Die Testzellen mit Kathodenporositäten zwischen ca. 50 und 25 % zeigen nahezu unabhängig vom Grad der Verdichtung einen vergleichsweise gleichmäßigen Abfall der spezifischen Kapazität innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen. Es liegt eine spezifische Kapazität der Kathoden von ca. 106-110 Ah/kg nach dem ersten 2C-Zyklus bzw. eine spezifische Kapazität zwischen 60-70 Ah/kg nach dem letzten (50.) 2C-Zyklus für Porositäten $\geq 25\%$ vor. Mit höheren Kompaktierungsgraden, die zu Porositäten von 22, 20 und 18 % führen, liegen mit Beginn der 2C-Zyklen-Phase mit ca. 95, ca. 82 und ca. 70 Ah/kg vergleichsweise geringere spezifische Kapazitäten vor, die im Laufe der fünfzig 2C-Zyklen zunehmend weniger Kapazität einbüßen. Aus den abschließend durchgeführten C/5-Zyklen (53. und 54. Zyklus) kann in Verbindung mit den Eingangszyklierungen (ebenfalls mit C/5) der Kapazitätsverlust während der Zyklisierung ermittelt werden. Dies gibt einen Hinweis auf das Gesamtalterungsverhalten der Zellen.

Der Gesundheitszustand (SoH), ermittelt aus dem Verhältnis der spezifischen Kapazitäten bei C/5 (jeweils zweiter Halbzyklus des zweiten und 53. Zyklus aus Zyklieprotokoll in Tabelle 4.6) vor und nach den fünfzig 2C-Zyklen, sowie die verrichtete Arbeit (Summe der spezifischen Energien aus den zweiten Halbzyklen – NCM-Lithierungs- und der Graphit-Delithierungsphase – der fünfzig 2C-Zyklen) sind in Abhängigkeit der Porosität der NCM-Kathoden in Abbildung 5.33 dargestellt.

Bei Zellen mit einer Porosität der NCM-Kathoden $\geq 25\%$ liegt ein nahezu gleicher Kapazitätsverlust auf ca. 57-58 % des Ausgangswertes vor. Mit weiter steigender Kompaktierung (Porositäten von 22 bzw. 20 %) steigt der SoH-Wert auf 62 bzw. 68 %. Vollzellen mit NCM-

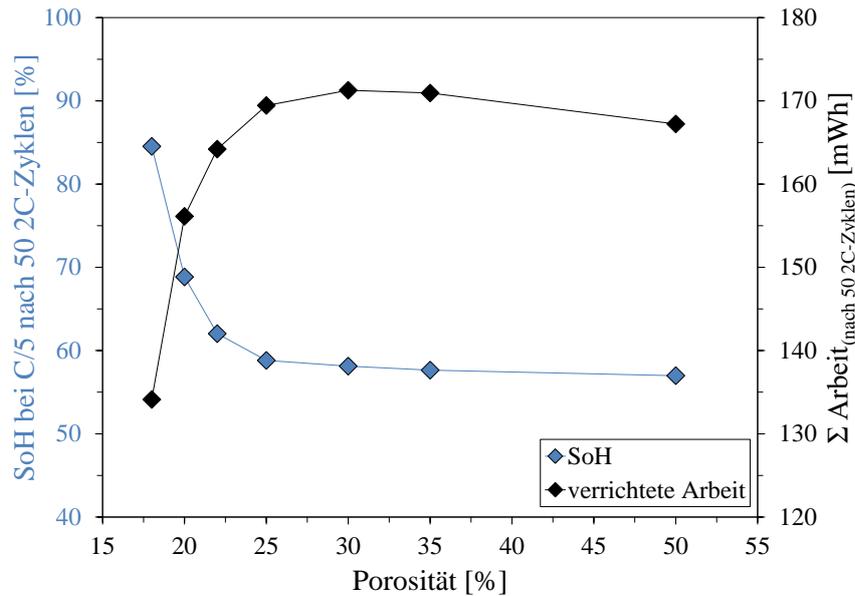


Abbildung 5.33: NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen (linke Ordinate) sowie Summe der verrichteten Arbeit innerhalb fünfzig 2C-Zyklen (rechte Ordinate) für unterschiedliche Kathodenporositäten

Kathoden einer Porosität von 18 % zeigen den geringsten Kapazitätsverlust von ca. 15 % und somit die geringste Alterung. Die verrichtete elektrische Arbeit, die innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen umgesetzt wurde, zeigt einen entgegengesetzten Trend: Zellen mit moderat kompaktierten Kathoden ($25 \% \leq \text{Porosität} \leq 50 \%$) kommen auf ca. 167-172 mWh. Das Maximum liegt bei ca. 30 % Porosität der Kathode. Mit weiter steigender Verdichtung (Porosität $< 25 \%$) sinkt die verrichtete Arbeit für Zellen mit Porositäten von 22, 20 bzw. 18 % auf ca. 165, ca. 157 bzw. ca. 135 mWh. Zudem wurden Testzellen mit Referenzelektrode aufgebaut und die Potenziale zwischen Graphit-Gegenelektrode und der Lithium-Referenzelektrode für unterschiedlich verdichtete NCM-Kathoden aufgenommen. Hierfür wurde das Zyklierprotokoll für das elektrochemische Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung (vgl. Tabelle 4.6) verwendet. Für den zweiten und dritten Vollzyklus aus dem Zyklierprotokoll sind diese Potenzialverläufe in Abbildung 5.34 für eine Stromrate von C/5 (oberes) und 2C (unteres Diagramm) dargestellt.

Das Anoden-Potenzial vs. Li/Li⁺-Referenzelektrode liegt bei einer Stromrate von C/5 unabhängig von den betrachteten Porositäten der NCM-Kathoden (50 % bis 18 %) oberhalb 0,0 V (vgl. oberes Diagramm in Abbildung 5.34). Demgegenüber verändern sich die Potenzialverläufe der Graphit-Anode vs. Li/Li⁺ bei einer Stromrate von 2C (vgl. unteres Diagramm in Abbildung 5.34). Für Zellen mit Kathodenporositäten $\geq 30 \%$ fällt das Anoden-Potenzial während des Ladevorgangs unter 0,0 V, während es bei Zellen mit höher verdichteten Kathoden (22 % und 18 % Porosität) oberhalb 0,0 V verläuft.

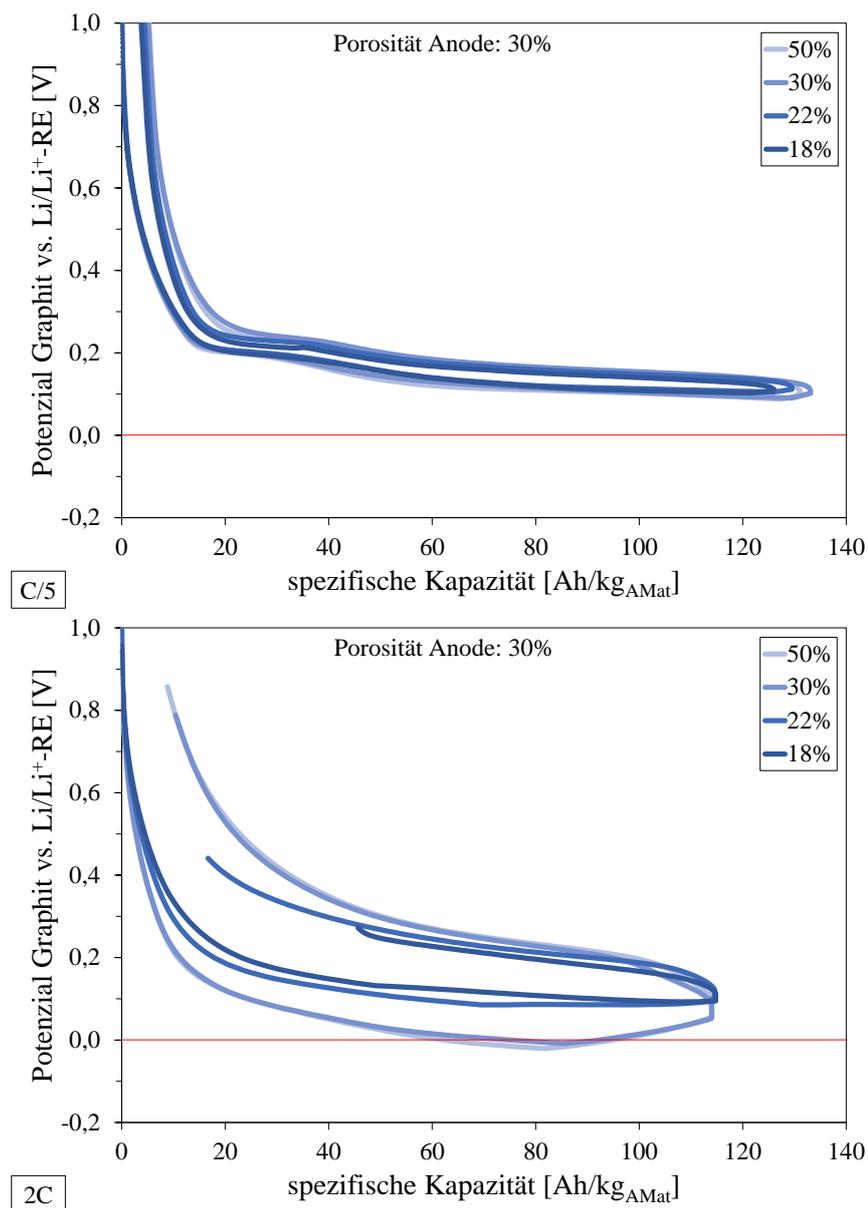


Abbildung 5.34: Vollzelle mit NCM-Kathode (variierende Porosität) und Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | Potenzialverlauf zwischen Graphit-Anode und Li/Li⁺-Referenzelektrode für Kathodenporositäten von 50, 30, 22, und 18 % Porosität bei C/5 (oben) und 2C (unten)

5.3.4 Zusätzliche Analysen an zyklerten NCM-Kathoden

Aus den Testzellen des elektrochemischen Langzeitverhaltens wurden Röntgenbeugungsanalysen (XRD) an unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden im ungealterten und gealterten Zustand durchgeführt. Der ‚ungealterte‘ Zustand ist einer Zyklierung mit zwei C/5-Zyklen, bei der anschließend die NCM-Kathode mit einer Stromrate von C/5 auf eine Zellspannung von 4,2 V delithiiert wurde, gleichzusetzen. Der ‚gealterte‘ Zustand basiert auf zwei C/5, fünfzig 2C und zwei C/5-Zyklen, wobei abschließend ebenfalls das NCM-Aktivmaterial mit einer Stromrate von C/5 bis zu einer Zellspannung von 4,2 V delithiiert

wurde. Abbildung 5.35 zeigt die Diffraktogramme von gealterten Kathoden mit Porositäten von 50 %, 30 % und 18 % mit dicken, in Blautönen gehaltenen Kurvenverläufen. Die Ergebnisse der ungealterten Zellen zeigen keine Abhängigkeit von der Porosität der NCM-Kathoden. Daher wird nur ein Verlauf repräsentativ als dünner, schwarzer Verlauf dargestellt.

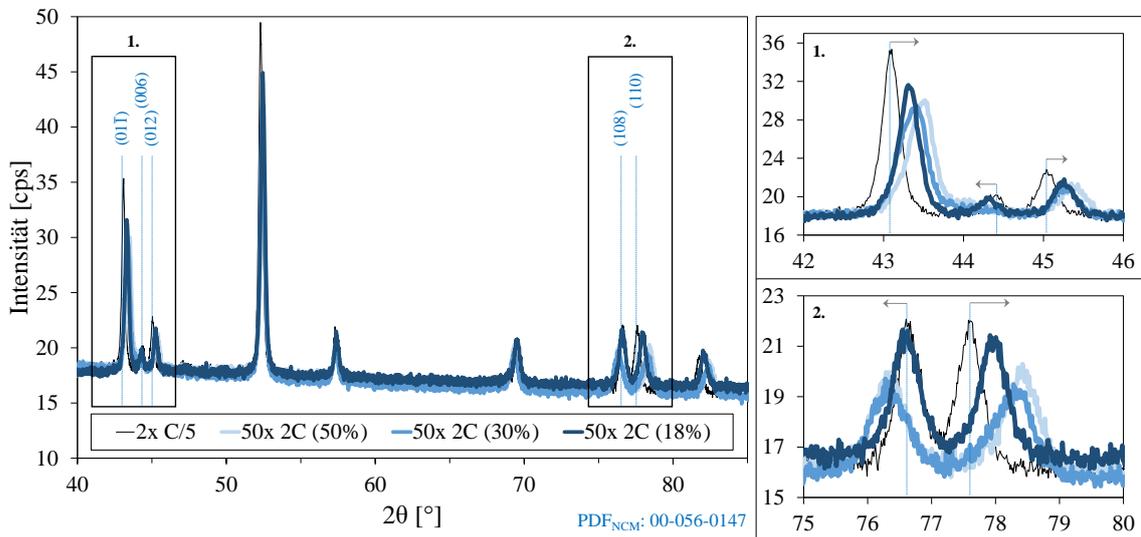


Abbildung 5.35: XRD-Diffraktogramme der elektrochemisch ungealterten (zykliert mit 2x C/5) und der elektrochemisch gealterten (50x 2C) NCM-Kathoden | letzter Zyklrierschritt: Lithiierung der NCM-Kathoden mit C/5 auf eine Zellspannung von 4,2 V vs. Graphit-Anode; Hinweis: dargestellt sind lediglich die Diffraktogramme der NCM-Kathoden mit 50, 30 und 18 % Porosität nach abgeschlossener Zyklisierung

Die Bereiche von $2\theta = 42-46^\circ$ und $75-80^\circ$ sind vergrößert dargestellt. Es kommt in Abhängigkeit der Kompaktierung der NCM-Kathoden zu einer Verschiebung der Peaklagen der NCM-Netzebenen (PDF_{NCM}: 00-056-0147) nach einer elektrochemischen Zyklisierung mit fünfzig 2C-Zyklen. Bei den Netzebenen (01 $\bar{1}$), (012) und (110) kommt es zu einer Verschiebung der Peakpositionen zu höheren Beugungswinkeln, bei den Netzebenen (006) und (108) zu kleineren Beugungswinkeln. Abbildung 5.36 zeigt die entsprechenden Gitterparameter (hier: c-Achse) des Aktivmaterials $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ als Ergebnis der Rietveld-Analyse aus den Diffraktogrammen der unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden.

Die elektrochemisch ungealterten Proben weisen, unabhängig von der Porosität der NCM-Aktivmasse, einen Netzebenenabstand auf der c-Achse von ca. $14,28 \text{ \AA}$ auf. Nach einer elektrochemischen Zyklisierung mit fünfzig 2C-Zyklen vergrößert sich der Netzebenenabstand auf der c-Achse für unverdichtete und moderat verdichtete Proben (Porosität: 35 und 30 %) auf ca. $14,36 \text{ \AA}$ (Anstieg um 0,56 %). Zeitgleich verringert sich der Netzebenenabstand auf der a-Achse (nicht im Diagramm dargestellt). Für NCM-Kathoden mit einer Porosität von 25 % und deutlicher bei einer Porosität von 18 % ist der Anstieg des Netzebenenabstandes auf der c-Achse mit 0,42 % (ca. $14,34 \text{ \AA}$) bzw. 0,07 % (ca. $14,29 \text{ \AA}$) geringer ausgeprägt.

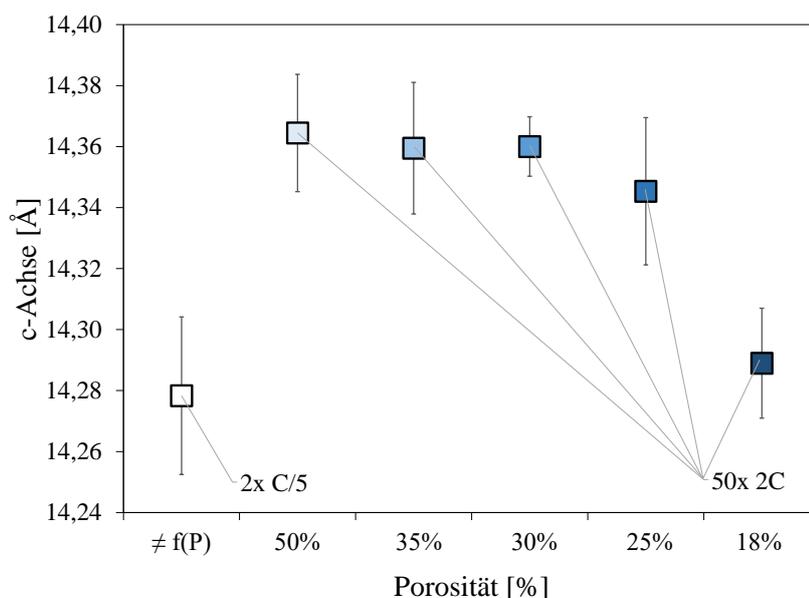


Abbildung 5.36: Ergebnisse der Rietveld-Analyse: Gitterkonstante der c-Achse innerhalb des NCM-Kristallgitters in Abhängigkeit der elektrochemischen Alterung mit 50 Zyklen und einer Stromrate von 2C bei unterschiedlichen Porositäten der NCM-Kathoden

5.3.5 Diskussion

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden in einem Bereich zwischen 50 und 18 % Porosität in Halb- (vs. Li/Li⁺-Gegenelektrode) bzw. Vollzellenanordnung (vs. Graphit-Gegenelektroden mit stets 30 % Porosität) werden in diesem Abschnitt mit den Erkenntnissen aus der Mikrostrukturanalyse (vgl. Abschnitt 5.1) diskutiert.

Aus den Ergebnissen des elektrochemischen Kurzzeitverhalten können Rückschlüsse für eine optimale Mikrostruktur der Elektroden-Aktivmasse bei unterschiedlichen Betriebssituationen bzw. Applikationen, wie z.B. einer Überlandfahrt (geringe Stromrate < 1C) oder dem Schnellladen eines Elektrofahrzeugs (hohe Stromrate ≥ 2C), gezogen werden. Eine entsprechende Optimierung der Elektroden für einen konkreten Anwendungsfall führt zu einer Unterteilung in Energie- bzw. Leistungszellen [14]. Dies gilt gleichermaßen für die Betrachtungen in Abschnitt 5.4.5.

Zur Bewertung unterschiedlicher Belastungen in Abhängigkeit der Porosität und Stromrate sind auszugsweise die Potenzialverläufe und die erzielten spezifischen Kapazitäten für zwei verschiedene Porositäten der NCM-Kathoden (30 und 20 %) in Halbzellen vs. Lithium-Gegenelektrode bei drei unterschiedlichen Stromraten C/20, C/2 und 2C (jeweils der zweite Vollzyklus) in Abbildung 5.37 dargestellt.

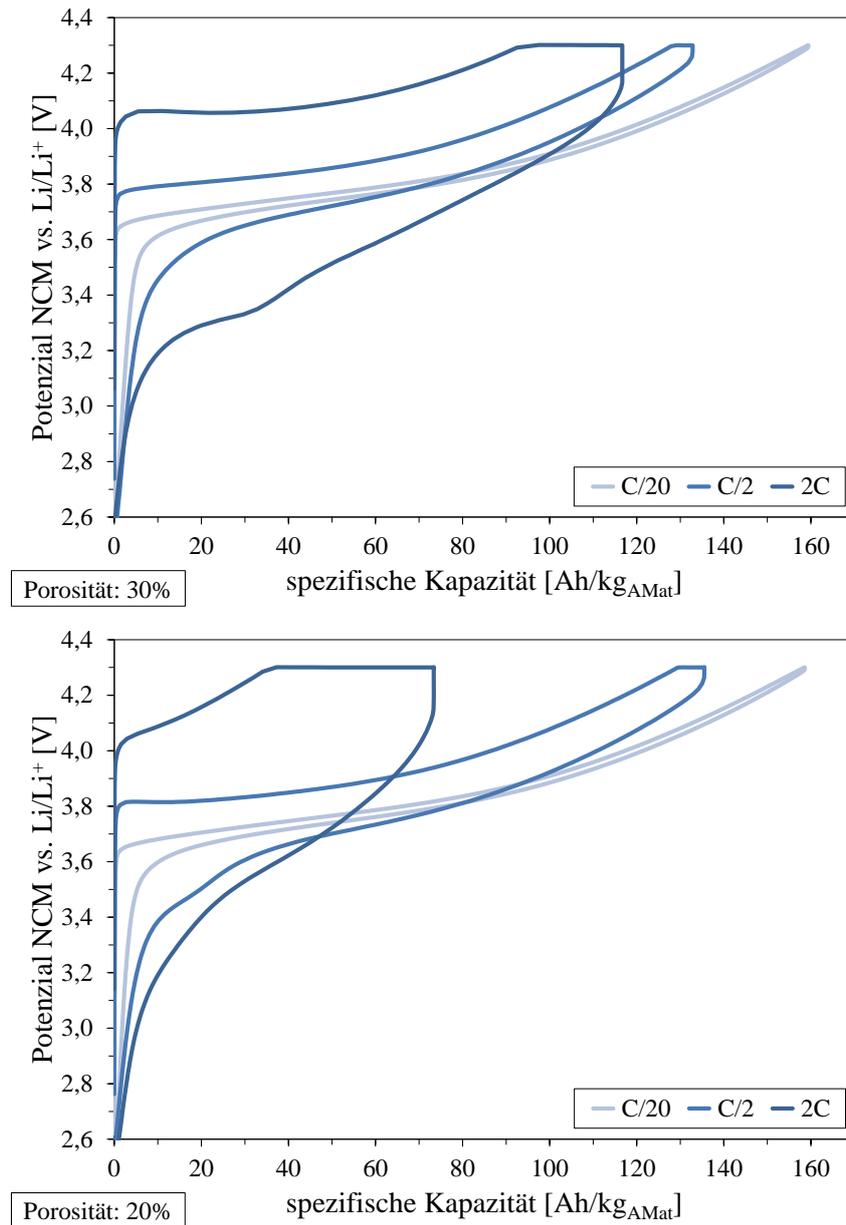


Abbildung 5.37: NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Potenzialverlauf mit 30 % (oben) bzw. 20 % (unten) Porosität der NCM-Elektrode für Lade- bzw. Entladevorgänge mit C/20, C/2 und 2C; Hinweis: Dargestellt ist jeweils der zweite Vollzyklus der jeweiligen Stromrate aus dem Zyklierprotokoll in Tabelle 4.4.

Der innerhalb eines Vollzyklus ablaufende Delithierungs- (erster Halbzyklus) bzw. Lithierungsvorgang (zweiter Halbzyklus) des NCM-Aktivmaterials entspricht dem Lade- bzw. Entladevorgang in Vollzellenanordnung. In Tabelle 5.3 sind die jeweiligen CC- bzw. CV-Anteile als Anteil an der Gesamtkapazität bzw. -delithierung aufgeführt.

Für kleine Stromraten (bspw. C/20) können die kinetischen Prozesse für fast alle betrachteten Kompaktierungsgrade der NCM-Kathoden (Porosität: $\geq 20\%$) nahezu ungehindert ablaufen. Es treten nur im geringen Maße kinetische Effekte auf, die zu Überspannungen füh-

Tabelle 5.3: Prozentualer Anteil vom CC- bzw. CV-Ladevorgang (Delithiierung des NCM-Aktivmaterials) in Bezug auf Abbildung 5.37

	—Porosität 30 %—			—Porosität 20 %—		
	C/20	C/2	2C	C/20	C/2	2C
CC [%]	99,9	96,3	79,3	99,8	95,8	57,7
CV [%]	0,1	3,7	20,7	0,2	4,2	42,3

ren, aber die Ergebnisse nicht wesentlich beeinflussen. Die spezifische Kapazität liegt nahe dem theoretischen Wert von 160 Ah/kg für $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ als Aktivmaterial. Für C/20 spielt demzufolge die veränderte Mikrostruktur der Aktivmasse nur eine untergeordnete Rolle und es liegen nahezu Gleichgewichtsbedingungen in den Transportprozessen während der elektrochemischen Zyklierung vor. Das bedeutet auch, dass bei hohen Kompaktierungsgraden bis 20 % Porosität der Kathoden auch tieferliegende Bereiche des NCM-Aktivmaterials an elektrochemischen Austauschreaktionen beteiligt sind. Die wenigen Porenöffnungen an der Oberfläche, die geringe frei zugängliche Oberfläche der Aktivmaterialpartikel, die nicht direkt von der Binder/Additiv-Phase bedeckt ist, und die wenigen Porenpfade ins Innere der Elektrode können bei entsprechend kleinen Stromraten die Lithium-Ionen-Diffusion und den Lithiumtransfer in/aus das/dem Aktivmaterial absichern. Dennoch zeigt sich innerhalb moderater Stromraten $\leq 1\text{C}$ ein Trend, der für die Vollzellen- im Vergleich zu den Halbzellentests in verstärkter Ausprägung vorliegt (vgl. spezifische Kapazitäten in den Abbildungen 5.25 und 5.29): Mit einsetzender Kompaktierung steigt die spezifische Kapazität zunächst leicht an. Dies wird auf eine verbesserte elektrische Kontaktierung der Aktivmaterialpartikel innerhalb des Binder/Additiv-Gemisches untereinander sowie zum Stromableiter zurückgeführt. Dadurch verringert sich der elektrische Widerstand der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung R_{el} (vgl. Abbildung 5.11 bzw. Gleichung 2.22). Demgegenüber fallen bei konstanter Porosität die spezifischen Kapazitäten bei steigender Stromrate von C/20 auf 1C für alle Porositäten zunehmend leicht, aber gleichmäßig ab. Lediglich die hochverdichteten Kathoden mit ca. 18 % Porosität zeigen bereits einen überdurchschnittlichen Abfall der spezifischen Kapazität im Vergleich zu den geringer verdichteten Proben (vgl. Abbildung 5.25: spezifische Kapazitäten der NCM-Kathoden mit 18 % Porosität). Offensichtlich wirkt infolge der geringen, teilweise abgeschlossenen Porosität und der wenigen offenen Poren an der Elektrodenoberfläche (vgl. Abbildung 5.4) der Ionentransportwiderstand $R_{ion,AMas}$ und der Ladungstransferwiderstand R_{ct} bereits bei einer Stromrate von C/20, sodass erste deutliche Überspannungseffekte bei den hochverdichteten NCM-Kathoden auftreten. Diese verursachen ferner den moderaten Rückgang der spezifischen Kapazität für alle Porositäten mit steigender Stromrate bis 1C.

Für Porositäten $\geq 20\%$ sind die Kathoden nahezu vollständig bei Quasi-Gleichgewichtsbedingungen (C/20) bereits durch den CC-Schritt delithiiert, da der CV-Anteil nur noch einen vernachlässigbaren Beitrag liefert. Mit steigender Stromrate nimmt der potentiostatische Anteil (CV) von der umgesetzten Kapazität während des Delithiierungsvorganges des NCM-Aktivmaterials zu. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Kompaktierungsgrad der Aktivmassenbeschichtung. Beim Vergleich der beiden Porositäten 30 % vs. 20 % der NCM-Kathoden (oberes vs. unteres Diagramm in Abbildung 5.37) sind die Erhöhung des potentiostatischen Anteils, die zurückgehende spezifische Kapazität sowie die zunehmende Überspannung zwischen Delithiierungs- und Lithiierungszyklus bei einer Stromrate auf folgende Effekte mit unterschiedlicher Ausprägung zurückzuführen: Die elektrische Leitfähigkeit wird lediglich bei moderater Kompaktierung aus dem Ausgangszustand verbessert. Demzufolge ist der Ohmsche Anteil der elektrisch leitfähigen Komponenten an der Überspannung für Porositäten $< 35\%$ konstant. Durch die zunehmende Reduzierung zugänglicher Oberflächen der Aktivmaterialpartikel durch direkten Kontakt zur Binder/Additiv-Phase reduziert sich die Oberfläche für den Austausch von Lithium-Ionen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Demgegenüber wird durch die Reduzierung oberflächennaher Porenöffnungen bzw. Porenpfade zu tiefer liegenden Bereichen, die zudem auch Porenbereiche für Austauschreaktionen unzugänglich machen können, die Diffusion der Lithium-Ionen gehemmt (vgl. Abschnitt 5.1.4). Aus den Beziehungen 2.29 bzw. 2.30 leitet sich daher ab, dass sich mit Kompaktierung sowohl der Ladungstransferwiderstand R_{ct} als auch der ionische Widerstand $R_{ion,AMas}$ in der porösen Aktivmassenbeschichtung erhöht. Dies erhöht die Überspannungen sowohl mit zunehmender Kompaktierung (vertikaler Vgl. der Diagramme in Abbildung 5.37) als auch mit steigender Stromrate (horizontaler Vgl. der Diagramme in Abbildung 5.37). Das bedeutet ferner, dass der potentiostatische Anteil (CV) beim Delithiierungsvorgang der NCM-Kathoden mit entsprechend hohen galvanostatischen Stromraten (CC) entscheidend für die verfügbare spezifische Kapazität des anschließenden Lithiierungsvorganges ist [150]. Mit anderen Worten: Würde der Delithiierungsvorgang für hochverdichtete Kathoden (hier: 20 % Porosität) lediglich aus einem 2C-CC-Strom ohne CV-Anteil bestehen, so steht anschließend aus dem 2C-CC-Lithiierungsvorgang lediglich etwas mehr als die Hälfte der spezifischen Kapazität zur Verfügung.

Die Mikrostrukturentwicklung bei hohen Kompaktierungsgraden wirkt sich demzufolge direkt auf die Diffusionsüberspannung aus und ist der limitierende Faktor für die geringer ausfallenden spezifischen Kapazitäten. Zacharias et al. [244] beschreiben, dass der Anteil der Diffusionsüberspannungen bei unverdichteten bzw. moderat verdichteten Kathoden gering ausfällt. Daher können bei hohen Strombelastungen lediglich die NCM-Kathoden mit Porositäten $\geq 30\%$ vergleichsweise hohe spezifische Kapazitäten erreichen. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Ogihara et al. [155, 156] leitet sich für höhere Kompaktierungs-

grade folgendes ab: Die Mikrostruktur der Elektroden-Aktivmasse wird über die Anzahl oberflächennaher Porenöffnungen n_P , von den Durchmessern bzw. Radien der Porenpfade r_P und von den effektiven Längen der Porenpfade l_{eff} beschrieben. Für NCM-Kathoden mit Porositäten bis 18 % besteht demzufolge ein deutlicher Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften aufgrund der Anpassung von n_P , r_P und l_{eff} bei hohen Kompaktierungsgraden. Zwar nimmt gemäß Gleichung 2.30 der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes R_{ct} durch kleiner werdende Porenradien und kürzere Porenpfade zu, der Einfluss des ionischen Widerstandes in der porösen Aktivmasse $R_{ion,AMas}$ überlagert hingegen R_{ct} zunehmend mit steigendem Kompaktierungsgrad. Wenngleich kürzere Porenpfade den ionischen Widerstand $R_{ion,AMas}$ verringern, so ist nicht gesichert, dass durch die Umordnung der Aktivmassenbestandteile ein Austausch mit dem Aktivmaterial gewährleistet ist. Zudem steigt $R_{ion,AMas}$ mit der zurückgehenden Anzahl oberflächennaher Poren und Verringerung der Porenradien infolge der Kompaktierung (vgl. Gleichung 2.29). Das lässt den Schluss zu, dass bei hohen Kompaktierungsgraden $R_{ion,AMas}$ der dominierende Faktor für den Rückgang der spezifischen Kapazität ist und demzufolge auch die spezifische Leistung beeinflusst.

Im Hinblick auf die volumetrische Betrachtung der umgesetzten Kapazität, sprich Kapazitätsdichte (vgl. Abbildung 5.28), ergeben sich folgende Rückschlüsse mit zunehmender Kompaktierung: Die Volumenabnahme durch den Verdichtungsprozess überkompensiert zunächst die moderat abnehmenden spezifischen Kapazitäten. Die Kapazitätsdichte steigt daher zunächst für alle vorliegenden C-Raten mit zunehmender Verdichtung. Ab einer gewissen Porosität ändern sich die Verhältnisse, d.h. die Abnahme der spezifischen Kapazität bei weiterer Verdichtung ist höher als die damit einhergehende, nur noch im geringen Maße vorliegende Volumenreduzierung. Die Kapazitätsdichte sinkt folglich (vgl. [180]). Aus der dargestellten Kapazitätsdichte in Abbildung 5.28 ergibt sich die ‚optimale‘⁹ Porosität der NCM-Kathoden für C-Raten zwischen C/5 und 5C bei den vorliegenden Maxima im Kurvenverlauf. Aus den einzelnen Messungen der Testzellen wurden die optimalen Porositätswerte mittels polynomischer Interpolation 2. Grades für jede Stromrate ermittelt und in Abbildung 5.38 dargestellt.

Aus dieser Darstellung lässt sich für einen konkreten Belastungsfall die optimale Porosität der NCM-Kathoden ableiten. Sie liegen bei moderaten Stromraten bis C/2 zwischen 20-21 % Porosität der Kathode, um ca. 22 % Porosität für Stromraten von 1C, bei ca. 26 % Porosität für 2C und etwa 30-35 % für höhere C-Raten. Daraus folgt, dass für die Auslegung von sog. Energiezellen, die vorwiegend bei Stromraten $\leq 1C$ betrieben werden, ein hoher Kompaktierungsgrad der NCM-Kathoden mit einer Porosität $\leq 22\%$ für einen idealen Volumennutzungsgrad (umgesetzte Kapazität in Bezug auf das Aktivmassenvolumen) angestrebt werden sollte. Demgegenüber ist für die Auslegung von NCM-Kathoden in Leistungszellen,

⁹Als ‚optimale‘ Porosität wird diejenige Porosität bezeichnet, die abhängig von der Stromrate die höchste Kapazitäts-/Energiedichte aufweist.

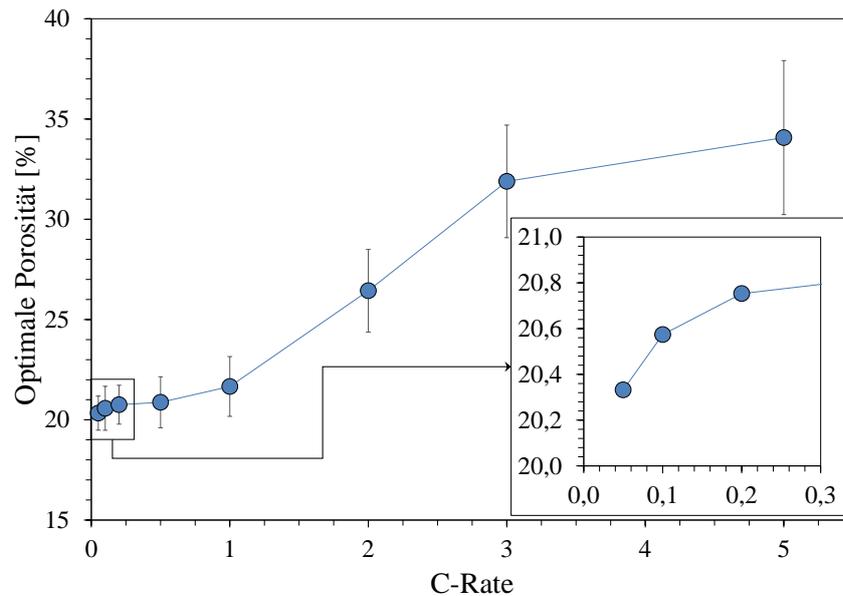


Abbildung 5.38: NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Optimale Porosität ermittelt aus Kapazitätsdichte (vgl. hierzu Abbildung 5.28) für C-Raten zwischen C/20 und 5C

die vorzugsweise mit Stromraten $> 1C$ beaufschlagt werden, eine höhere Porosität notwendig.

Aus den Ergebnissen der spezifischen Energie vs. spezifische Leistung bzw. Energiedichte vs. Leistungsdichte in den Ragone-Plots aus den Abbildungen 5.30 und 5.31 lassen sich die folgenden Rückschlüsse ziehen:

Gravimetrische Betrachtung: Mit steigender C-Rate nimmt im Wesentlichen die spezifische Energie der unterschiedlich kompaktierten Kathoden ab. Ausnahmen bilden die spezifischen Energien von NCM-Kathoden beim Übergang vom unverdichteten (ca. 50 % Porosität) in den moderat verdichteten Bereich (ca. 35 % Porosität). Hier übertrifft die verbesserte elektrische Leitfähigkeit der Additivpfade den nur im untergeordneten Maße beeinflussten Ladungstransfer- und Diffusionswiderstand im Porennetzwerk der Aktivmasse. Gleichwohl steigt die spezifische Leistung, d.h. das Verhältnis der spezifischen elektrischen Energie und der Entladezeit¹⁰, mit zunehmender C-Rate aufgrund der kürzeren Entladezeiten. Offensichtlich nimmt die Entladezeit in einem größeren Ausmaß ab als die spezifische Energie mit steigender C-Rate. Die spezifische Leistung ist zudem für eine bestimmte C-Rate nahezu unabhängig von der Porosität. Das bedeutet, dass der Rückgang der spezifischen Energie bei steigender Verdichtung proportional zur Reduzierung der Entladezeit erfolgt bzw. vice versa.

Volumetrische Betrachtung: Für alle betrachteten C-Raten steigen Energie- und Leistungsdichte zunächst mit einsetzender Verdichtung. Die Ausprägung nimmt mit zunehmender

¹⁰Die ‚Lade- bzw. Entladezeit‘ beschreibt die verstrichene Zeit, bis der entsprechende Halbzyklus (Lithiierungs- bzw. Delithiierungsvorgang) abgeschlossen ist.

Stromrate ab. Nach Erreichen eines Stromraten spezifischen Maximums nimmt die Energiedichte mit weiter steigender Verdichtung ab, während die Leistungsdichte weiter, wenn auch nur geringfügig, ansteigt. Die Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Porosität der NCM-Kathoden steht im Gegensatz zur spezifischen Leistung der gravimetrischen Betrachtung, bei der sie für eine gegebene C-Rate nahezu unabhängig von der Porosität ist. Offensichtlich überkompensiert die Verringerung der Entladezeit den Abfall der Energiedichte mit steigender Verdichtung. Für die angegebenen C-Raten aus der volumetrischen Darstellung in Abbildung 5.31 können die Abschnitte der Kurvenverläufe über die Maxima¹¹ hinaus als ‚Pareto-Optima‘ interpretiert werden: Es ist bei den gewählten Konstellationen nicht möglich, die Energie- oder Leistungsdichte ohne Verschlechterung der Leistungs- bzw. Energiedichte zu optimieren (vgl. Abbildung 2.10). Daher scheint diese Darstellung nützlich zu sein, um den optimalen Verdichtungsgrad für eine spezifische C-Rate zu identifizieren. Mit anderen Worten: Es ist somit möglich, den Verlust an Energiedichte (aufgrund einer weiteren Verdichtung der Elektroden) quantitativ zu bestimmen, der wiederum akzeptiert werden muss, wenn eine bestimmte Leistungsdichte erforderlich ist und vice versa. Die optimalen Porositäten der NCM-Kathoden in Vollzellenanordnung liegen für Stromraten von C/5 und C/2 bei ca. 22 %, für 1C zwischen 22-25 %, bei 2C bei ca. 25 %, bei 3C zwischen 30-35 % und bei ca. 35 % Porosität für Stromraten von 5C. Die optimalen Porositäten der unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden in Vollzellenanordnung sind demzufolge mit den Ergebnissen in Halbzellenanordnung vergleichbar (vgl. Abbildung 5.38).

Abweichungen bei den spezifischen Kapazitäten unterschiedlich kompaktierter NCM-Kathoden aus den Analysen in Halbzellen vs. Lithium-Gegenelektrode (vgl. Abschnitt 5.3.1) bzw. aus den Analysen in Vollzellen vs. Graphit-Anode mit 30 % Porosität (vgl. Abschnitt 5.3.2) lassen den Schluss zu, dass ein zusätzlicher Einfluss der Graphit-basierten Gegenelektrode mit 30 % Porosität auf die elektrochemischen Eigenschaften unterschiedlich verdichteter NCM-Kathoden in den Vollzellen besteht.

Abbildung 5.39 zeigt die Korrelation zwischen der verrichteten elektrischen Arbeit unterschiedlich kompaktierter NCM-Kathoden in Vollzellen vs. Graphit-Gegenelektrode und der Alterung der Vollzellen und demzufolge eine abgewandelte Darstellung der Abbildung 5.33.

Durch eine Kompaktierung aus dem unverdichteten Zustand erhöht sich die verrichtete Arbeit zunächst moderat. Ferner kommt es zu einem leichten Anstieg des SoH, demzufolge zu einer moderat geringeren Alterung der Zellen. Für einen Porositätsbereich zwischen 30 und 18 % Porosität der Kathoden gilt hingegen für die Vollzelle nach fünfzig 2C-Zyklen: Es wird immer weniger Arbeit innerhalb der 2C-Zyklisierung umgesetzt und je weniger Arbeit umgesetzt wird, desto geringer altern die Zellen. Aus diesen Erkenntnissen heraus lässt sich eben-

¹¹Punkte, die bei abnehmender Porosität jenseits des Maximums der Energiedichte folgen. Infolge sinkt die Energiedichte, während die Leistungsdichte weiter ansteigt.

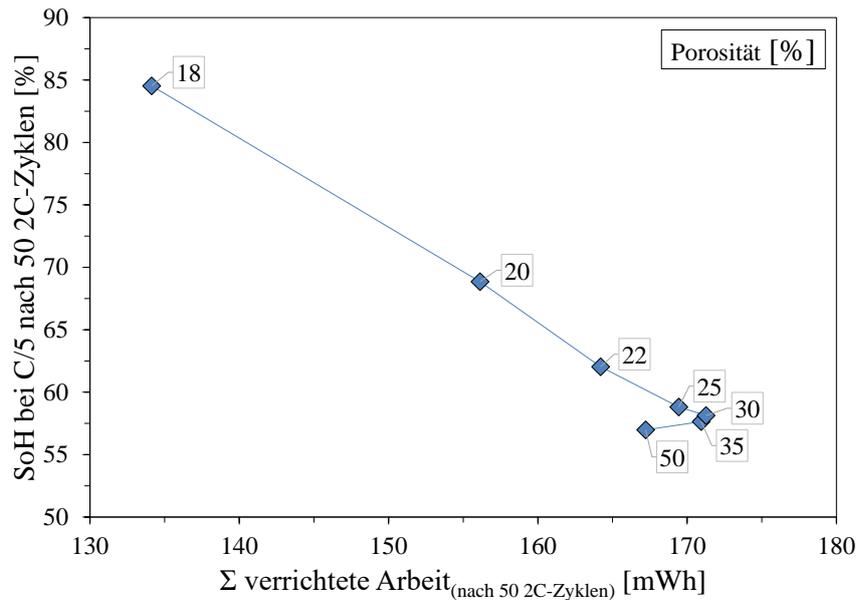


Abbildung 5.39: NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) | State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen in Abhängigkeit der Summe der verrichteten Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen für unterschiedliche Kathodenporositäten

falls ein Einfluss der Graphit-Gegenelektrode auf die Zellalterung in Vollzellen mit Verweis auf die Potenzialverläufe bei einer Stromrate von 2C (vgl. Abbildung 5.34) ableiten: Negative Potenziale zwischen der Graphit-Elektrode und der Li/Li⁺-Referenzelektrode sind ein klarer Hinweis für eine metallische Lithium-Abscheidung auf der Oberfläche der Graphit-Anoden [214]. Die metallische Abscheidung von Lithium geht mit einem irreversiblen Verlust von Lithium-Ionen einher [122]. Folglich ist davon auszugehen, dass es bei unverdichteten und moderat verdichteten Kathoden zu einer metallischen Lithium-Abscheidung kommt, die zu einer höheren Alterung der Zelle führt. Als Ursache ist hier die höhere Delithiierungsfähigkeit von unverdichteten und moderat verdichteten NCM-Kathoden bei hohen Stromraten (hier 2C) zu nennen. Dieser Zusammenhang zeigt sich auch in den geringer ausfallenden spezifischen Kapazitäten des jeweils zweiten Zyklus innerhalb einer höheren Stromrate in Vollzellenanordnung (vgl. spezifische Kapazitäten bei Stromraten von 3C bzw. 5C in Abbildung 5.29 vs. Abbildung 5.25). Auf der anderen Seite ist die Anode mit einer Porosität von 30 % scheinbar nicht in der Lage, das bei unverdichteten bzw. moderat verdichteten NCM-Kathoden bereitgestellte Lithium bei einer Stromrate von 2C vollständig in die Schichten des Graphit-Aktivmaterials einzubauen, sodass es zur metallischen Abscheidung von Lithium auf der Oberfläche der Graphit-Anoden kommt. Hingegen kann die von den hochverdichteten Kathoden bereitgestellte, aber geringere Ladungsmenge noch interkaliert werden. Eine hochverdichtete NCM-Kathode ist demzufolge in ihrer Fähigkeit, Lithium-Ionen bereit zu stellen, derart gehemmt, sodass die Limitierung der Graphit-Anode in dieser Konstellation hingegen nicht ausschlaggebend ist.

Die röntgenographischen Analysen in den Abbildungen 5.35 bzw. 5.36 bestätigen den irreversiblen Lithiumverlust von unverdichteten und moderat verdichteten Kathoden während der fünfzig 2C-Zyklen. Hierfür liegt eine Vergrößerung der Netzebenenabstände auf der c-Achse vor. Wie in den Publikationen von Belharouak et al. [15], Koyama et al. [108], Whittingham [230] und Yabuuchi et al. [237] berichtet, werden die Gitterparameter hauptsächlich durch die Menge an interkaliertem Lithium innerhalb der NCM-Schichtstruktur beeinflusst. Insbesondere die Netzebenenabstände in Richtung der c-Achse zeigen eine signifikante Verlängerung mit abnehmender Lithiummenge. Die Veränderungen entlang der a-Achse sind entsprechend invers. Die am höchsten verdichteten Kathoden mit einer Porosität von 18 % zeigen nur einen geringen Anstieg der c-Achse nach den fünfzig 2C-Zyklen im Vergleich zu den ungealterten Proben (vgl. Abbildung 5.36). Dies entspricht dem in Abbildung 5.34 gezeigten Anoden-Potenzial, das während der 2C-Zyklen oberhalb von 0,0 V verläuft und einem SoH von ca. 85 % (vgl. Abbildung 5.33) entspricht. Im Gegensatz dazu kommt es zu einer signifikanten Zunahme der Gitterabstände in Richtung der c-Achse für unverdichtete und moderat kompaktierte Kathoden bis zu Porositäten von 25 %. Dies stimmt wiederum mit den elektrochemischen Daten in Abbildung 5.34 überein: Das Anoden-Potenzial von Vollzellen, die mit diesen Kathoden aufgebaut sind, fällt unter 0,0 V, was Lithium-Plating und somit einen irreversiblen Lithium-Verlust anzeigt. Demzufolge steht nach abgeschlossener elektrochemischer Langzeitzyklisierung weniger Lithium für eine vollständige Lithiierung des NCM-Aktivmaterials zur Verfügung und verursacht dadurch die dargestellten kristallographischen Gitterveränderungen.

5.4 Elektrochemische Eigenschaften der Graphit-Anoden

Im folgenden Abschnitt werden, analog zu den Ausführungen bei den NCM-Kathoden, zunächst die Ergebnisse des Kurzzeitverhaltens von Graphit-Anoden in Halbzellen- sowie in Vollzellenanordnung und anschließend die Ergebnisse des Langzeitverhaltens in Vollzellenanordnung beschrieben. Weitere Analysen, hier im Besonderen mikroskopische Analysen elektrochemisch gealterter Graphit-Anoden, schließen sich an. Abschließend werden die Ergebnisse in Abschnitt 5.4.5 diskutiert und mit den Ergebnissen der Mikrostrukturanalyse (vgl. Abschnitt 5.2) korreliert.

5.4.1 Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Halbzellenanordnung

Ein typischer Potenzialverlauf einer Graphit-Anode in Halbzellenanordnung ist in Abbildung 5.40 dargestellt. Ausgangspunkt ist delithiiertes Graphit-Aktivmaterial. Der CV-Schritt

(nach abgeschlossenem CC-Schritt) während der Lithiierung des Graphit-Aktivmaterials ist entsprechend gekennzeichnet und fällt für das gewählte Beispiel verhältnismäßig gering aus.

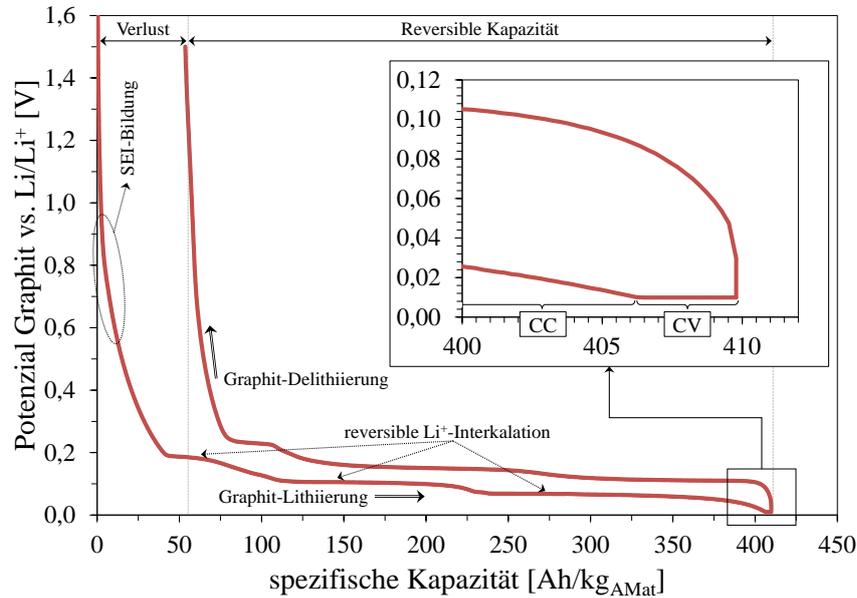


Abbildung 5.40: Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Potenzialverlauf für den ersten (Lithiierung des Graphit-Aktivmaterials) bzw. zweiten Halbzyklus (Delithiierung des Graphit-Aktivmaterials) mit C/20 (CC), Abschaltstrom bei 0,01 V: C/30 (CV)

Der dargestellte Verlauf ist der erste Vollzyklus einer elektrochemischen Zyklierung einer Graphit-Anode in Halbzellenanordnung. Zu Beginn der elektrochemischen Zyklierung fällt das Potenzial mit der einsetzenden Lithiierung des Graphit-Aktivmaterials zunächst auf ca. 0,2 V ab. Währenddessen bildet sich die Solid Electrolyte Interphase (SEI) aus. Anschließend folgen im Laufe der Graphit-Lithiierungsphase die einzelnen Interkalationsstufen (vgl. Abschnitt 2.3.3). Bei einem Potenzial von 0,01 V schließt sich der CV-Bereich an. Der erste Halbzyklus ist abgeschlossen. Während der Lithiierungsphase wird eine spezifische Kapazität von ca. 410 Ah/kg umgesetzt. Anschließend erfolgt der zweite Halbzyklus, die Delithiierung des Graphit-Aktivmaterials. Hierbei werden ca. 365 Ah/kg umgesetzt, es besteht ein Verlust von ca. 55 Ah/kg für den ersten Vollzyklus.

Die spezifischen Kapazitäten aller betrachteten Anodenporositäten zwischen 59 % und 16 % für Stromraten zwischen C/20 und 5C sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Das zugrundeliegende Zyklierprotokoll ist in Tabelle 4.4 hinterlegt. Zu jeder Stromrate gehören jeweils zwei Vollzyklen. Die dargestellte spezifische Kapazität wurde aus dem zweiten Halbzyklus, dem Delithiierungsvorgang des Graphit-Aktivmaterials, ermittelt.

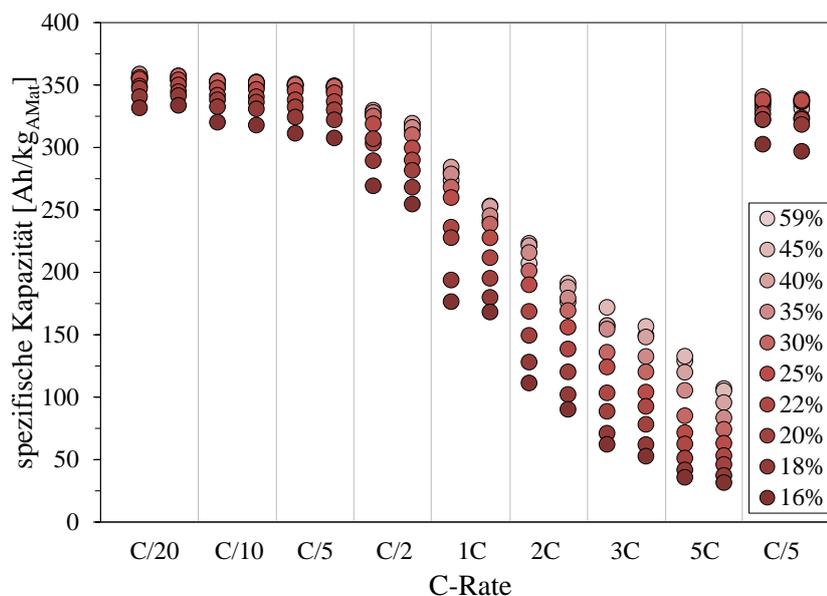


Abbildung 5.41: Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Spezifische Kapazität unterschiedlicher Porositäten in Abhängigkeit von C-Raten zwischen C/20 und 5C

Für die Graphit-Anoden mit einer Porosität von $\geq 25\%$ liegt die spezifische Kapazität zwischen 354-357 Ah/kg für eine Stromrate von C/20. Mit weiter steigender Kompaktierung sinkt die spezifische Kapazität auf ca. 345 Ah/kg bei 20 % bzw. ca. 334 Ah/kg bei 18 % Porosität. Bis zu einer Stromrate von C/5 liegen die spezifischen Kapazitäten für den betrachteten Porositätsbereich nahe zusammen, sinken hingegen aber auf ca. 317-353 Ah/kg (C/10) bzw. ca. 307-350 Ah/kg (C/5). Bei einer Stromrate von C/2 divergieren die spezifischen Kapazitäten deutlich in Abhängigkeit der Porosität der Graphit-Anoden. Die unverdichteten bzw. moderat verdichteten Proben (45, 40 und 35 % Porosität) weisen hierbei die höchsten und die Proben mit 16 % Porosität mit ca. 255 Ah/kg die geringste spezifische Kapazität auf. Dieser Trend setzt sich bis zu einer Stromrate von 5C fort, wohingegen zunehmend der zweite Vollzyklus einen geringeren Wert bei einer entsprechenden Stromrate im Vergleich zum ersten Vollzyklus aufweist. Bei den letzten beiden C/5-Zyklen (Zyklus 17. und 18.) konnten nicht die spezifischen Kapazitäten des 5. und 6. Zyklus (ebenfalls C/5) erreicht werden und liegen im Mittel ca. 3 % unter den Vergleichswerten.

Das Verhältnis der spezifischen Kapazität aus Delithierungs- und Lithierungsvorgang der Graphit-Anoden vs. Lithium-Referenzelektrode in Halbzellenanordnung gibt die Coulomb-Effizienz. In [Abbildung 5.42](#) sind die Ergebnisse dargestellt.

Bei einer Stromrate von C/20 liegt die Coulomb-Effizienz für den ersten Vollzyklus zwischen ca. 83-91 %. Demzufolge ist der Lithierungsanteil im Vergleich zum deinterkalieren Anteil höher. Aus dem zweiten Vollzyklus ergibt sich eine Coulomb-Effizienz von ca. 94-97 %. Mit steigender Stromrate nähern sich die Werte zunehmend einem ausgeglichenen Verhältnis von Delithierungs- und Lithierungsanteil an. So liegt bspw. beim zweiten

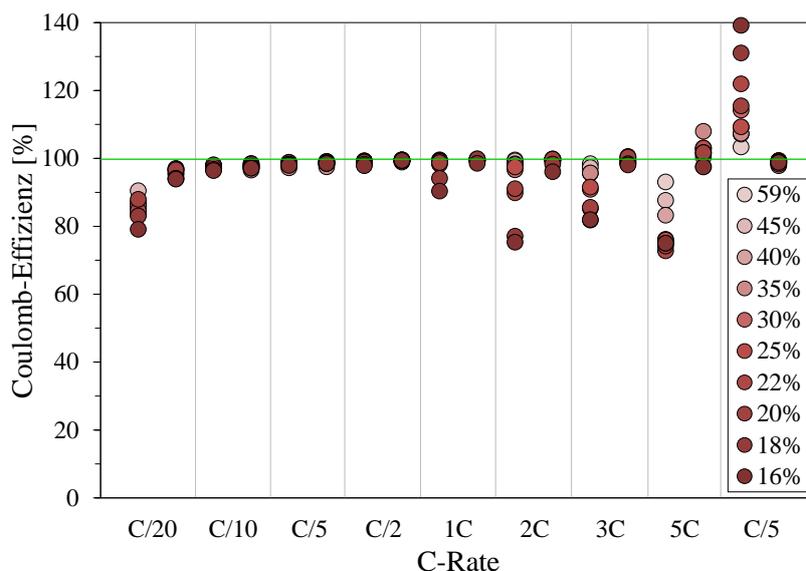


Abbildung 5.42: Graphit-Anoden vs. Lithium-Gegenelektrode | Coulomb-Effizienz (Verhältnis zwischen Entlade- und Ladekapazität) in Abhängigkeit unterschiedlicher C-Raten

Vollzyklus bei C/2 die Coulomb-Effizienz bei ca. 98,9-99,5 %. Deutlich wird die Abhängigkeit der Coulomb-Effizienz von der Porosität der Graphit-Anoden bei weiter steigender Stromrate. Vorwiegend beim ersten Vollzyklus einer höheren Stromrate von 1C, 2C, 3C und 5C sinkt porositätsabhängig die Coulomb-Effizienz zur vorherigen Stromrate, anfangs nur bei den hoch kompaktierten Proben, bei höheren Stromraten hingegen zunehmend auch bei moderat kompaktierten Graphit-Anoden. Nach den beiden 5C-Zyklen schließen sich zwei C/5-Zyklen an. Beim ersten C/5-Zyklus liegt ein höherer Delithierungsanteil im Vergleich zum lithiierten Lithium der Graphit-Anode vor. Porositätsabhängig steigt der Wert von ca. 103 % für die unverdichteten Proben auf ca. 115 % mit 20 % bzw. ca. 139 % mit 16 % Porosität der Graphit-Anoden. Demzufolge konnte mit dem zweiten Halbzyklus bei C/5 mehr interkaliertes Lithium aus dem Graphit-Aktivmaterial im Vergleich zum interkalierten Anteil während des ersten Halbzyklus bereitgestellt werden.

Die relative Kapazität des Graphit-Delithierungsvorganges bei unterschiedlichen Stromraten x C ($x = 1/10$ bis 5), jeweils aus dem zweiten Vollzyklus, hier bezogen auf die Kapazität bei einer Stromrate von C/20, ist in Abbildung 5.43 dargestellt. Das Verhältnis zwischen den Kapazitäten bei höheren Stromraten im Vergleich zu einer Stromrate, die nahezu Gleichgewichtsbedingungen entspricht, wird als Ratenfähigkeit bezeichnet.

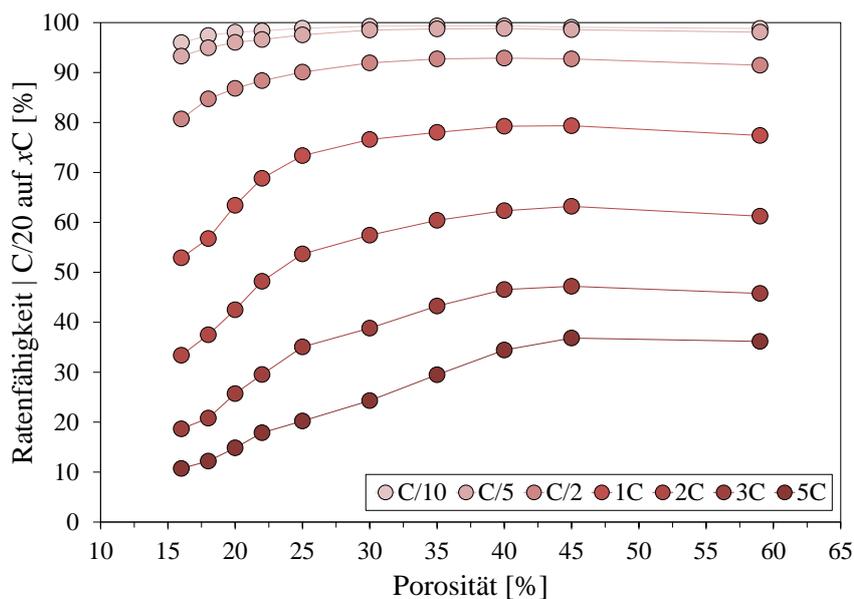


Abbildung 5.43: Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Ratenfähigkeit (Verhältnis Entladekapazität bei $x\text{C}$ ($x = 1/10, 1/5, 1/2, 1, 2, 3$ bzw. 5) zu Entladekapazität bei $\text{C}/20$) in Abhängigkeit der Porosität

Die Ratenfähigkeit zeigt bereits bei Stromraten von $\text{C}/10$ in Bezug auf eine Stromrate von $\text{C}/20$ einen Einfluss der Porosität der Graphit-Aktivmassenbeschichtung. Liegen die Werte für Porositäten von $> 25\%$ noch bei über 99% , so sinkt die Ratenfähigkeit für Porositäten $\leq 25\%$ auf ca. 98% (20% Porosität) bzw. 96% für 16% Porosität. Mit zunehmender Stromrate sinkt generell die Ratenfähigkeit. Zudem verschiebt sich der Einfluss des Kompaktierungsgrades auf die Ratenfähigkeit zu höheren Porositäten mit steigenden Stromraten. So liegen bspw. die Werte bei 1C zwischen 79% für 40% Porosität bzw. 53% für 16% Porosität der Graphit-Anoden. Die Ratenfähigkeit bei 5C fällt nahezu linear bei Proben mit Porositäten von 45 bis zum höchsten Verdichtungsgrad von ca. 37 auf 11% .

Die Graphit-Anoden zeigen ebenfalls zwei prinzipielle Auswirkungen mit zunehmender Kompaktierung: Zum einen sinkt im Wesentlichen die spezifische Kapazität der Graphit-Anoden mit zunehmender Verdichtung und steigender Stromrate. Auf der anderen Seite wird das Aktivmassenvolumen mit fortschreitender Verdichtung zunehmend reduziert. Der Einfluss des Aktivmassenvolumens in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades bei unterschiedlichen Stromraten wird in der Kapazitätsdichte [$\text{Ah}/l_{\text{AMas}}$] wiedergegeben. Sie wurde aus dem Delithierungsanteil des jeweils zweiten Vollzyklus einer Stromrate ermittelt und ist in Abbildung 5.44 dargestellt.

Für alle betrachteten Stromraten steigt zunächst die Kapazitätsdichte mit zunehmender Kompaktierung an. Der Anstieg flacht für höhere Stromraten deutlicher ab. Für jede Stromrate wird eine höchste Kapazitätsdichte erreicht, ehe mit weiter steigender Verdichtung die Kapazitätsdichte wieder abnimmt. Die höchste Kapazitätsdichte liegt für $\text{C}/20$ mit ca. $596 \text{ Ah}/l$

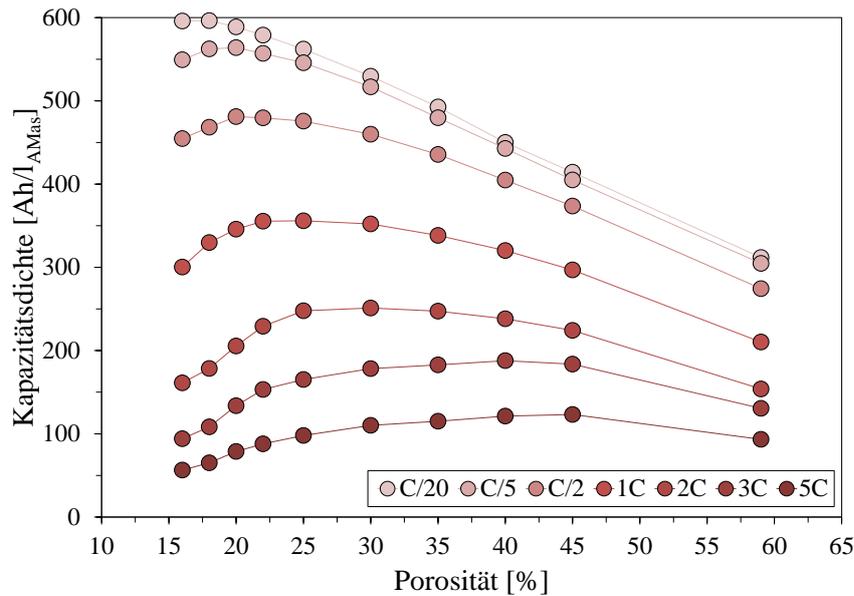


Abbildung 5.44: Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Kapazitätsdichte bei C-Raten zwischen C/20 und 5C in Abhängigkeit unterschiedlicher Porositäten | Hinweis: Kurvenverlauf von C/10 nahezu identisch zum Kurvenverlauf von C/20 und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet

bei einer Porosität von 18 % der Graphit-Aktivmasse. Das Maximum der Kapazitätsdichte verschiebt sich mit steigender Stromrate zu geringeren Kompaktierungsgraden. Für eine Stromrate von 1C liegt bspw. die höchste Kapazitätsdichte bei ca. 356 Ah/l für eine Porosität von ca. 25 % bzw. 123 Ah/l bei 5C und einer Porosität von ca. 45 %.

5.4.2 Elektrochemisches Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung

Das elektrochemische Kurzzeitverhalten in Vollzellenanordnung wurde anhand des in Tabelle 4.5 aufgeführten Zyklierprotokolls ermittelt. Für die elektrochemische Charakterisierung standen Graphit-Anoden mit einer Porosität zwischen 59 und 18 % (Porosität der NCM-basierten Gegenelektrode: 30 %) zur Verfügung. Die spezifische Kapazität, ermittelt aus dem zweiten Halbzyklus (Lithiierung der NCM-Kathode $\hat{=}$ Delithiierung der Graphit-Anode), für Stromraten zwischen C/5 und 5C und unterschiedlichen Anodenporositäten ist in Abbildung 5.45 dargestellt.

Für eine moderate Stromrate von C/5 konnte eine spezifische Kapazität zwischen 135-150 Ah/kg, abhängig von der Porosität der Graphit-Anoden, erreicht werden. Die höchste spezifische Kapazität lag bei den unverdichteten, die kleinste spezifische Kapazität bei Anoden mit dem maximal aufgebrauchten Kompaktierungsgrad vor. Diese Konstellation liegt bei allen Stromraten vor. Hingegen verschieben sich mit steigender C-Rate zunehmend die Bereiche der spezifischen Kapazität. Zudem divergieren die Grenzen für die Werte der unver-

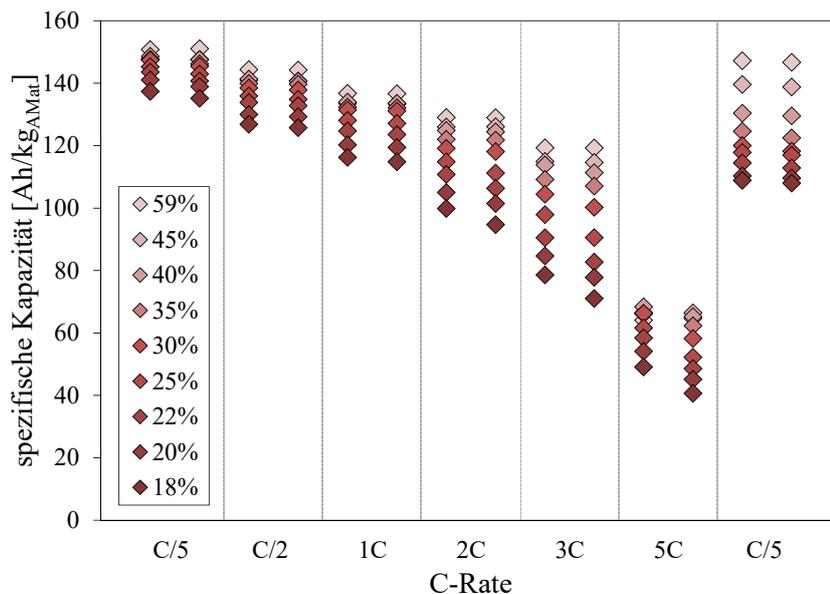


Abbildung 5.45: NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) | Spezifische Kapazität bezogen auf das Graphit-Aktivmaterialgewicht für unterschiedliche C-Raten zwischen C/5 und 5C

dichteten und maximal verdichteten Anoden bis zu einer Stromrate von 3C. Hier liegt bspw. eine spezifische Kapazität von 71-119 Ah/kg vor. Der Vergleich zwischen den letzten beiden Zyklen mit einer Stromrate von C/5 zu den ersten beiden C/5-Zyklen zeigt einen deutlichen Abfall der spezifischen Kapazität mit zunehmender Kompaktierung. Bei den unverdichteten Proben fällt die spezifische Kapazität um ca. 3 %, bei den Proben mit 18 % Porosität hingegen um ca. 21 %.

In den Abbildungen 5.46 bzw. 5.47 sind die spezifische Energie und die spezifische Leistung (gravimetrische Betrachtung) bzw. die Energiedichte und Leistungsdichte (volumetrische Betrachtung) in Ragone-Darstellung gegenübergestellt. Energie und Leistung wurden jeweils aus der Kapazität, die während der Lithiierung der NCM-Kathoden bzw. Delithiierung der Graphit-Anoden umgesetzt wird, ermittelt. Die Datenpunkte für unterschiedliche Anodenporositäten sind jeweils einer Stromrate zwischen C/5 und 5C zugeordnet.

Bei der gravimetrischen Betrachtung steigt grundsätzlich die spezifische Leistung der Vollzelle mit zunehmender Stromrate. Für C/5 liegt die spezifische Leistung bei ca. 117 W/kg und steigt auf ca. 566 W/kg bei 1C bzw. ca. 2580 W/kg bei 5C. Demgegenüber nimmt die spezifische Energie mit steigender Stromrate zunehmend ab. Die höchste spezifische Energie von ca. 555 Wh/kg weisen die unverdichteten Graphit-Anoden bei C/5 auf. Die spezifische Leistung ist nahezu unabhängig von der Porosität der Graphit-Anoden für eine gewisse Stromrate. Jedoch sinkt die spezifische Energie mit zunehmender Kompaktierung innerhalb einer Stromrate. Bei einer Stromrate von 5C liegt die spezifische Energie bei ca. 130-216 Wh/kg entsprechend der Porosität der Graphit-Anoden.

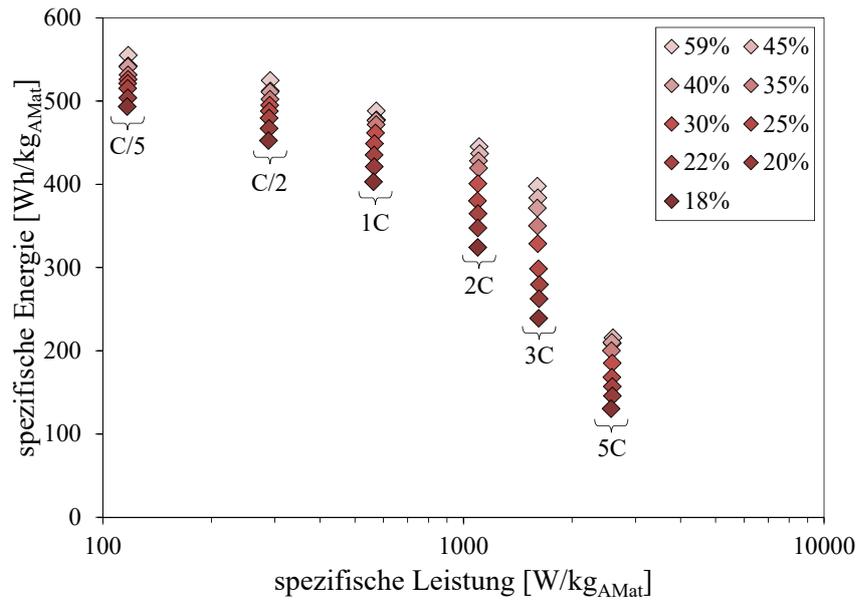


Abbildung 5.46: NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) | Ragone-Plot: spezifische Energie vs. spezifische Leistung (gravimetrische Betrachtung)

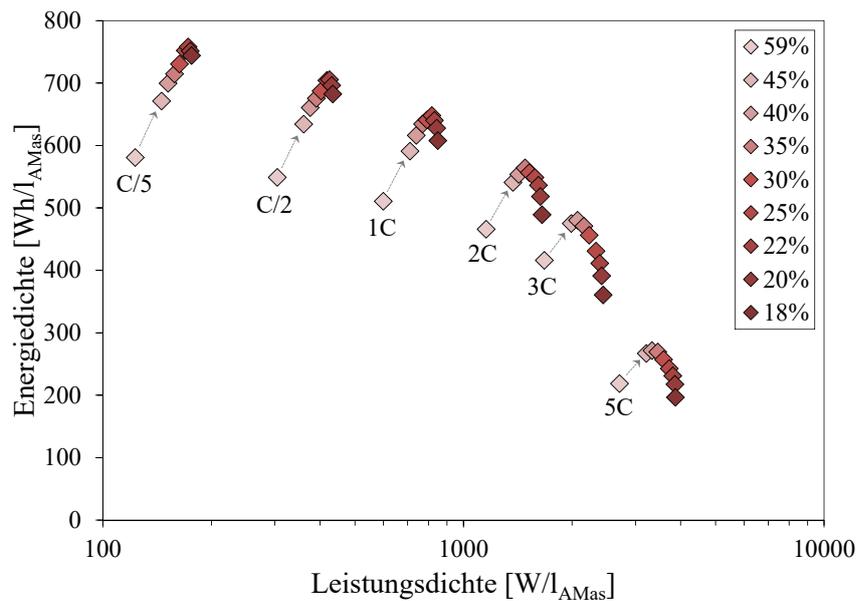


Abbildung 5.47: NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) | Ragone-Plot: Energiedichte vs. Leistungsdichte (volumetrische Betrachtung)

Bei der volumetrischen Betrachtung verändern sich Energie- und Leistungsdichte mit variierender Stromrate und Porosität der Graphit-Anoden. Für eine Stromrate von C/5 steigen zunächst vom unverdichteten Zustand sowohl die Energie- als auch Leistungsdichte mit zunehmender Verdichtung an. Bei einer Porosität von 22 % ist mit ca. 758 Wh/l die höchste Energiedichte erreicht. Sie sinkt mit weiter steigender Kompaktierung auf ca. 744 Wh/l für Proben mit 18 % Porosität, während die Leistungsdichte von ca. 172 auf ca. 176 W/l mode-

rat ansteigt. Dieses Verhalten liegt prinzipiell für alle Stromraten vor, wenngleich sich mit weiter steigender Stromrate als auch innerhalb einer Stromrate mit zunehmender Kompaktierung stets die Leistungsdichte erhöht. Das Maximum der Energiedichte sinkt hingegen mit zunehmender Stromrate und verschiebt sich zeitgleich zu geringeren Kompaktierungsgraden. So liegt die höchste Energiedichte bei 1C bei ca. 648 Wh/l und einer Porosität von ca. 25 % bzw. bei 5C bei ca. 272 Wh/l und einer Porosität von ca. 40 %.

5.4.3 Elektrochemisches Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung

Das elektrochemische Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung wurde mittels dem in Tabelle 4.6 aufgeführten Zyklierprotokoll ermittelt. Die spezifische Kapazität ist für unterschiedliche Anodenporositäten in Abbildung 5.48 dargestellt. Die Porosität der Graphit-Anoden lag zwischen 59 und 18 %.

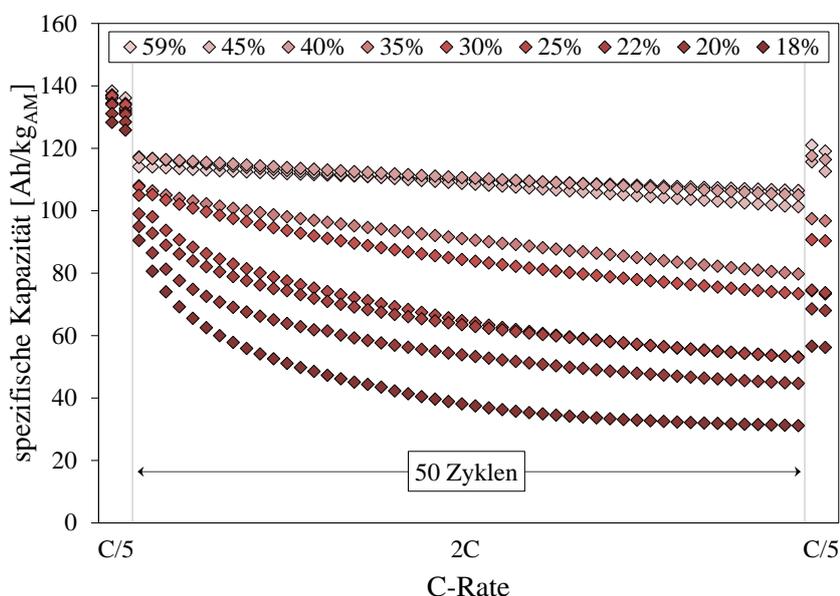


Abbildung 5.48: NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) | spezifische Kapazität in Abhängigkeit unterschiedlicher Anodenporositäten

Zu Beginn der elektrochemischen Zyklierung liegen die spezifischen Kapazitäten zwischen ca. 138-126 Ah/kg, mit zunehmender Kompaktierung der Graphit-Anoden sinkt der Wert. Innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen nimmt die spezifische Kapazität der Proben mit 59, 45 und 40 % nahezu linear von ca. 115 Ah/kg auf ca. 103 Ah/kg ab. Mit weiter steigender Verdichtung liegt weiterhin eine Abnahme der spezifischen Kapazität zwischen dem 3. und 52. Zyklus vor. Hingegen verringern sich die Werte der spezifischen Kapazität zu Beginn der fünfzig 2C-Zyklen und die Abnahme bis zum Ende der 2C-Zyklierung erfolgt zunehmend exponentiell mit steigendem Kompaktierungsgrad. Mit dem letzten 2C-Zyklus liegen bspw. nur noch ca. 80 Ah/kg (35 % Porosität), ca. 53 Ah/kg (22 % Porosität) bzw. ca. 31 Ah/kg für

18 % Porosität der Anoden vor. In den abschließenden C/5-Zyklen zeigt sich zudem die Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades. Liegen für die unverdichteten Proben mit 119 Ah/kg noch ca. 87 % der Ausgangskapazität vor, so fällt die spezifische Kapazität für Proben mit 18 % Porosität auf ca. 44 % (ca. 56 Ah/kg) des Ausgangswertes von ca. 126 Ah/kg. Aus den abschließend durchgeführten C/5-Zyklen (53. und 54. Zyklus) kann in Verbindung mit den Eingangszyklierungen (ebenfalls mit C/5) der Kapazitätsverlust während der Zyklisierung ermittelt werden. Dies gibt einen Hinweis auf das Gesamtalterungsverhalten der Zellen.

Der Gesundheitszustand (SoH), ermittelt aus dem Verhältnis der spezifischen Kapazitäten bei C/5 (jeweils zweiter C/5-Zyklus) vor und nach den fünfzig 2C Zyklen, sowie die verrichtete Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen ist in Abbildung 5.49 dargestellt. Die verrichtete Arbeit wurde aus der Kapazität während der NCM-Lithierungs- und der Graphit-Delithierungsphase über die fünfzig 2C-Zyklen ermittelt.

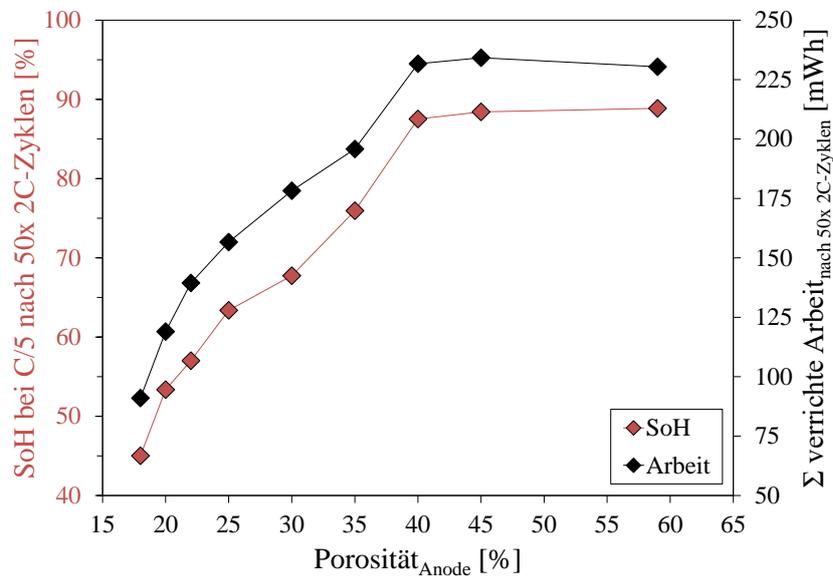


Abbildung 5.49: NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) | State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen (linke Ordinate) sowie Summe der verrichteten Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen (rechte Ordinate) für unterschiedliche Anodenporositäten

Graphit-Anoden mit 59, 45 und 40 % Porosität weisen mit ca. 87 % der Ausgangskapazität nach abgeschlossener Langzeitzyklisierung die geringste Alterung auf. Nimmt mit zunehmender Kompaktierung die Porosität ab, so steigt der Kapazitätsverlust bzw. die Alterung der Zellen zunehmend an. Für Proben mit 35 % Porosität liegt der SoH-Wert bei ca. 76 %, bei 20 % Porosität bei ca. 53 %. Die verrichtete elektrische Arbeit während der fünfzig 2C-Zyklen zeigt die gleiche Tendenz. Unverdichtete bzw. moderat verdichtete Graphit-Anoden mit einer Porosität von 45 bzw. 40 % liefern über 230 mWh. Graphit-Anoden mit einer Porosität von 45 % weisen mit ca. 234 mWh die höchste verrichtete Arbeit auf. Für Porositäten

< 40 % sinkt die verrichtete Arbeit vergleichsweise zum abnehmenden SoH-Wert. Proben mit 35 % Porosität liefern ca. 196 mWh, während für Proben mit 20 % Porosität nur noch die Hälfte der verrichteten Arbeit (ca. 119 mWh) in Vergleich zu den Graphit-Anoden mit ≥ 40 % Porosität vorliegt. Aus dem Zyklierprotokoll für das elektrochemische Langzeitverhalten in Vollzellenanordnung wurden zudem Testzellen mit Referenzelektrode aufgebaut. Für unterschiedlich verdichtete Graphit-Anoden wurden hierbei die Potentiale zwischen der Graphit-Elektrode und der Lithium-Referenzelektrode aufgenommen. Für den zweiten und dritten Vollzyklus aus dem Zyklierprotokoll (vgl. Tabelle 4.6) sind diese Potenzialverläufe in Abbildung 5.50 für eine Stromrate von C/5 (oberes) und 2C (unteres Diagramm) dargestellt.

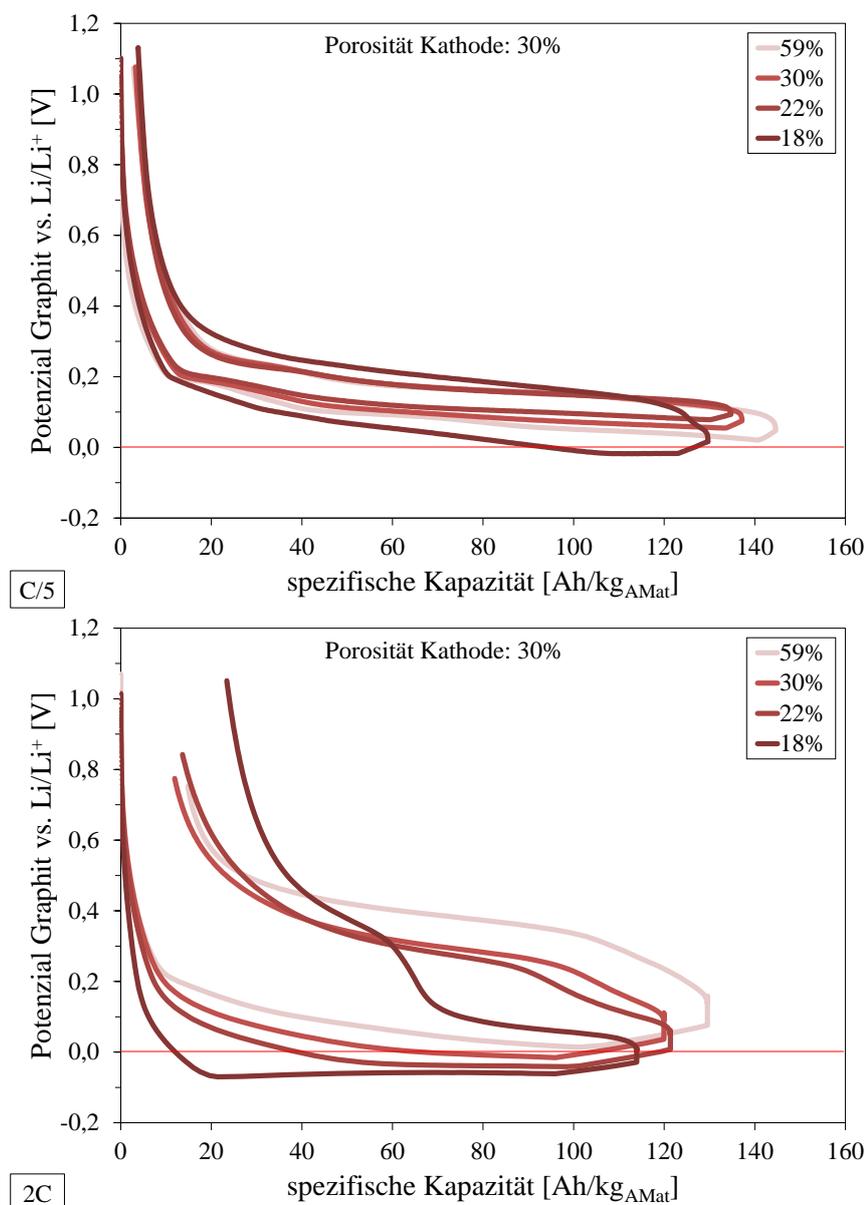


Abbildung 5.50: Vollzelle mit NCM-Kathode (konstante Porosität von 30 %) und Graphit-Anode (variierende Porosität) | Potenzialverlauf zwischen Graphit-Anode und Li/Li⁺-Referenzelektrode für Anodenporositäten von 50, 30, 22, und 18 % Porosität bei C/5 (oben) und 2C (unten)

Das Anoden-Potenzial vs. Li/Li^+ -Referenzelektrode liegt bei einer Stromrate von $C/5$ für Porositäten der Graphit-Anoden $\geq 22\%$ oberhalb $0,0\text{ V}$. Hingegen fällt das Anoden-Potenzial für Proben mit 18% während der Graphit-Lithiierungsphase deutlich unter $0,0\text{ V}$. Für eine höhere Stromrate von $2C$ liegt ein deutlich veränderter Verlauf der Anoden-Potenziale vor. Zum einen divergieren die Verläufe der beiden Halbzyklen (Graphit-Lithiierung vs. -Delithiierung) im Vergleich zu den Verläufen bei $C/5$. Auf der anderen Seite fallen die Anodenpotenziale während der Lithiierung bei den Graphit-Anoden mit Porositäten von $30, 22$ und 18% unterhalb $0,0\text{ V}$. Lediglich die unverdichteten Proben mit einer Porosität von 59% weisen stets ein positives Anoden-Potenzial vs. Li/Li^+ -Referenzelektrode auf.

5.4.4 Zusätzliche Analysen an zyklisierten Graphit-Anoden

Die unterschiedlichen Interkalationsstufen im Graphit-Aktivmaterial (vgl. Abschnitt 2.3.3) lassen sich unter Inertatmosphäre beobachten. Hierfür wurden mikroskopische Aufnahmen des Randbereiches einer volllithiierten Graphit-Anode aufgenommen. Abbildung 5.51 zeigt eine Übersicht- bzw. Detailaufnahme.

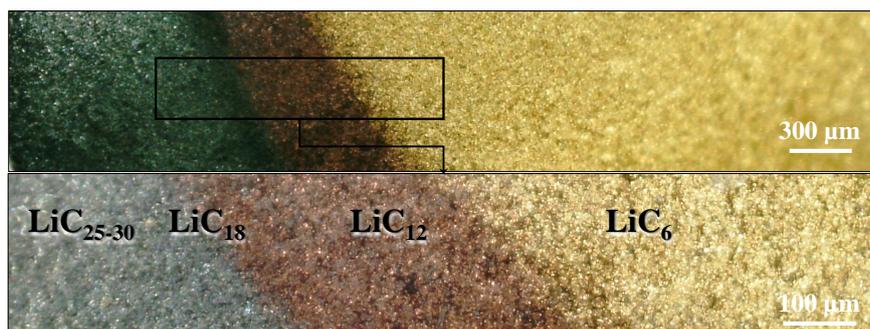


Abbildung 5.51: Digitalmikroskopische Untersuchung des Randbereiches einer Graphit-Anodenoberfläche (Porosität: 30%) im volllithiierten Zustand - NCM-Kathode wurde versetzt zur Anode platziert, Zellöffnung unter Inertatmosphäre bei einer Zellspannung von $4,2\text{ V}$ vs. NCM-Kathode

Deutlich sind die unterschiedlichen Interkalationsstufen farblich voneinander trennbar. Der gräuliche Graphit wandelt sich mit zunehmender Lithium-Interkalation von Dunkelgrau- (LiC_{25-30}), in Violett- (LiC_{18}), Rot- und Orange- (LiC_{12}) zu Goldgelbtönen (LiC_6) entsprechend der Interkalationsstufe [77, 190].

Zum Nachweis einer metallischen Lithium-Abscheidung auf der Oberfläche der Graphit-Anoden wurden Proben mit einer Porosität von 30% im Anschluss an einen Lithiierungsvorgang mit unterschiedlichen Stromraten von $1C$, $2C$ und $5C$ unter Inertatmosphäre geöffnet und mikroskopisch befundet. Die Aufnahmen sind in Abbildung 5.52 dargestellt.

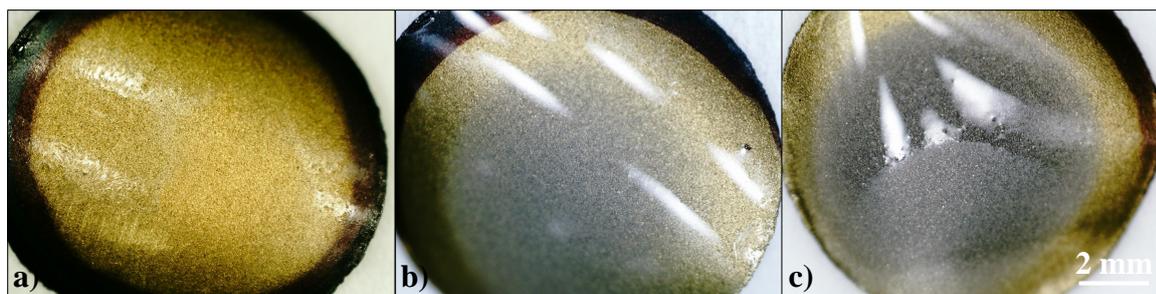


Abbildung 5.52: Digitalmikroskopische Untersuchung einer Graphit-Anodenoberfläche (Porosität: 30 %) nach abgeschlossener Graphit-Lithiierung, NCM-Kathoden im unverdichteten Zustand (50 % Porosität) | CC-Stromraten: a) 1C, b) 2C, c) 5C, Zellöffnung unter Inertatmosphäre bei einer Zellspannung von 4,2 V vs. NCM-Kathode

Die Aufnahmen zeigen aufgrund der Gelbfärbung der Anoden-Oberfläche deutlich den mit Lithium-Ionen interkalierten Bereich. Im Randbereich ist das Graphit-Aktivmaterial geringer lithiiert. Bei den vorliegenden Reflexionen handelt es sich um Rückstände von Elektrolyt auf der Oberfläche der Graphit-Anoden. Bei Stromraten bis 1C liegt die für eine LiC_6 -Lithiierung typische Färbung des Graphit-Aktivmaterials vor. Ab einer Stromrate von 2C zeigt sich zudem eine deutliche grünlige Deckschicht auf der Oberfläche des lithiierten Bereiches.

5.4.5 Diskussion

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von unterschiedlich kompaktierten Graphit-Anoden in einem Bereich zwischen 59 und 16 % Porosität in Halb- (vs. Li/Li^+ -Gegenelektrode) bzw. zwischen 59 und 18 % Porosität in Vollzellenanordnung (vs. NCM-Gegenelektroden mit stets 30 % Porosität) werden in diesem Abschnitt mit den Erkenntnissen aus der Mikrostrukturanalyse (vgl. Abschnitt 5.2) diskutiert.

Zur Bewertung unterschiedlicher Belastungen in Abhängigkeit der Porosität und Stromrate sind auszugsweise die Potenzialverläufe und die erzielten spezifischen Kapazitäten für zwei verschiedene Porositäten der Graphit-Anode (30 und 20 %) in Halbzellen vs. Lithium-Gegenelektrode bei drei unterschiedlichen Stromraten $C/20$, $C/2$ und $2C$ (jeweils der zweite Vollzyklus) in Abbildung 5.53 dargestellt.

Der innerhalb eines Vollzyklus ablaufende Lithiierungs- (erster Halbzyklus) bzw. Delithiierungsvorgang (zweiter Halbzyklus) des Graphit-Aktivmaterials entspricht dem Lade- bzw. Entladevorgang in Vollzellenanordnung. In Tabelle 5.4 sind die jeweiligen CC- bzw. CV-Anteile prozentual aufgeführt.

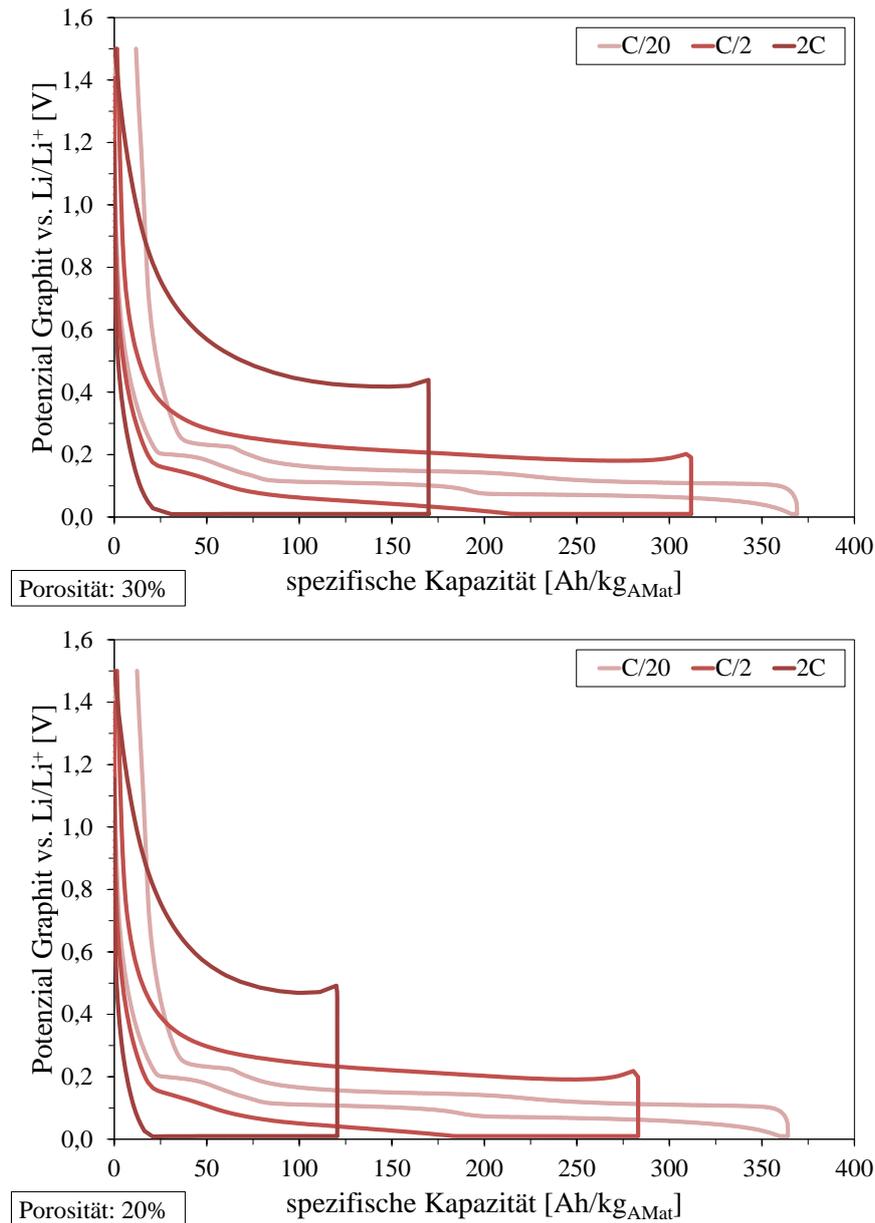


Abbildung 5.53: Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Potenzialverlauf mit 30 % (oben) bzw. 20 % (unten) Porosität der Graphit-Elektrode für Lade- bzw. Entladevorgänge mit C/20, C/2 und 2C; Hinweis: Dargestellt ist jeweils der zweite Vollzyklus der jeweiligen Stromrate aus dem Zyklierprotokoll in Tabelle 4.4.

Im dargestellten (zweiten) Vollzyklus der elektrochemischen Zyklierung mit einer Stromrate von C/20 liegt ein höherer Lithiierungs- (erster Halbzyklus) zu Delithiierungsanteil (zweiter Halbzyklus) der Graphit-Anoden vor (vgl. Potenzialverlauf bei C/20 in Abbildung 5.53 bzw. Coulomb-Effizienz in Abbildung 5.42). Es kommt zu einem irreversiblen Verlust an Lithium, hauptsächlich aufgrund der Bildung der SEI, die nach dem ersten Vollzyklus noch nicht vollständig abgeschlossen sein muss [9]. Dieser Kapazitätsverlust liegt ebenfalls bei den NCM-Kathoden in Halb- bzw. Vollzellenanordnung vor, ist jedoch nahezu vollständ-

Tabelle 5.4: Prozentualer Anteil vom CC- bzw. CV-Entladevorgang (Lithiierung des Graphit-Aktivmaterials) in Bezug auf Abbildung 5.53

	—Porosität 30 %—			—Porosität 20 %—		
	C/20	C/2	2C	C/20	C/2	2C
CC [%]	99,1	67,9	18,1	98,6	63,7	17,2
CV [%]	0,9	32,1	81,9	1,4	36,3	82,8

dig auf den ersten Vollzyklus beschränkt. In allen Fällen reagiert ein Teil des interkalierfähigen Lithium mit Bestandteilen des Elektrolyts zur Bildung einer SEI (vgl. Abschnitt 2.3.3). Dieser Anteil steht fortan nicht mehr zur Verfügung (vgl. Potenzialverläufe in den Abbildungen 5.24 und 5.40).

Für eine Stromrate von C/20, die einem Gleichgewichtszustand sehr nahekommt, liegen für die beiden betrachteten Porositäten von 30 % und 20 % bereits unterschiedliche spezifische Kapazitäten vor (ca. 357 Ah/kg vs. ca. 345 Ah/kg). Wenngleich der Unterschied mit ca. 3,4 % noch verhältnismäßig gering ausfällt, so liegt die spezifische Kapazität bei C/20 unverdichteter Anoden gegenüber Anoden mit 16 % Porosität bei ca. 358 Ah/kg zu ca. 334 Ah/kg (Differenz: ca. 6,7 %). Das bedeutet, dass die geänderte Mikrostruktur der Anoden-Aktivmassenbeschichtung die elektrochemischen Eigenschaften bereits bei moderaten Stromraten durch Kompaktierung der Aktivmassenbeschichtung beeinflusst. In den beiden dargestellten Potenzialverläufen für 30 und 20 % Porosität sind die Interkalationsstufen durch die ausgeprägten Plateaus bei C/20 erkennbar. Die umgesetzte Kapazität wird nahezu ausschließlich über die CC-Phase abgedeckt. Der CV-Anteil liegt bei beiden betrachteten Porositäten der Graphit-Anoden um ca. 1 %. Da die spezifischen Kapazitäten bei moderater Verdichtung bis zu einer Porosität von 25 % nur marginal variieren, ist davon auszugehen, dass die Umordnung der ellipsoid geformten Graphit-Aktivmaterialpartikel, die zu einer Einbnung der Oberfläche führt und bereits Porenöffnungen zu tiefer liegenden Bereichen beeinflusst, bei einer moderaten Stromrate noch keinen signifikanten Einfluss zeigt. Die durch eine moderate Kompaktierung verbesserte Anbindung elektrisch leitfähiger Komponenten wird durch gegenläufige Prozesse kompensiert. Eine Erhöhung der spezifischen Kapazität durch eine Verringerung des Ohmschen Widerstandes R_{el} in der Elektrode liegt beim Übergang aus dem unverdichteten Zustand (59 % Porosität) zu moderaten Kompaktierungsgraden nicht vor. Durch die moderate Kompaktierung wird primär die Oberfläche beeinflusst, sodass davon auszugehen ist, dass die frei zugängliche Oberfläche des Aktivmaterials innerhalb der Beschichtung nicht wesentlich beeinflusst wird. Der Ladungstransferwiderstand R_{ct} wird nur geringfügig beeinflusst (vgl. Gleichung 2.30). Daher ist davon auszugehen, dass vor allem die geänderte Oberflächenbeschaffenheit bei moderater Kompaktierung (Reduzierung der Anzahl an Porenöffnungen n_p (vgl. REM-Aufnahmen in Abbildung 5.17) bzw. der

Porenradien r_p (vgl. Hg-Porosimetrieanalysen in Abbildung 5.20) einer Reduzierung von R_{el} zeitgleich ein vergleichsweise höherer Anstieg von $R_{ion,AMas}$ entgegensteht. Bei höheren Kompaktierungen, die Porositäten $< 25\%$ in der Graphit-Aktivmassenbeschichtung erzeugen, wird die Mikrostruktur dahingehend noch beeinflusst, dass durch das Umschließen von Aktivmaterialpartikeln mit Binder/Additiv-Anteilen bzw. durch Bildung von Agglomeraten bzw. Konglomeraten die frei zugängliche Oberfläche des Aktivmaterials herabgesetzt wird. Ferner werden immer weiter potenzielle Austauschflächen für den Lithium-Ionen-Transfer reduziert, sodass der Ladungstransferwiderstand R_{ct} in der Aktivmassenbeschichtung bei geringen Stromraten an Bedeutung gewinnt. Mit zunehmender Stromrate erweitert sich aufgrund der vorliegenden mikrostrukturellen Veränderungen in der Aktivmassenbeschichtung der Beitrag des Ladungstransferwiderstandes R_{ct} am Gesamtwiderstand mit einem zunehmenden Anteil des ionischen Widerstandes $R_{ion,AMas}$. Dies korreliert mit den Betrachtungen von Li [121]. Bei einer erhöhten Stromrate von C/2 geht die spezifische Kapazität deutlich zurück. Bei 20 % Porosität stehen mit ca. 282 Ah/kg ca. 9 % weniger Kapazität als bei 30 % Porosität zur Verfügung (ca. 310 Ah/kg). Zudem nehmen die Überspannungen als Folge von geänderten n_p , r_p , A_{AMat} und I_{eff} und demzufolge höheren Anteilen an R_{ct} und $R_{ion,AMas}$ am Gesamtwiderstand deutlich zu und die einzelnen Interkalationsstufen sind weniger ausgeprägt. Der CV-Anteil während der Lithiierungsphase übernimmt hier bereits einen wesentlichen Anteil der Gesamt-Interkalation und beträgt für C/2 bei Anoden mit 30 % Porosität bereits ca. 32 % bzw. ca. 36 % bei 20 % Porosität. Steigt die Stromrate auf 2C, so ist der Rückgang der spezifischen Kapazität, der Anstieg der Überspannungen und der CV- zu CC-Anteil während der Lithiierung des Graphit-Aktivmaterials noch deutlicher ausgeprägt (vgl. Abbildung 5.53 und Tabelle 5.4). Die spezifische Kapazität geht auf ca. 170 Ah/kg (30 % Porosität) bzw. 120 Ah/kg (20 % Porosität) zurück, die Überspannungen erhöhen sich im Vergleich zu den Potenzialverläufen bei C/2 deutlich und der CV-Anteil wächst auf über 80 % für beide Anoden-Kompaktierungen.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung unterschiedlich kompakter Graphit-Anoden in Vollzellenanordnung sind mit den Analysen von Shim und Striebel vergleichbar, die ebenfalls einen leichten Abfall der spezifischen Kapazität verdichteter Graphit-Anoden gegenüber dem unverdichteten Zustand beschreiben [193], wenngleich ein Unterschied bei der Aktivmassenzusammensetzung besteht (90-92 gew% Graphit-Aktivmaterial bei Shim und Striebel vs. 95,5 gew%). Höhere Anteile von Binder- bzw. Additiv-Bestandteilen können verstärkt Zwischenräume zwischen den Graphit-Aktivmaterialpartikeln bereits bei moderaten Kompaktierungen zusetzen und demzufolge die Lithium-Ionen-Diffusion beeinträchtigen. Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Sheng et al. [191] zum eingeschränkten Benetzungsverhalten bereits bei moderat kompaktierten Graphit-Anoden (Aktivmaterial-Anteil: 95 gew%; Porosität: 59-41 %) bzw. Singh et al., die einen

Rückgang der spezifischen Kapazität bereits bei Stromraten von $C/2$ (Aktivmaterial-Anteil: 92 gew%; Porosität: 58-48 %) beobachten [196], gestützt.

Die unterschiedlich kompaktierten Graphit-Anoden weisen einen deutlichen Rückgang der spezifischen Kapazität in Vollzellenanordnung beim Übergang der Stromrate von $3C$ zu $5C$ auf (vgl. Abbildung 5.45). Dies wird vergleichsweise vor allem bei den unverdichteten und moderat verdichteten Anoden deutlich. Ein Vergleich zu den spezifischen Kapazitäten der unterschiedlich kompaktierten Graphit-Anoden und Halbzellenanordnung (vgl. Abbildung 5.41) zeigt hingegen einen gleichmäßigen Rückgang bei den hohen Stromraten bis $5C$. Im Hinblick auf die elektrochemische Charakterisierung der unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden ergibt sich folgendes Bild: Deren spezifische Kapazität zeigt in Halbzellenanordnung (vgl. Abbildung 5.25) ebenfalls einen deutlichen Rückgang der spezifischen Kapazität bei Übergang von $3C$ zu $5C$, vor allem bei den un- und moderat verdichteten Proben. Vergleichsweise nimmt die spezifische Kapazität der unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden in Vollzellenanordnung (vgl. Abbildung 5.29) mit steigender Stromrate zwar deutlich, aber gleichmäßiger ab. Dies lässt für Vollzellen mit unterschiedlichen kompaktierten NCM- bzw. Graphit-Elektroden folgenden Schluss zu: Für hohe Stromraten (hier $5C$) liegt der dominierende Faktor für den Rückgang der spezifischen Kapazität weniger in der veränderten Mikrostruktur der NCM-Kathode begründet, da auch un- und moderat verdichtete Proben einen deutlichen Performancerückgang zeigen. Vielmehr ist das NCM-basierte Aktivmaterial generell für derart hohe Stromrate nur unter hohen Verlusten nutzbar.

Die spezifischen Kapazitäten aus den Halb- (vgl. Abbildung 5.41) bzw. Vollzellenanalysen (vgl. Abbildung 5.45) zeigen zudem zwei Tendenzen: Zum einen sinkt die spezifische Kapazität mit zunehmender Stromrate und es liegen nach der elektrochemischen Zyklisierung am Ende der Zyklierprotokolle 4.4 und 4.5 mit $C/5$ (nach mehreren Stromraten $> C/5$) wieder höhere spezifische Kapazitäten vor, wenngleich nicht ganz die eingangs erzielten Werte erreicht werden. Die Diskrepanz basiert auf einem irreversiblen Lithium-Verlust während der elektrochemischen Zyklisierung, auf den noch näher eingegangen wird. Auf der anderen Seite liegt innerhalb einer Stromrate v.a. bei höheren C -Raten eine geringere spezifische Kapazität beim nachfolgenden Zyklus vor. Der Rückgang der spezifischen Kapazität exklusive dem irreversiblen Verlust ist auf ein zusätzliches Hemmnis zurückzuführen, bereits eingelagerte Lithium-Ionen aus dem Graphit-Strukturgitter innerhalb einer Stromrate bzw. einer darauffolgenden, höheren Stromrate wieder herauszulösen. Der verbliebene Anteil deinterkalierfähiger Lithium-Ionen ist nach den Analysen von Kidada et al. vorwiegend in tiefer liegenden Bereichen angesiedelt [104]. Wang et al. führen einen Verlust an interkalierfähigem Graphit-Aktivmaterial infolge der mechanischen Einwirkung der Kompaktierung durch Druck- und Scherkräfte auf die Graphit-Aktivmaterialpartikel zurück [223], der aufgrund der Mikrostrukturanalysen ebenfalls bei Graphit-Anoden mit höherem Aktivmaterialanteil (95,5 vs. 90,0 gew%) vorliegt.

Im Hinblick auf die volumetrische Betrachtung der umgesetzten Kapazität, sprich Kapazitätsdichte (vgl. Abbildung 5.44), ergeben sich vergleichbare Rückschlüsse zu den Betrachtungen bei NCM-Kathoden mit zunehmender Kompaktierung: Die Volumenabnahme durch den Verdichtungsprozess überkompensiert zunächst die moderat abnehmenden spezifischen Kapazitäten. Die Kapazitätsdichte steigt daher zunächst für alle vorliegenden C-Raten mit zunehmender Verdichtung. Ab einer gewissen Porosität ändern sich die Verhältnisse, d.h. die Abnahme der spezifischen Kapazität bei weiterer Verdichtung ist höher als die damit einhergehende, nur noch im geringen Maße vorliegende Volumenreduzierung. Folglich sinkt die Kapazitätsdichte. Aus der dargestellten Kapazitätsdichte in Abbildung 5.44 ergibt sich ebenfalls eine ‚optimale‘ Porosität der Graphit-Anoden für C-Raten zwischen C/5 und 5C bei den vorliegenden Maxima im Kurvenverlauf. Aus den einzelnen Messungen der Testzellen wurden die optimalen Porositätswerte mittels polynomischer Interpolation 2. Grades für jede Stromrate ermittelt und in Abbildung 5.54 dargestellt.

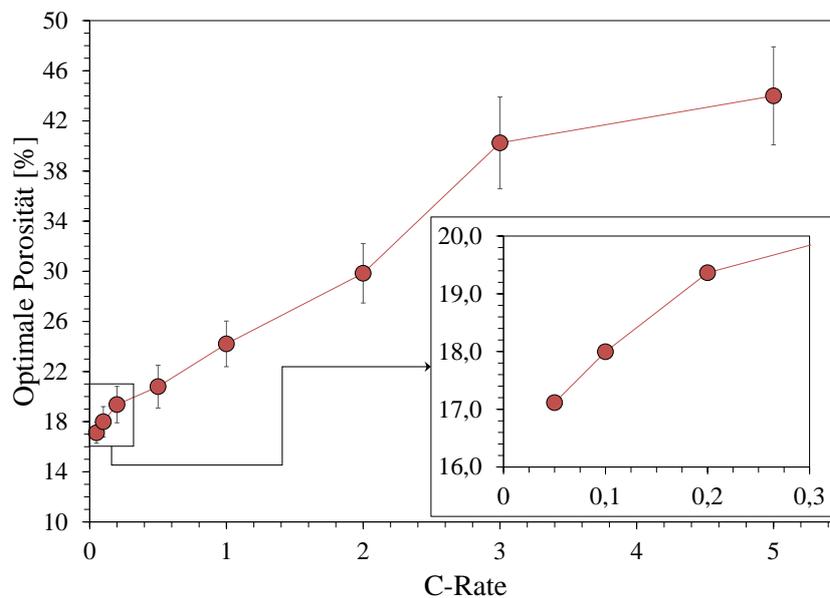


Abbildung 5.54: Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode | Optimale Porosität ermittelt aus Kapazitätsdichte (vgl. hierzu Abbildung 5.44) für C-Raten zwischen C/20 und 5C

Die optimale Porosität von Graphit-Anoden steigt mit zunehmender Stromrate stetig an. Für moderate Stromraten von C/20 bis C/2 liefern Anoden mit einer Porosität zwischen ca. 17 und ca. 21 % die höchsten Kapazitätsdichten. Bei höheren Stromrate liegt die optimale Porosität für 1C bei ca. 24 %, für 2C bei ca. 30 % und für 5C bei ca. 44 %. Entsprechend den Rahmenbedingungen der Zielanwendung lassen sich auch bei den Graphit-Anoden die Zielporositäten folglich mit Fokus auf Energie- (geringe Stromraten und möglichst hohe Kapazitäten bzw. hohe Reichweiten) oder Leistungszellen (hohe Stromraten, gute Ratenfähigkeit, hohes Leistungsvermögen) frei wählen. Aus den Arbeiten von Lee und Jeon [116], Singh et

al. [196] und Wang et al. [223] geht hervor, dass mit steigenden Stromraten ebenfalls höhere Porositäten anvisiert werden sollten.

Aus den Ergebnissen der spezifischen Energie vs. spezifische Leistung bzw. Energiedichte vs. Leistungsdichte in den Ragone-Plots aus den Abbildungen 5.46 und 5.47 lassen sich die folgenden gravimetrischen bzw. volumetrischen Rückschlüsse ziehen:

Gravimetrische Betrachtung: Mit steigender C-Rate nimmt die spezifische Energie der unterschiedlich kompaktierten Anoden grundsätzlich ab. Gleichwohl nimmt die spezifische Leistung, d.h. die spezifische elektrische Energie, die während des Entladens und der entsprechenden Entladezeit umgesetzt wird, mit zunehmender C-Rate aufgrund der kürzeren Entladezeiten zu. Dies wurde auch bei den Analysen unterschiedlich kompaktierter NCM-Kathoden in Vollzellenanordnung beobachtet. Offensichtlich nimmt die Entladezeit im Vergleich zur spezifischen Energie in einem größeren Ausmaß mit steigender C-Rate ab. Auch bei den Graphit-Anoden in Vollzellenanordnung zeigt sich, dass sich die spezifische Leistung für eine bestimmte C-Rate nahezu unabhängig von der variierenden Porosität der Graphit-Anoden verhält. Dadurch entspricht der Abfall der spezifischen Energie bei steigender Verdichtung ebenfalls annähernd der Reduzierung der Entladezeit.

Volumetrische Betrachtung: Für alle betrachteten C-Raten steigen Energie- und Leistungsdichte zunächst durch Kompaktierung aus dem unverdichteten Zustand. Die Ausprägung im Hinblick auf den Grad der Verdichtung nimmt jedoch mit zunehmender Stromrate deutlich ab. So steigen beispielsweise Energie- und Leistungsdichte für eine Stromrate von C/5 bis zu einer Kompaktierung von ca. 22 % Porosität der Anoden-Aktivmasse, während bei einer Stromrate von 5C Energie- und Leistungsdichte lediglich vom unverdichteten Zustand der Anoden (ca. 59 % Porosität) zu einer Porosität von ca. 40 % ansteigen. Nach Erreichen dieser Stromraten abhängigen Maxima nimmt die Energiedichte mit weiter steigender Verdichtung ab, wohingegen die Leistungsdichte weiter ansteigt. Diese Ergebnisse sind qualitativ vergleichbar mit dem Ragone-Plot der unterschiedlich verdichteten NCM-Kathoden und Graphit-Anoden mit konstanter Porosität (vgl. Abbildung 5.31). Der Verlauf der Leistungsdichte steht auch bei den Untersuchungen der unterschiedlich kompaktierten Graphit-Anoden in Vollzellenanordnung im Gegensatz zu der gravimetrischen Auswertung, bei der sie für eine gegebene C-Rate nahezu unabhängig von der Porosität ist. Offensichtlich überkompensiert auch hier die Verringerung der Entladezeit den Abfall der Energiedichte mit steigender Verdichtung. Die Interpretation der ‚Pareto-Optima‘ bei der volumetrischen Betrachtung findet auch hier Anwendung. Auch hier ist es – wie bei der inversen Elektroden-Konstellation – nicht möglich, die Energie- oder Leistungsdichte ohne Verschlechterung der Leistungs- bzw. Energiedichte zu optimieren. Daher scheint die Darstellung in Abbildung 5.47 nützlich zu sein, um die am besten geeigneten Verdichtungsgrade der Graphit-Anode für eine spezifische C-Rate zu identifizieren. Mit anderen Worten: Es wird daher auch bei

dieser Betrachtung möglich, den Verlust an Energiedichte (aufgrund einer weiteren Verdichtung der Elektroden) quantitativ zu bestimmen, der wiederum akzeptiert werden muss, wenn eine bestimmte Leistungsdichte erforderlich ist und vice versa. Das obere Ende des Streudiagrammes gibt wiederum die optimale Porosität für eine gegebene C-Rate an, die direkt mit den Ergebnissen in Abbildung 5.54 korrelieren.

Anhand der Analysen unterschiedliche kompakterer NCM-Kathoden vs. Graphit-Anoden mit einer konstanten Porosität von 30 % in Vollzellenanordnung und der Ergebnisse des elektrochemischen Kurzzeitverhaltens unterschiedlich kompakterer Graphit-Anoden in Halb- bzw. Vollzellenanordnung leiten sich die Ursachen für den unterschiedlichen irreversiblen Verlust an interkalierfähigen Lithium in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades ab. Abbildung 5.55 zeigt zudem die Korrelation zwischen der Gesamalterung und der verrichteten Arbeit bei der elektrochemischen Langzeitzyklierung und demzufolge eine abgewandelte Darstellung der Abbildung 5.49.

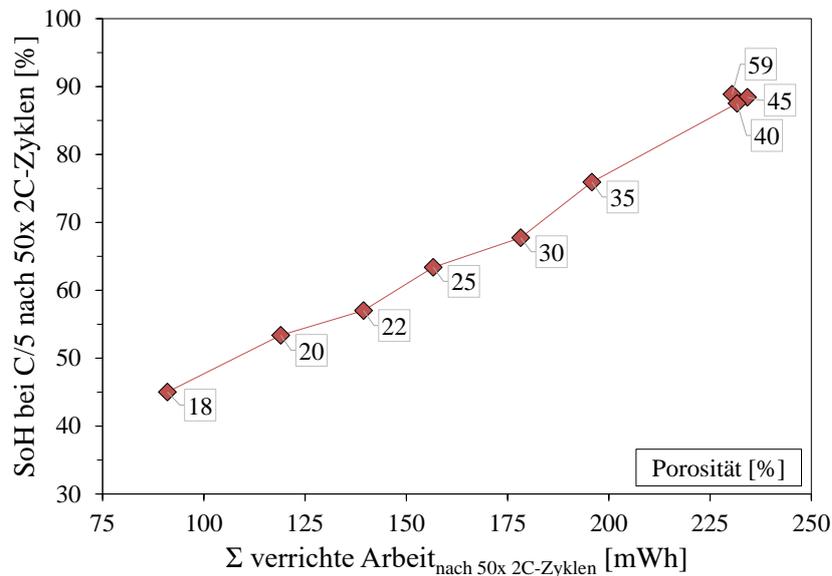


Abbildung 5.55: NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) | State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen in Abhängigkeit der Summe der verrichteten Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen für unterschiedliche Anodenporositäten

Die Gesamalterung der Zellen hängt von der verrichteten Arbeit erst ab Porositäten der Graphit-Anode $< 40\%$ ab. Während für unverdichtete und moderat verdichtete Anoden $\geq 40\%$ nahezu keine Abhängigkeit beobachtet wird, sinken die verrichtete Arbeit und der SoH der Zellen gleichmäßig mit zunehmender Kompaktierung. Die verrichtete Arbeit und der Gesundheitszustand der Zellen weisen innerhalb eines Porositätsbereiches von 18-40 % nahezu einen linearen Zusammenhang auf. Für diesen Porositätsbereich gilt: Mit steigendem Betrag der verrichteten Arbeit altern die Zellen im geringeren Umfang. Anhand der Potenzialverläufe für diese Porositätsbereiche bei Stromraten von C/5 und 2C (vgl. Abbildung 5.50)

liegt eine metallische Lithium-Abscheidung auf der Oberfläche der Graphit-Anoden vor, da das Potenzial der Graphit-Anode vs. Li/Li⁺-Referenzelektrode unter 0,0 V fällt [73, 130]. Bei moderaten Stromraten (C/5) liegt Lithium-Plating lediglich bei den hochverdichteten Graphit-Anoden vor, während bei hohen Stromraten (2C) das bereitgestellte Lithium lediglich bei Graphit-Anoden mit einer hohen Porosität (in Abbildung 5.50 unten: 59 % Porosität) interkalieren kann. Dies impliziert auch den hohen Wert an verrichteter elektrischer Arbeit im Langzeitverhalten bei Stromraten von 2C für die Anoden mit hohen Porositäten bei zeitgleich geringer Alterung der Zellen. Zudem korrelieren diese Erkenntnisse mit dem deutlich stärker ausgeprägten asymptotischen Verlauf der spezifischen Kapazität (vgl. Abbildung 5.48) der höher verdichteten Anoden im Vergleich zu den nahezu linear abfallenden Verläufen der unverdichteten und moderat verdichteten Anoden. Das bedeutet, dass Anoden mit einer Porosität von 30 % unter Verwendung des vorliegenden Zyklierprotokolls bei einer Stromrate von 2C zu Lithium-Plating neigen. Die mikroskopischen Analysen der Graphit-Oberfläche in Abbildung 5.52 zeigen Lithium-Plating bei Stromraten $\geq 2C$. Dies begünstigt die Alterung und beeinflusst dadurch negativ die Sicherheit der Zelle [72].

5.5 Vergleichende Betrachtung von NCM- und Graphit-Elektroden

Die Ergebnisse der Mikrostrukturentwicklung von NCM-Kathoden und Graphit-Anoden sowie deren elektrochemische Eigenschaften bei unterschiedlichen Belastungsszenarien in Abhängigkeit der Porosität der Elektroden-Aktivmasse werden in diesem Abschnitt vergleichend diskutiert. Hierbei wird zusammenfassend auf die Porositäts- bzw. Schichtdickenreduzierung für Kompaktierungsgrade bis 1000 MPa und die optimalen Porositäten, ermittelt aus den Kapazitätsdichten der Halbzellenversuche, eingegangen.

Die Ergebnisse der prozentualen Schichtdickenreduzierung bzw. der resultierenden volumetrisch ermittelten Porosität beider Elektroden (NCM-Kathoden und Graphit-Anoden) sind in Abbildung 5.56 gegenübergestellt.

Während NCM-Aktivmaterialpartikel eine sphärische Grundform besitzen, nur im geringen Maße plastisch verformbar sind und bei äußerer Krafteinwirkung zum Partikelbruch neigen, weisen demgegenüber Graphit-Aktivmaterialpartikel eine ellipsoide Grundform aus und zeigen eine hohe plastische Verformbarkeit. Aufgrund der höheren plastischen Verformbarkeit der Graphit-Aktivmaterialpartikel kommt es zu einer deutlich größeren und vergleichsweise früher einsetzenden Schichtdickenreduzierung im Vergleich zu den NCM-Kathoden. Dies impliziert ein sensitiveres Verhalten während des Kompaktierungsprozesses von Graphit-basierten Elektroden gegenüber den NCM-basierten Elektroden mit

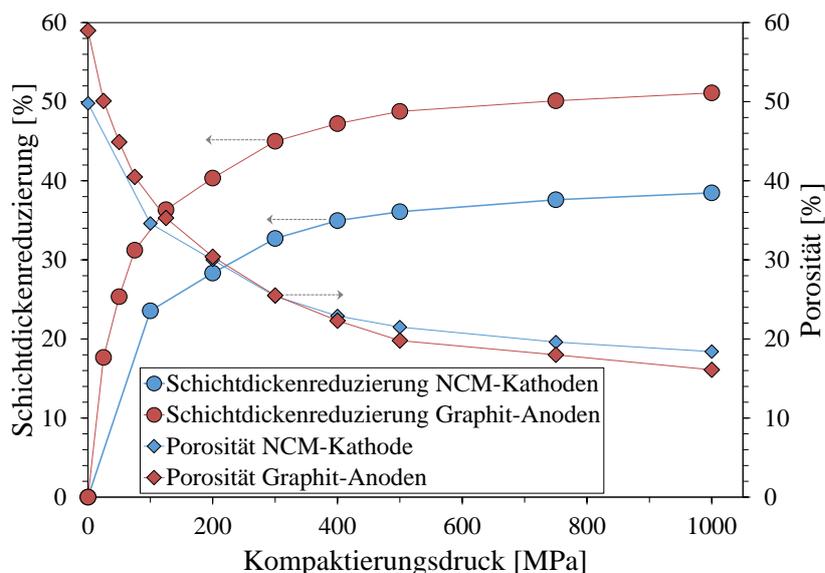


Abbildung 5.56: Vergleich der prozentualen Schichtdickenreduzierung und der resultierenden Porosität (volumetrisch ermittelt) von NCM-Kathoden und Graphit-Anoden in Abhängigkeit des aufgebrachtten Kompaktierungsdruckes

Übergangsmetalloxid-Aktivmaterial, was ebenfalls durch Haselrieder et al. beschrieben wird [79].

Aus den Ergebnissen der ermittelten Kapazitätsdichten unterschiedlich kompakterter NCM-Kathoden bzw. Graphit-Anoden in Halbzellenanordnung wurden jeweils die optimalen Porositäten beider betrachteter Elektroden in Abbildung 5.57 gegenübergestellt.

Während für Stromraten von C/20 bis 1C die optimale Porosität der NCM-Kathoden nahezu konstant bei ca. 20-22 % liegt, ist die Porosität der Graphit-Anoden zwischen ca. 16-25 % entsprechend der Stromrate – mit dem Ziel einer hohen Energiedichte – anzupassen. Ferner divergieren zunehmend die optimalen Porositäten beider Elektroden für Stromraten > 1C. So sollte in einer Vollzelle bei applizierten Stromraten von 2C die NCM-Kathoden eine Porosität von ca. 26 % bzw. die Graphit-Anoden eine Porosität von ca. 30 % aufweisen. Das sensitive Verhalten der Graphit-Anoden gegenüber den NCM-basierten Elektroden basiert auf den unterschiedlichen Auswirkungen der Mikrostruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften und zeigt sich deutlich bei Applikationen, die höhere Stromraten bedienen müssen. Für 3C liegen Forderungen von ca. 32 % für die NCM-Kathoden bzw. ca. 40 % Porosität für die Graphit-Anoden vor, für eine Stromrate von 5C noch geringere Kompaktierungsgrade. Es ist davon auszugehen, dass für Stromraten > 5C die Porosität der Graphit-Anoden in einem höheren Maße im Vergleich zu den NCM-Kathoden weiter angepasst werden muss. Demgegenüber tendiert die optimale Porosität beider Elektroden-Aktivmassen für zunehmend kleinere Stromraten $< C/20 \rightarrow 0\%$, da bei infinitesimal kleinen Stromraten der gesamte Lithium-Ionen-Austausch an der Oberfläche der Aktivmassenbeschichtung, speziell

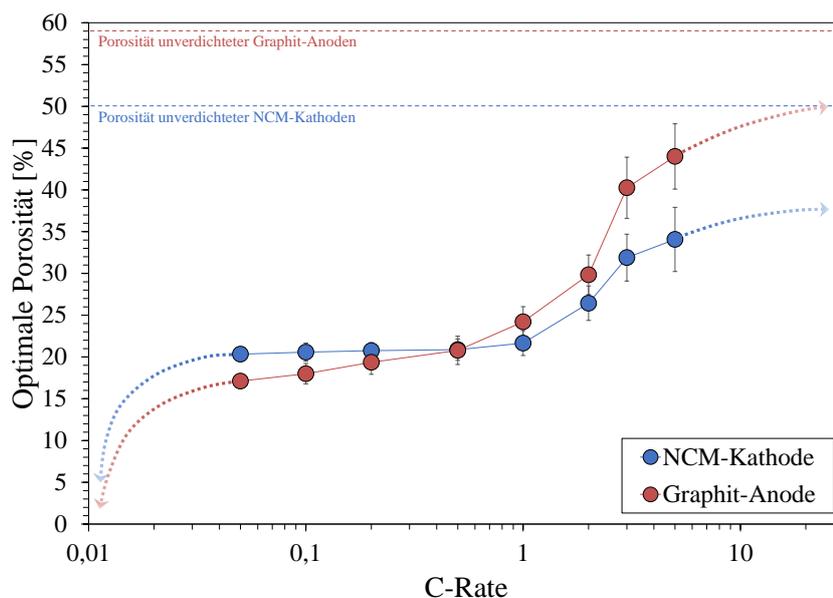


Abbildung 5.57: Optimale Porositäten ermittelt aus den Kapazitätsdichten aus Halbzellen NCM-Kathode bzw. Graphit-Anode vs. Lithium-Gegenelektrode (vgl. hierzu Abbildungen 5.38 bzw. 5.54) für C-Raten zwischen C/20 und 5C

der Grenzfläche oberflächennaher Aktivmaterialpartikel und dem angrenzender Elektrolyt, sowie die Lithium-Ionen-Diffusion innerhalb der Aktivmassenbeschichtung durch Festkörperdiffusion innerhalb der in Verbindung stehenden Aktivmaterialpartikel abgesichert werden kann.

Aus den Erkenntnissen der Mikrostrukturentwicklung und den daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften wird deutlich, dass es nicht ausreicht, nur die Beladung einer Elektrode innerhalb der späteren Vollzelle zu betrachten. Tatsächlich muss die verfügbare Kapazität beider Elektroden, die stark durch die Verdichtung der Elektroden und der daraus resultierenden Mikrostruktur sowie durch die Stromrate im Betrieb bestimmt wird, im Zusammenspiel miteinander betrachtet werden. Nur dann ist eine vollumfängliche reversible Nutzung möglichst hoher Kapazitäten gewährleistet. Mit anderen Worten: Wenn die Verdichtung und damit die Porosität einer Elektrode verändert wird, ist es zwingend notwendig, die Gegenelektrode entsprechend anzupassen, um unerwünschte Nebenwirkungen zu vermeiden. Daraus leitet sich die Notwendigkeit ab, dass für unterschiedliche Applikationen die Mikrostruktur beider Elektroden adäquat aufeinander abgestimmt sein muss.

6 Ausblick

NCM-basierte Kathoden und Graphit-basierte Anoden in Vollzellen sind eine etablierte Aktivmaterialkombination für unterschiedliche Anwendungen in elektrochemischen Speichern [205]. Der in dieser Arbeit betrachtete Einfluss der Porosität der Aktivmassenbeschichtung auf die elektrochemischen Eigenschaften dieser Materialsysteme ist mit Verweis auf die Betrachtungen in Abbildung 2.7 nur ein Ausschnitt möglicher Einflussfaktoren. Die vorgestellten Ergebnisse liefern einen Beitrag zur Auslegung definierter Zellen mit Fokus auf hohe Energiedichten (bspw. für hohe Reichweiten) oder hohe Leistungsdichten (bspw. für Schnellladefähigkeit) bzw. ein Optimum aus beiden Zielgrößen und sind daher von praktischer Relevanz. Aufbauend auf den vorgestellten Erkenntnissen ergeben sich einige ausgewählte Aspekte für eine Weiterentwicklung der Elektroden-Mikrostruktur zur weiteren Optimierung elektrochemischer Eigenschaften:

Innovative Aktivmaterialien bzw. Aktivmaterialsysteme stehen weiterhin im Fokus der Entwicklung und bieten Reserven in technologischer, ökonomischer und ökologischer Hinsicht [2, 139, 146]. Ferner ergeben sich aus den durchgeführten Mikrostrukturanalysen Optimierungspotenziale in einer Adaption der Zusammensetzung der Aktivmassenbeschichtung. Zur Herstellung der Musterproben dienten NCM- bzw. Graphit-basierte Systeme mit einem vergleichsweise hohen Anteil der Aktivmaterialphase. Durch eine gezielte Reduzierung der Binder- und Additivanteile (kathodenseitig: < 8,0 gew%; anodenseitig: < 4,5 gew%) wird die Elektrodenmikrostruktur verändert, speziell die Anzahl oberflächennaher Porenöffnungen n_P , der effektiven Länge l_{eff} , die Radien r_P der Porenpfade, vor allem aber die frei zugängliche Oberfläche der Aktivmaterialpartikel A_{AMat} bei höheren Kompaktierungsgraden. Die Aktivmaterialpartikel werden hierdurch in einem geringeren Maße durch den Kompaktierungsprozess durch Binder- und Additivbestandteile umschlossen und somit elektrochemisch vom Ionen-Austausch abgekoppelt. Gleichzeitig muss die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmasse aber weiterhin gewährleistet sein. Dadurch können die späteren elektrochemischen Eigenschaften bei hohen Verdichtungsgraden opportun verändert werden. Eine gezielte Anpassung der Partikelgrößenverteilung wäre zudem ein weiterer Hebel, um die spezifische Oberfläche freiliegender Aktivmaterialpartikel im Zusammenspiel mit der Umordnung der Binder/Additiv-Phase bei Kompaktierung möglichst zu erhalten.

Der Reduzierung oberflächennaher Porenöffnungen kann zur Absicherung der Elektrolytbenetzung innerhalb der Aktivmassenbeschichtung durch einen, dem Kompaktieren nachgelagerten Bearbeitungsschritt entgegengewirkt werden. Durch ein laserbasiertes Verfahren zur selektiven Entfernung oberflächennaher Aktivmassenbestandteile konnte bereits eine Optimierung der Ratenfähigkeit durch einen verbesserten Zugang der Lithium-Ionen in die poröse Struktur der Aktivmasse erzielt werden [106, 177]. Ferner führt eine ortsabhängig angepasste Porositätsverteilung innerhalb der Elektroden-Aktivmassenbeschichtung zu einem Gradientenaufbau und bietet, entsprechend der porositätsabhängigen Kinetik der Lithium-Ionen-Diffusion im Porennetzwerk der Aktivmasse, eine Optimierung innerhalb der Elektrode [82, 84]. Zudem könnten Elektroden mit Gradienten-Aufbau (unterschiedliche Porositäten und/oder variierende Binder/Additiv-Anteile in Abhängigkeit der Aktivmassenschichtdicke) ein Ausgangspunkt für die gezielte Auslegung bei hohen Massenbelegungen von Kathode und Anode sein.

Auf der anderen Seite wurden in dieser Arbeit zur Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften weit verbreitete Standard-Zyklierprotokolle mit einer CC-CV-Ladestrategie verwendet [209]. An Beispielen sei dies näher erläutert: Der Zellspannungsbereich für die Zyklierung der NCM/Graphit-Vollzellen liegt zwischen 4,2 und 2,5 V und demzufolge mit der unteren Grenze nahe der Tiefenentladung für diese Materialkombination [100, 101]. Durch eine gezielte Anpassung des Zellspannungsbereiches während der elektrochemischen Zyklierung könnte somit der Zellalterung entgegengewirkt werden [171]. Bei den elektrochemischen Langzeitversuchen mit fünfzig Zyklen bei erhöhter Stromrate, gepaart mit dem breiten Zellspannungsbereich, wurde ein Kompromiss zwischen hoher Belastung für die Zelle und adäquater Messzeit gefunden. Ferner wurden die Stromraten der Lithiierungs- und Delithiierungsvorgänge in der CC-Phase innerhalb der Zyklen stets gleichgroß gewählt. Die gewählten Parameter der verwendeten Zyklrierprotokolle garantierten eine vergleichende Beschreibung des Einflusses unterschiedlicher Porositäten bei definierten konstanten Belastungsfällen. In der Praxis können unterschiedliche Anforderungen an Lade- und Entladevorgang vorliegen. Anforderungen an schnelle Ladezyklen bedingen nicht zwangsweise eine hohe Performance beim Entladen und vice versa. Zudem bieten intelligente Zyklrierstrategien, die aktiv eine Referenz zum aktuellen Zellzustand (Zellspannung) ziehen [29, 150], Potenzial für eine engere Auslegung der Mikrostrukturparameter der Aktivmassenbeschichtung.

Die genannten Punkte bieten – zusammen mit den Erkenntnissen aus den Analysen zum Einfluss der Kompaktierung auf die Mikrostrukturentwicklung und die elektrochemische Performance – einen weiterführenden Ansatz zur Optimierung und Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Zellen mit optimalen Energie- und Leistungsdichten.

A Anhang

A.1 NCM-Kathode

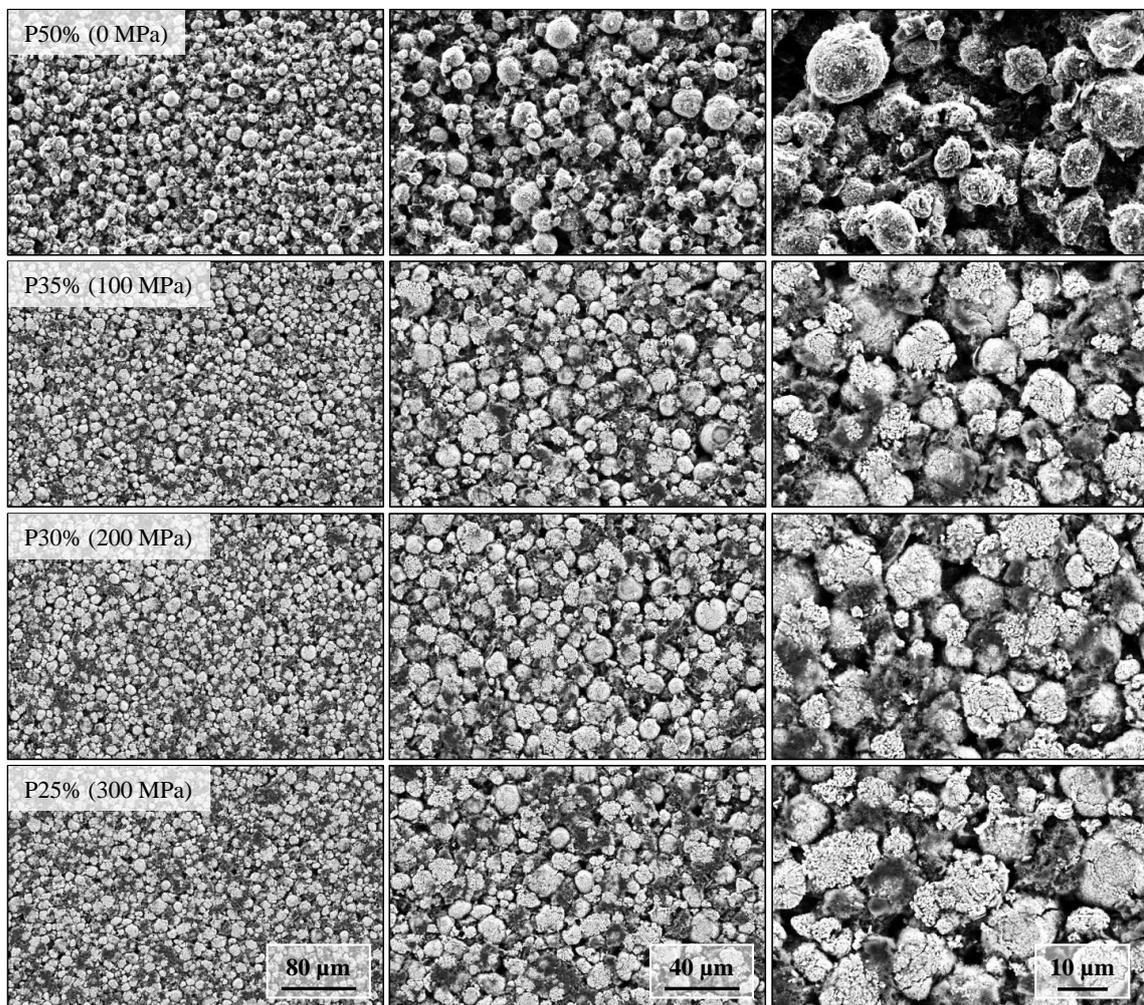


Abbildung A.1: Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von NCM-Kathoden mit Porositäten von 50 % (unverdichtet), 35, 30, und 25 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen

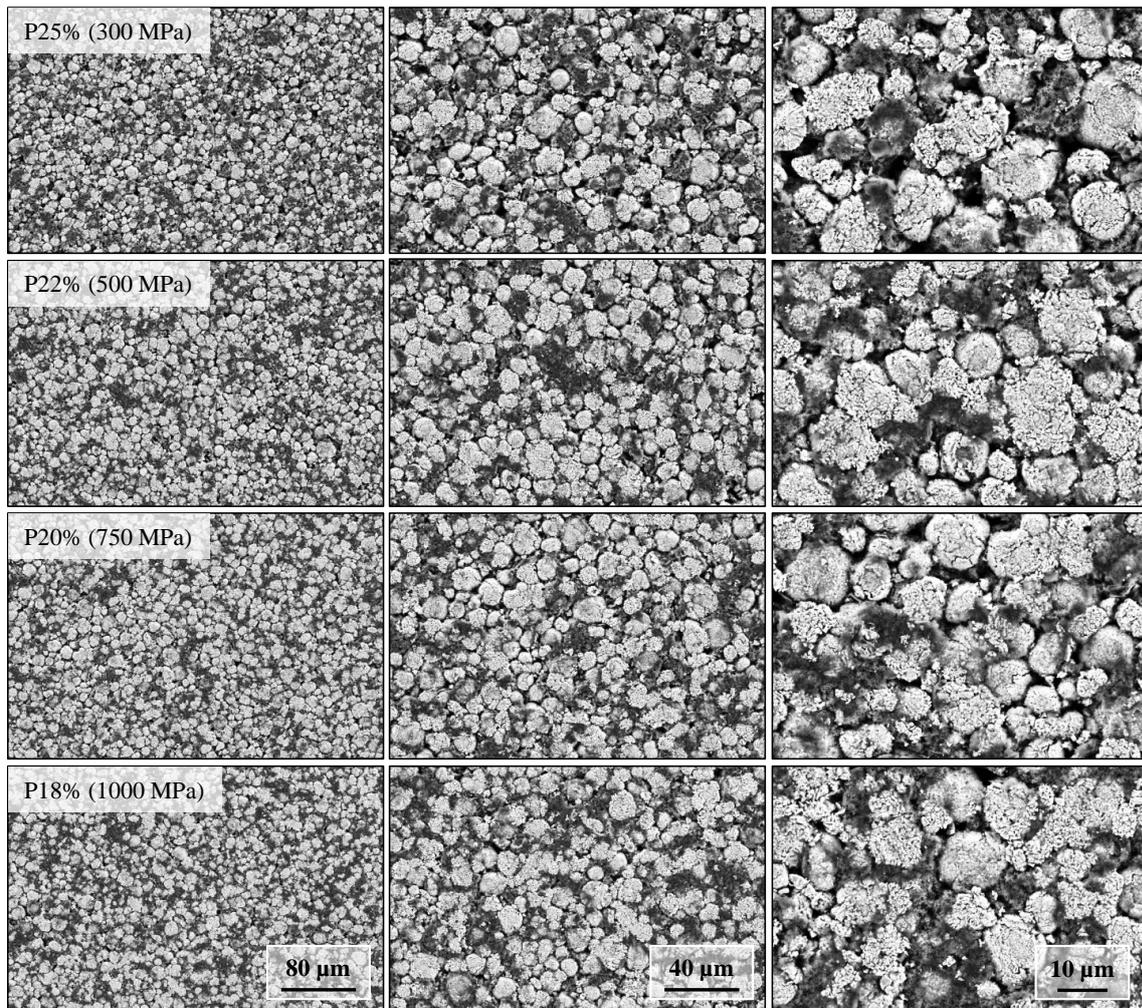


Abbildung A.2: Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von NCM-Kathoden mit Porositäten von 25, 22, 20 und 18 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen

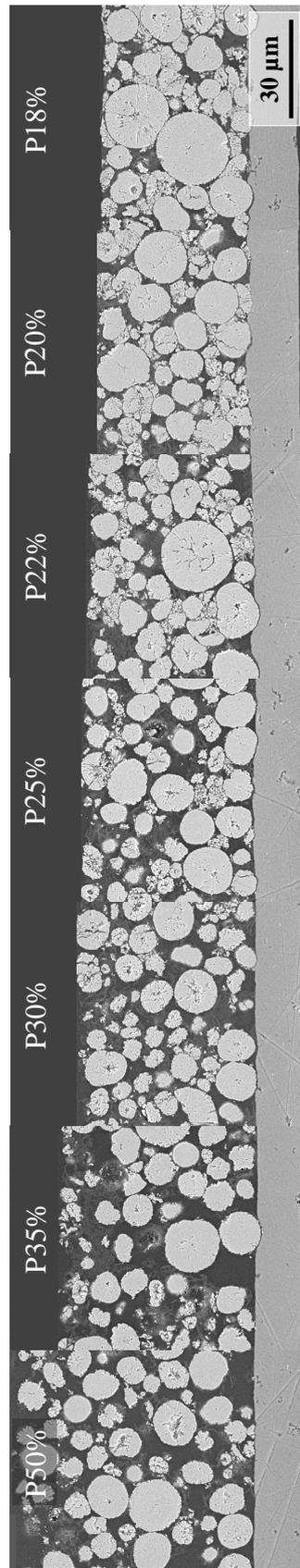


Abbildung A.3: Übersicht der Querschliffanalysen von NCM-Kathoden mit Porositäten von 50 % (unverdichtet) 35, 30, 25, 22, 20 und 18 % mittels Rasterelektronenmikroskopie

A.2 Graphit-Anode

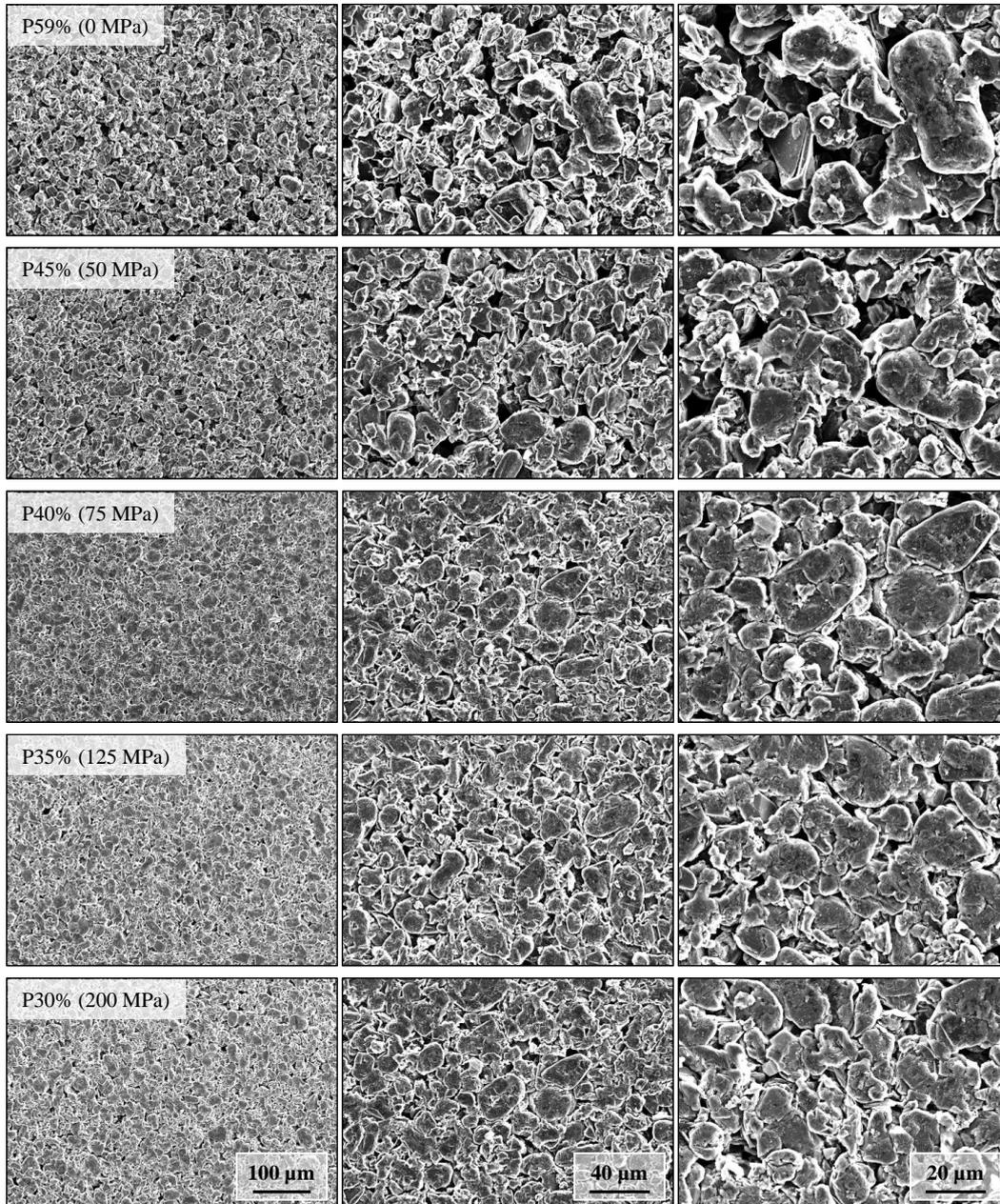


Abbildung A.4: Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von Graphit-Anoden mit Porositäten von 59 % (unverdichtet), 45, 40, 35 und 30 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen

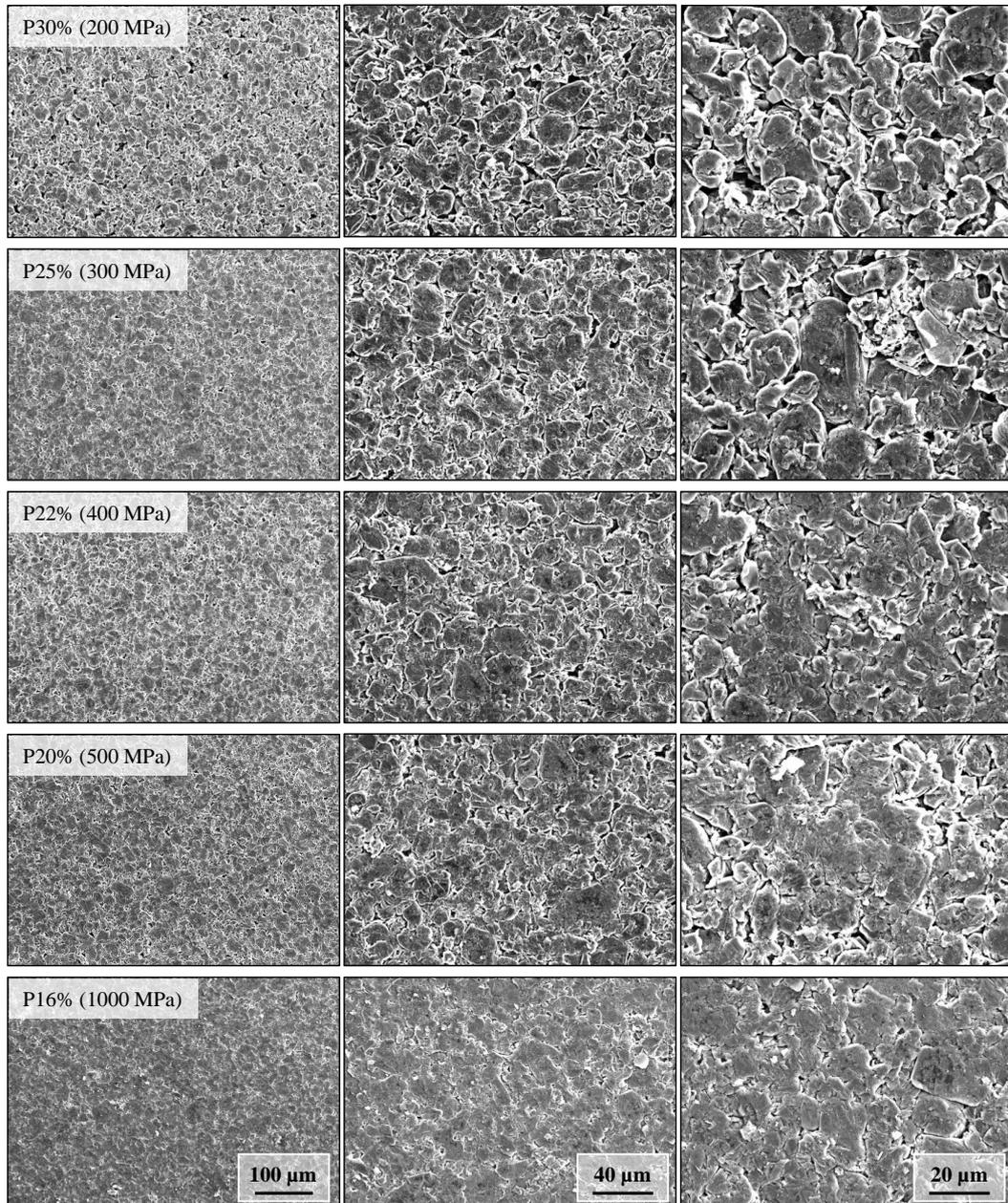


Abbildung A.5: Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von Graphit-Anoden mit Porositäten von 30 % (unverdichtet), 25, 22, 20 und 16 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen



Abbildung A.6: Übersicht der Querschliffanalysen von Graphit-Anoden mit Porositäten von 59 % (unverdichtet), 35, 30, 25, 22, 20 und 16 % mittels Lichtmikroskopie

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AMas	Aktivmasse
AMat	Aktivmaterial
CC	Konstanter Strom
CV	Konstante Spannung
CCCV	Ladeverfahren mit Konstantstrom und Konstantspannung (constant current constant voltage)
CMC	Carboxymethylcellulose
CT	Computertomographie
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EV	Elektrofahrzeug (electric vehicle)
FIB	Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
He	Helium
HEV	Hybrid-Elektrofahrzeug (hybrid electric vehicle)
Hg	Quecksilber
LCO bzw. LiCoO_2	Lithium-Cobalt-Oxid
LFP bzw. LiFePO_4	Lithium-Eisen-Phosphat
Li	Lithium
LIZ	Lithium-Ionen-Zelle
LM	Lichtmikroskopie
LSM	Laser-Scanning-Mikroskopie
NCA bzw. LiNiCoAlO_2	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NCM bzw. LiNiCoMnO_2	Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
NSD	Nassschichtdicke
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PHEV	Kraftfahrzeug mit Elektroantrieb (plug-in hybrid electric vehicle)

PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
QGA	Quantitative Gefügeanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Grenzflächenschicht zw. Aktivmaterial u. Elektrolyt (solid electrolyte interphase)
SoC	Ladezustand (state of charge)
SoH	Alterungszustand (state of health)
TSD	Trockenschichtdicke
VC	Vinylencarbonat
WLI	Weißlichtinterferometrie
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction analysis)
ZSD	Zielschichtdicke

A	$[m^2]$	Fläche
C	$[Ah]$	Kapazität
c	$[mol/m^3]$	Stoffmengenkonzentration
D	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
d_{AMas}	$[m]$	Schichtdicke der Aktivmasse
E	$[Ws]$	Energie
F	$[As/mol]$	Faraday-Konstante ($\approx 96.485,33 \frac{As}{mol}$)
I	$[A]$	Strom
j	$[A/m^2]$	Stromdichte
k	$[mol/m^3 s]$	Geschwindigkeitskonstante
l	$[m]$	Länge
M	$[kg/mol]$	Molare Masse
m	$[kg]$	Masse
m_A	$[kg/m^2]$	Massenbelegung
N_A	$[mol^{-1}]$	Avogadro-Konstante ($\approx 6,0221 \cdot 10^{23} \frac{J}{K}$)
n_p	$[]$	Anzahl Porenöffnungen
P	$[W]$	Leistung
p	$[mbar]$	Druck
Q	$[As]$	Ladung

R	[kg m ² /s ² mol K]	universelle Gaskonstante ($\approx 8,3145 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2 \text{ mol K}}$)
R_x	[Ω]	Widerstand
r_P	[μm]	Porenradius
T	[$^{\circ}\text{C}$, K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
U	[V]	Spannung
V	[m ³]	Volumen
x_C	[]	Stromrate

ε	[]	Porosität
φ	[V]	elektrisches Potenzial
η	[V]	Überspannung
η_{Coulomb}	[%]	Coulomb-Effizienz
κ	[1/ Ω m]	ionische Leitfähigkeit
λ	[nm]	Wellenlänge
π	[]	Kreiszahl ($\approx 3,141592$)
ρ	[g/cm ³]	Dichte
ρ_{el}	[Ω mm ² /m]	spezifischer elektrischer Widerstand
σ	[MPa]	Normalspannung
σ_{el}	[1/ Ω m]	elektrische Leitfähigkeit
τ	[]	Tortuosität
ω	[]	Massenanteil

[\AA]	Ångström (= 10 ⁻¹⁰ m)
[at%]	Atomprozent
[eV]	Elektronenvolt ($\approx 1,602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$)
[gew%]	Gewichtsprozent
[MPa]	Megapascal (= 10 ⁶ Pa)
[ppm]	parts per million (Anteile pro Million)
[vol%]	Volumenprozent

Abbildungsverzeichnis

1.1	Spannungsfeld zwischen technologischen, ökologischen und ökonomischen Anforderungen an Lithium-Ionen-Zellen, nach [222]	2
1.2	Übersicht zur Deklaration der Lithium-Ionen-Transportvorgänge in Halb- bzw. Vollzellenanordnung	5
2.1	Historische Entwicklung von Akkumulatoren entsprechend dem Basiselement, nach [38, 66]	9
2.2	Vergleich von Eigenschaften elektrochemischer Speicher unterschiedlicher Materialkonzepte, nach [23, 47, 125, 135]	9
2.3	Computertomographischer Schnitt durch eine Lithium-Ionen-Rundzelle [186] in a) Längsschnitt und b) Querschnitt; c) Schematische Darstellung der Abfolge der Einzelbestandteile innerhalb der Zelle: (1) Kathoden-Aktivmassenbeschichtung, (2) Aluminium-Stromableiter, (3) Separator, (4) Anoden-Aktivmassenbeschichtung, (5) Kupfer-Stromableiter	10
2.4	linke Seite: Schematische Darstellung der porösen Aktivmassenbeschichtung im Querschnitt mit den Bestandteilen Aktivmaterial, Additive und Binder einer Kathode (links oben) und Anode (links unten) rechte Seite: lichtmikroskopische Aufnahme der jeweiligen Elektrode in Querschnittansicht	11
2.5	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle linke Seite: Ladevorgang, entspricht der Delithierung des Kathoden-Aktivmaterials bei zeitgleicher Lithierung des Anoden-Aktivmaterials – rechte Seite: Entladevorgang, entspricht der Lithierung des Kathoden-Aktivmaterials bei zeitgleicher Delithierung des Anoden-Aktivmaterials; nach [125]	12
2.6	Schematische Darstellung der einzelnen Fertigungsschritte, nach [113] und [132]	13
2.7	Darstellung nach Ishikawa von Einflussparametern aus materialeitiger bzw. prozesstechnischer Sicht sowie Zielparame-ter für die Elektrodenfertigung [69, 158, 175, 210, 231]; Fokus dieser Arbeit: Einfluss des Verdichtungsgrades während der Kompaktierung auf Elektrodenmikrostruktur und Performance der Zelle	14

2.8	Kristallografische Struktur der Kathoden-Aktivmaterialien LiMn_2O_4 (Spinnellstruktur) [17], LiFePO_4 (Olivinstruktur) [202], $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [239] sowie dem Anoden-Aktivmaterial Graphit (jeweils Schichtstruktur) [81]	16
2.9	Qualitative Darstellung verschiedener Aktivmaterialien im Hinblick auf unterschiedliche technologische, ökologische und ökonomische Anforderungen, nach [234, 251]; vgl. Abbildung 1.1 und Abbildung 2.2	18
2.10	Ragone-Plots gravimetrische Betrachtung (links): spezifische Energie [Wh/kg] vs. spezifische Leistung [W/kg]; volumetrische Betrachtung (rechts): Energiedichte [Wh/l] vs. Leistungsdichte [W/l] elektrochemischer Speicher unterschiedl. Materialkonzepte; nach [6, 22, 24, 31, 37, 118, 178]	24
2.11	Elektrochemische bzw. physikalische Transportprozesse innerhalb eines elektrochemischen Speichers auf Lithium-Ionen-Basis; (i.) Ladungsdurchtritt, (ii.) Festkörperdiffusion, (iii.) Elektronenleitung und (iv.) Diffusion von solvatisierten Lithium-Ionen; nach [183]	27
2.12	Schematische Darstellung der Einzelwiderstände innerhalb einer porösen Elektrode (hier: Kathode) einer Lithium-Ionen-Zelle, nach [60, 156]	29
3.1	Schematische Darstellung der Degradationsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen 1. Partikelbruch; 2. Al-Korrosion, Kontaktverlust; 3. Aktivmaterial-Auflösung; 4. Kristallstruktur-Umordnung im Aktivmaterial; 5. SEI-Bildung und -verstärkung; 6. Cu-Auflösung/-abscheidung; 7. SEI-Zersetzung; 8. Graphit-Delaminierung; 9. Lösemittel-Co-Interkalation; 10. Oberflächen-Passivierung; 11. Binder-Zersetzung; 12. Gasbildung; 13. Lithium-Dendritenbildung; 14. Oxidation der Leitadditive; 15. Elektrolyt-Zersetzung; 16. Phasenumwandlung, 17. Porenzusetzung; 18. chem./mech. Degradation des Separators; nach [19, 124, 217, 220]	46
3.2	Schematische Darstellung der Anteile des Ladestroms, der sich abhängig von der Lithium-Oberflächenkonzentration und der Strombelastung zwischen (I) Interkalations- und (II) Platingstrom aufteilt; nach [214]	47
3.3	Übersicht über potenzielle Ursachen für Degradationsmechanismen bzw. -arten auf Kapazität bzw. Energie sowie auf die Leistung von Lithium-Ionen-Zellen; nach [19], erweitert um die Ausführungen und Erkenntnisse aus [76, 124, 217]	48
4.1	Schematische Darstellung der Testzellen für die elektrochemische Charakterisierung in 2- bzw. 3-Elektroden-Anordnung in Swagelok-Bauweise Hinweise: Darstellung zeigt Vollzellen mit NCM-Kathoden vs. Graphit-Anoden; Dichtringe aus PTFE nicht mit eingezeichnet.	60

4.2	Box-Plot-Darstellung der spezifischen Kapazität unterschiedlicher Kathodenporositäten (50 %, 30 % und 18 %) in Vollzellenanordnung (Anodenporosität: 30 %) bei C/5 und 2C (2. bzw. 8. Zyklus aus Zyklierprotokoll in Tabelle 4.5)	65
5.1	NCM-Aktivmassenschichtdicke bzw. prozentuale Schichtdickenreduzierung in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes	68
5.2	Porosität der NCM-Aktivmassenschichtdicke – volumetrisch bestimmt bzw. mittels Hg-Porosimetrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ermittelt – in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes	69
5.3	Volumenanteile des NCM-Aktivmaterials bzw. des Binder/Additiv-Gemisches, volumetrisch ermitteln bzw. quantitative Gefügeanalyse aus REM-Aufnahmen bzw. XAS-Analysen in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes	69
5.4	Oberflächenanalyse von NCM-Kathoden mit Porositäten zwischen 50 % und 18 % Porosität mittels Rasterelektronenmikroskopie (Sekundärelektronendetektor) detaillierte Übersicht: Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang . .	71
5.5	Oberflächenanalyse von NCM-Kathoden mit Porositäten zwischen 50 % und 18 % Porosität mittels Weißlichtinterferometrie in Falschfarbendarstellung .	72
5.6	Querschnittanalyse von NCM-Kathoden mit Porositäten zwischen 50 % und 18 % Porosität mittels Rasterelektronenmikroskopie (Sekundärelektronendetektor) – Präparationsverfahren: vgl. Abschnitt 4.3 vollständige bzw. detaillierte Übersicht: Abbildung A.3 im Anhang	74
5.7	Querschnittanalyse einer NCM-Kathode mit einer Porosität von 50 % mittels Focus-Ion-Beam (FIB)-Rasterelektronenmikroskopie Detailansicht a) oberflächennaher NCM-Aktivmaterialpartikel mit offenporigen Zugängen zu tieferliegenden Bereichen; b) herstellungsbedingte Porosität innerhalb eines NCM-Partikels	76
5.8	Querschnittanalyse einer NCM-Kathode mit einer Porosität von 18 % mittels Focus-Ion-Beam (FIB)-Rasterelektronenmikroskopie Detailansicht a) innen liegende und abgeschlossene Pore; b) Partikelbruch infolge mechanischer Krafteinwirkung während des Kompaktierens; c) oberflächennaher und mit Binder bzw. Additiven umschlossener NCM-Partikel	77
5.9	Hg-Porosimetrie an unterschiedlich kompaktierten NCM-Kathoden a) Kumuliertes Porenvolumen bzw. b) relatives Porenvolumen	78

5.10	Darstellung der NCM-Kathoden-Mikrostruktur aus den röntgenabsorptionsspektroskopischen Analysen (Synchrotron-Tomographie) kompaktiert mit 0, 100, 400, 750 und 1000 MPa (von oben nach unten) linke Spalte: Original 16-Bit-Graustufen-Darstellung; mittlere Spalte: phasensegmentierte Darstellung (NCM-Aktivmaterial (weiß) vs. Binder/Additiv/Poren-Anteil (schwarz)); rechte Spalte: partikelsegmentierte Darstellung (NCM-Aktivmaterialpartikel, farblich gekennzeichnet entsprechend der Partikeldurchmesser); aus [110]	79
5.11	Spezifischer elektrischer Widerstand von NCM-Kathoden im unbenetzten Zustand für Kompaktierungsgrade zwischen 0 MPa und 1000 MPa	80
5.12	Quantitative Gefügeanalyse aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 5.4: Segmentierung nach Aktivmaterial (dunkelblau), Binder/Additiv-Anteile (hellblau) und oberflächennahen Porenöffnungen (gelb) am Beispiel der NCM-Kathoden mit 35 bzw. 18 % Porosität (oben) bzw. Darstellung oberflächennaher Porenöffnungen der betrachteten Kathodenporositäten (unten)	83
5.13	Prozentualer Anteil sowie Anzahl der oberflächennahen Porenöffnungen für NCM-Kathoden mit einer Porosität von 50 bis 18 %; ermittelt aus den segmentierten Darstellungen aus Abbildung 5.12	84
5.14	Graphit-Aktivmassenschichtdicke bzw. prozentuale Schichtdickenreduzierung in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes	87
5.15	Porosität der Graphit-Aktivmassenschichtdicke – volumetrisch bestimmt bzw. mittels Hg-Porosimetrie ermittelt – in Abhängigkeit des aufgetragenen Kompaktierungsdruckes; Vergleich NCM-Porosität (volumetrisch bestimmt) aus Abbildung 5.2 mit eingefügt	89
5.16	Volumenanteile des Graphit-Aktivmaterials bzw. des Binder/Additiv-Gemisches, volumetrisch ermitteln bzw. quantitative Gefügeanalyse aus REM-Aufnahmen in Abhängigkeit des Kompaktierungsdruckes	90
5.17	Oberflächenanalyse von Graphit-Elektroden mit Porositäten zwischen 59 % und 16 % Porosität mittels Rasterelektronenmikroskopie (Sekundärelektronen-Detektor) detaillierte Übersicht: Abbildung A.4 im Anhang	91
5.18	Oberflächenanalyse von Graphit-Anoden mit Porositäten zwischen 59 % und 16 % Porosität mittels konfokalem Laser-Scanning-Mikroskop in Falschfarbendarstellung	92
5.19	Querschnittanalyse von Graphit-Elektroden mit Porositäten zwischen 59 % und 18 % Porosität mittels Lichtmikroskopie Präparationsbeschreibung: vgl. Abschnitt 4.3 detaillierte Übersicht: Abbildung A.6 im Anhang	94

5.20 Hg- porosimetrie an unterschiedlich kompaktieren Graphit-Kathoden a) kumuliertes Porenvolumen bzw. b) relatives Porenvolumen	96
5.21 XRD-Diffraktogramme unverdichteter (Porosität: 59 %) und verdichteter (Porosität: 22 %) Graphit-Anoden Die Netzebenen des Graphit-Aktivmaterials bzw. des Kupfer-Stromableiters wurden entsprechend farblich gekennzeichnet; Hinweis: Ordinate des gesamten Diffraktogrammbereiches mit logarithmischer, die Ausschnitte mit linearer Achseneinteilung	97
5.22 Quantitative Gefügeanalyse aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 5.17: Segmentierung nach Aktivmaterial- bzw. Binder/Additiv-Anteile (dunkelblau) und oberflächennahen Porenöffnungen (gelb) am Beispiel der Graphit-Anoden mit 35 bzw. 16 % Porosität (oben) bzw. Darstellung oberflächennaher Porenöffnungen der betrachteten Anodenporositäten (unten)	99
5.23 Prozentualer Anteil sowie Anzahl der oberflächennahen Porenöffnungen für Graphit-Anoden mit einer Porosität von 59 bis 16 %, u.a. ermittelt aus den segmentierten Darstellungen aus Abbildung 5.22	100
5.24 NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Potenzialverlauf für den ersten (Delithierung des NCM-Aktivmaterials) bzw. zweiten Halbzyklus (Lithierung des NCM-Aktivmaterials) mit C/20 (CC), Abschaltstrom bei 4,3 V: C/30 (CV)	102
5.25 NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Spezifische Kapazität unterschiedlicher Porositäten in Abhängigkeit von C-Raten zwischen C/20 und 5C	103
5.26 NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Coulomb-Effizienz (Verhältnis zwischen Lithierungs- und Delithierungsanteil des NCM-Aktivmaterials) in Abhängigkeit unterschiedlicher C-Raten	104
5.27 NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode relative Kapazität bei x C ($x = 1/10, 1/5, 1/2, 1, 2, 3$ bzw. 5) bezogen auf C/20 in Abhängigkeit der Porosität	105
5.28 NCM-Kathoden vs. Lithium-Gegenelektrode Kapazitätsdichte bei C-Raten zwischen C/20 und 5C in Abhängigkeit unterschiedlicher Porositäten	106
5.29 NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) Spezifische Kapazität bezogen auf das NCM-Aktivmaterialgewicht für unterschiedliche C-Raten zwischen C/5 und 5C	107
5.30 NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) Ragone-Plot: spezifische Energie vs. spezifische Leistung	108
5.31 NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) Ragone-Plot: Energiedichte vs. Leistungsdichte	109

5.32	NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) spezifische Kapazität in Abhängigkeit unterschiedlicher Kathodenporositäten	110
5.33	NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen (linke Ordinate) sowie Summe der verrichteten Arbeit innerhalb fünfzig 2C-Zyklen (rechte Ordinate) für unterschiedliche Kathodenporositäten	111
5.34	Vollzelle mit NCM-Kathode (variierende Porosität) und Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) Potenzialverlauf zwischen Graphit-Anode und Li/Li ⁺ -Referenzelektrode für Kathodenporositäten von 50, 30, 22, und 18 % Porosität bei C/5 (oben) und 2C (unten)	112
5.35	XRD-Diffraktogramme der elektrochemisch ungealterten (zykliert mit 2x C/5) und der elektrochemisch gealterten (50x 2C) NCM-Kathoden letzter Zyklerschritt: Lithiierung der NCM-Kathoden mit C/5 auf eine Zellspannung von 4,2 V vs. Graphit-Anode; Hinweis: dargestellt sind lediglich die Diffraktogramme der NCM-Kathoden mit 50, 30 und 18 % Porosität nach abgeschlossener Zyklisierung	113
5.36	Ergebnisse der Rietveld-Analyse: Gitterkonstante der c-Achse innerhalb des NCM-Kristallgitters in Abhängigkeit der elektrochemischen Alterung mit 50 Zyklen und einer Stromrate von 2C bei unterschiedlichen Porositäten der NCM-Kathoden	114
5.37	NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Potenzialverlauf mit 30 % (oben) bzw. 20 % (unten) Porosität der NCM-Elektrode für Lade- bzw. Entladevorgänge mit C/20, C/2 und 2C; Hinweis: Dargestellt ist jeweils der zweite Vollzyklus der jeweiligen Stromrate aus dem Zyklierprotokoll in Tabelle 4.4.	115
5.38	NCM-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Optimale Porosität ermittelt aus Kapazitätsdichte (vgl. hierzu Abbildung 5.28) für C-Raten zwischen C/20 und 5C	119
5.39	NCM-Elektroden (variierende Porosität) vs. Graphit-Anode (konstante Porosität von 30 %) State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen in Abhängigkeit der Summe der verrichteten Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen für unterschiedliche Kathodenporositäten	121
5.40	Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Potenzialverlauf für den ersten (Lithiierung des Graphit-Aktivmaterials) bzw. zweiten Halbzyklus (Delithiierung des Graphit-Aktivmaterials) mit C/20 (CC), Abschaltstrom bei 0,01 V: C/30 (CV)	123

5.41	Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Spezifische Kapazität unterschiedlicher Porositäten in Abhängigkeit von C-Raten zwischen C/20 und 5C	124
5.42	Graphit-Anoden vs. Lithium-Gegenelektrode Coulomb-Effizienz (Verhältnis zwischen Entlade- und Ladekapazität) in Abhängigkeit unterschiedlicher C-Raten	125
5.43	Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Ratenfähigkeit (Verhältnis Entladekapazität bei x C ($x = 1/10, 1/5, 1/2, 1, 2, 3$ bzw. 5) zu Entladekapazität bei C/20) in Abhängigkeit der Porosität	126
5.44	Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Kapazitätsdichte bei C-Raten zwischen C/20 und 5C in Abhängigkeit unterschiedlicher Porositäten Hinweis: Kurvenverlauf von C/10 nahezu identisch zum Kurvenverlauf von C/20 und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet	127
5.45	NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) Spezifische Kapazität bezogen auf das Graphit-Aktivmaterialgewicht für unterschiedliche C-Raten zwischen C/5 und 5C .	128
5.46	NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) Ragone-Plot: spezifische Energie vs. spezifische Leistung (gravimetrische Betrachtung)	129
5.47	NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) Ragone-Plot: Energiedichte vs. Leistungsdichte (volumetrische Betrachtung)	129
5.48	NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) spezifische Kapazität in Abhängigkeit unterschiedlicher Anodenporositäten	130
5.49	NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen (linke Ordinate) sowie Summe der verrichteten Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen (rechte Ordinate) für unterschiedliche Anodenporositäten	131
5.50	Vollzelle mit NCM-Kathode (konstante Porosität von 30 %) und Graphit-Anode (variierende Porosität) Potenzialverlauf zwischen Graphit-Anode und Li/Li ⁺ -Referenzelektrode für Anodenporositäten von 50, 30, 22, und 18 % Porosität bei C/5 (oben) und 2C (unten)	132
5.51	Digitalmikroskopische Untersuchung des Randbereiches einer Graphit-Anodenoberfläche (Porosität: 30 %) im volllithiiertem Zustand - NCM-Kathode wurde versetzt zur Anode platziert, Zellöffnung unter Inertatmosphäre bei einer Zellspannung von 4,2 V vs. NCM-Kathode	133

5.52	Digitalmikroskopische Untersuchung einer Graphit-Anodenoberfläche (Porosität: 30 %) nach abgeschlossener Graphit-Lithiierung, NCM-Kathoden im unverdichteten Zustand (50 % Porosität) CC-Stromraten: a) 1C, b) 2C, c) 5C, Zellöffnung unter Inertatmosphäre bei einer Zellspannung von 4,2 V vs. NCM-Kathode	134
5.53	Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Potenzialverlauf mit 30 % (oben) bzw. 20 % (unten) Porosität der Graphit-Elektrode für Lade- bzw. Entladevorgänge mit C/20, C/2 und 2C; Hinweis: Dargestellt ist jeweils der zweite Vollzyklus der jeweiligen Stromrate aus dem Zyklierprotokoll in Tabelle 4.4.	135
5.54	Graphit-Elektroden vs. Lithium-Gegenelektrode Optimale Porosität ermittelt aus Kapazitätsdichte (vgl. hierzu Abbildung 5.44) für C-Raten zwischen C/20 und 5C	139
5.55	NCM-Elektroden (konstante Porosität von 30 %) vs. Graphit-Anode (variierende Porosität) State of Health (SoH) bei C/5 nach fünfzig 2C-Zyklen in Abhängigkeit der Summe der verrichteten Arbeit innerhalb der fünfzig 2C-Zyklen für unterschiedliche Anodenporositäten	141
5.56	Vergleich der prozentualen Schichtdickenreduzierung und der resultierenden Porosität (volumetrisch ermittelt) von NCM-Kathoden und Graphit-Anoden in Abhängigkeit des aufgebrachtten Kompaktierungsdruckes	143
5.57	Optimale Porositäten ermittelt aus den Kapazitätsdichten aus Halbzellen NCM-Kathode bzw. Graphit-Anode vs. Lithium-Gegenelektrode (vgl. hierzu Abbildungen 5.38 bzw. 5.54) für C-Raten zwischen C/20 und 5C	144
A.1	Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von NCM-Kathoden mit Porositäten von 50 % (unverdichtet), 35, 30, und 25 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen	i
A.2	Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von NCM-Kathoden mit Porositäten von 25, 22, 20 und 18 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen	ii
A.3	Übersicht der Querschliffanalysen von NCM-Kathoden mit Porositäten von 50 % (unverdichtet) 35, 30, 25, 22, 20 und 18 % mittels Rasterelektronenmikroskopie	iii
A.4	Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von Graphit-Anoden mit Porositäten von 59 % (unverdichtet), 45, 40, 35 und 30 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen	iv
A.5	Detaillierte Übersicht der Oberflächenanalysen von Graphit-Anoden mit Porositäten von 30 % (unverdichtet), 25, 22, 20 und 16 % mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen	v

A.6 Übersicht der Querschliffanalysen von Graphit-Anoden mit Porositäten von 59 % (unverdichtet), 35, 30, 25, 22, 20 und 16 % mittels Lichtmikroskopie . vi

Tabellenverzeichnis

4.1	Bestandteile und Zusammensetzung der NCM-Kathoden-Aktivmasse	52
4.2	Bestandteile und Zusammensetzung der Graphit-Anoden-Aktivmasse	54
4.3	Metallographische Präparationsvorschrift für die NCM-Kathoden und Graphit-Anoden	55
4.4	Zyklischerprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens in Halbzellenanordnung: NCM-Kathode vs. Lithium-Referenzelektrode (Li/Li ⁺) bzw. Graphit-Anode vs. Lithium-Referenzelektrode (Li/Li ⁺)	61
4.5	Zyklischerprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens in Vollzellenanordnung: NCM-Kathode vs. Graphit-Anode bzw. Graphit-Anode vs. NCM-Kathode	62
4.6	Zyklischerprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung des Langzeitverhaltens in Vollzellenanordnung: NCM-Kathode vs. Graphit-Anode bzw. Graphit-Anode vs. NCM-Kathode mit Lithium-Referenzelektrode (Li/Li ⁺) .	63
5.1	Aktivmassenschichtdicke, prozentuale Schichtdickenreduzierung und Porositäten – volumetrisch bestimmt bzw. durch Hg-Porosimetrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ermittelt – sowie NCM-Volumenanteil bezogen auf Aktivmasse inklusive Poren aus quantitativer Gefügeanalyse (QGA) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in Abhängigkeit vom Kompaktierungsdruck	67
5.2	Aktivmassenschichtdicke, prozentuale Schichtdickenreduzierung und Porositäten - volumetrisch bestimmt bzw. durch Hg-Porosimetrie ermittelt - sowie Graphit-Volumenanteil bezogen auf Aktivmasse inklusive Poren (volumetrisch und mittels REM-Analysen berechnet) in Abhängigkeit vom Kompaktierungsdruck	88
5.3	Prozentualer Anteil vom CC- bzw. CV-Ladevorgang (Delithierung des NCM-Aktivmaterials) in Bezug auf Abbildung 5.37	116
5.4	Prozentualer Anteil vom CC- bzw. CV-Entladevorgang (Lithierung des Graphit-Aktivmaterials) in Bezug auf Abbildung 5.53	136

Literaturverzeichnis

- [1] ABRAHAM, K. M.: Directions in secondary lithium battery research and development. In: *Electrochimica Acta* 38 (1993), S. 1233–1248.
[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80054-4](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(93)80054-4)
- [2] ADAMS, R. A.; LI, B.; KAZMI, J.; ADAMS, T. E.; TOMAR, V.; POL, V. G.: Dynamic impact of LiCoO₂ electrodes for Li-ion battery aging evaluation. In: *Electrochimica Acta* 292 (2018), S. 586–593.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.101>
- [3] AGUBRA, V.; FERGUS, J.: Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. In: *Materials* 6 (2013), S. 1310–1325.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma6041310>
- [4] AKIMOTO, J.; GOTOH, Y.; OOSAWA, Y.: Synthesis and Structure Refinement of LiCoO₂ Single Crystals. In: *Journal of Solid State Chemistry* 141 (1998), S. 298–302.
<http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1998.7966>
- [5] APPIAH, W. A.; PARK, J.; SONG, S.; BYUN, S.; RYOU, M.-H.; LEE, Y. M.: Design optimization of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂/graphite lithium-ion cells based on simulation and experimental data. In: *Journal of Power Sources* 319 (2016), S. 147–158.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.052>
- [6] ARANGARAJAN, V.; CHANDRAN, J.; SHAFIULLAH, G.; STOJCEVSKI, A.: Characteristics and Applications of Energy Storage System to power network - A review. In: *International Conference on Renewable Energy and Sustainable Development, ICRESD* (2014), S. 344–351. – Pune, India
- [7] AURBACH, D.; MARKOVSKY, B.; RODKIN, A.; COJOCARU, M.; LEVI, E.; KIM, H.-J.: An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling. In: *Electrochimica Acta* 47 (2002), S. 1899–1911.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00013-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00013-0)
- [8] AWARKE, A.; LAUER, S.; WITTLER, M.; PISCHINGER, S.: Quantifying the effects of strains on the conductivity and porosity of LiFePO₄ based Li-ion composite cathodes using a multi-scale approach. In: *Computational Materials Science* 50 (2011), S. 871–879.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.10.024>
- [9] BALBUENA, P. B.; WANG, Y.: *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*. Bd. 1st Edition. London: Imperial College Press, 2004. – ISBN 1–86094–362–4
- [10] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Bd. 2nd Edition. New York: Wiley, 2001. – ISBN 978–0471043720

- [11] BARRÉ, A.; DEGUILHEM, B.; GROLLEAU, S.; GÉRARD, M.; SUARD, F.; RIU, D.: A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. In: *Journal of Power Sources* 241 (2013), S. 680–689.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.040>
- [12] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application*. New Jersey: Wiley, 2005. – ISBN 978–0471716242
- [13] BAUER, W.; NÖTZEL, D.: Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries. In: *Ceramics International* 40 (2014), S. 4591–4598.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.137>
- [14] BECKER, J.; NEMETH, T.; WEGMANN, R.; SAUER, D. U.: Dimensioning and Optimization of Hybrid Li-Ion Battery Systems for EVs. In: *World Electric Vehicle Journal* 9 (2018), S. 1–18.
<http://dx.doi.org/10.3390/wevj9020019>
- [15] BELHAROUAK, I.; SUN, Y.-K.; LIU, J.; AMINE, K.: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications. In: *Journal of Power Sources* 123 (2003), S. 247–252.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00529-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00529-9)
- [16] BELHAROUAK, I.: *Lithium Ion Batteries - New Developments*. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. – ISBN 978–953–51–0077–5
- [17] BERG, H.; THOMAS, J. O.; WEN, L.; FARRINGTON, G. C.: A neutron diffraction study of Ni substituted LiMn_2O_4 . In: *Solid State Ionics* 112 (1998), S. 165–168.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00167-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00167-2)
- [18] BERTRAM, R.; PRIMOVA, R.; HEBERT, J.; BULANTOVA, K.; METAXA, K.; UGRYN, K.: *Energieatlas 2018 – Zahlen und Fakten über die Erneuerbaren in Europa*, Abruf: 13.01.2019.
<https://www.boell.de/sites/default/files/energieatlas2018.pdf>
- [19] BIRKL, C. R.; ROBERTS, M. R.; McTURK, E.; BRUCE, P. G.; HOWEY, D. A.: Degradation diagnostics for lithium ion cells. In: *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 373–386.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>
- [20] BOCKHOLT, H.; HASELRIEDER, W.; KWADE, A.: Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes. In: *Powder Technology* 297 (2016), S. 266–274.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.04.011>
- [21] BOCKHOLT, H.; INDRIKOVA, M.; NETZ, A.; GOLKS, F.; KWADE, A.: The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties. In: *Journal of Power Sources* 325 (2016), S. 140–151.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.127>

- [22] BOSSCHE, P. Van den; VERGELS, F.; VAN MIERLO, J.; MATHEYS, J.; VAN AUTENBOER, W.: SUBAT: An assessment of sustainable battery technology. In: *Journal of Power Sources* 162 (2006), S. 913–919.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.039>
- [23] BRANDT, K.: Historical Development of Secondary Lithium Batteries. In: *Solid State Ionics* 69 (1994), S. 173–183.
[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90408-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(94)90408-1)
- [24] BRAUN, P. V.; CHO, J.; PIKUL, J. H.; KING, J. H.; ZHANG, H.: High power rechargeable batteries. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012), S. 186–198.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.002>
- [25] BRUGGEMAN, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 416 (1935), S. 636–664.
<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19354160705>
- [26] BUCHBERGER, I.; SEIDLMAYER, S.; POKHAREL, A.; PIANA, M.; HATTENDORFF, J.; KUDEJOVA, P.; GILLES, R.; GASTEIGER, H. A.: Aging Analysis of Graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), S. A2737–A2746.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0721514jes>
- [27] BUROW, D.: *Degradation graphitbasierter Anoden in Lithium-Ionen Batteriezellen für automobile Anwendungen*. Freie Universität Berlin: Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, 2016. – Dissertation
- [28] CARNIGLIA, S. C.: Construction of the tortuosity factor from porosimetry. In: *Journal of Catalysis* 102 (1986), S. 401–418.
[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90176-4](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90176-4)
- [29] CHAN, W.-Y.: The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review. In: *ISRN Applied Mathematics* Article ID 953792 (2013), S. 1–7.
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/953792>
- [30] CHATEIGNER, D.; CHEN, X.; CIRIOTTI, M.; DOWNS, R. T.; GRAŽULIS, S.; KAMINSKY, W.; LE BAIL, A.; LUTTEROTTI, L.; MATSUSHITA, Y.; MOECK, P.; MURRAY-RUST, P.; QUIRÓS OLOZÁBAL, M.; RAJAN, H.; YOKOCHI, A. F. T.: *Crystallography Open Database*, Abruf: 09.07.2018.
<http://www.crystallography.net/cod/>
- [31] CHATZIVASILEIADI, A.; AMPATZI, E.; KNIGHT, I.: Characteristics of electrical energy storage technologies and their applications in buildings. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25 (2013), S. 814–830.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.023>
- [32] CHEN, L.-C.; LIU, D.; LIU, T.-J.; TIU, C.; YANG, C.-R.; CHU, W.-B.; WAN, C.-C.: Improvement of lithium-ion battery performance using a two-layered cathode by simultaneous slot-die coating. In: *Journal of Energy Storage* 5 (2016), S. 156–162.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2015.12.008>

- [33] CHEN, Y.-H.; WANG, C.-W.; ZHANG, X.; SASTRY, A. M.: Porous Cathode Optimization for Lithium Cells: Ionic and Electrical Conductivity, Capacity and Selection of Materials. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 2851–2862.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.044>
- [34] CHEN-WIEGART, Y.-c. K.; LIU, Z.; FABER, K. T.; BARNETT, S. A.; WANG, J.: 3D analysis of a $\text{LiCoO}_2\text{-Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Li-ion battery positive electrode using x-ray nanotomography. In: *Electrochemistry Communications* 28 (2013), S. 127–130.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2012.12.021>
- [35] CHENG, Y.; YI, Z.; WANG, C.; WU, Y.; WANG, L.: Controllable fabrication of C/Sn and C/SnO/Sn composites as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. In: *Chemical Engineering Journal* 330 (2017), S. 1035–1043.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.066>
- [36] CHOI, J.; SON, B.; RYOU, M.-H.; KIM, S. H.; KO, J. M.; LEE, Y. M.: Effect of LiCoO_2 Cathode Density and Thickness on Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of Electrochemical Science and Technology* 4 (2013), S. 27–33.
<http://dx.doi.org/10.5229/JECST.2013.4.1.27>
- [37] CHONG, L. W.; WONG, Y. W.; RAJKUMAR, R. K.; RAJKUMAR, R. K.; ISA, D.: Hybrid energy storage systems and control strategies for stand-alone renewable energy power systems. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016), S. 174–189.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.059>
- [38] CHRYSOS, G.: *Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien: Die Welt der Batterien - Funktion, Systeme, Entsorgung*, Abruf: 08.07.2018.
http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Welt_der_Batterien_2013.pdf
- [39] CHU, C. M.; LIU, C. Y.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C.; YANG, C. R.: On the evaluation of the factors influencing the rate capability of LiCoO_2/Li battery. In: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012), S. 201–206.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.015>
- [40] COHEN, E. D.; GUTOFF, E. B.: *Modern Coating and Drying Technology*. Bd. 1st Edition. Cambridge: Wiley-VCH, 1992. – ISBN 978–0–471–18806–3
- [41] COHN, G.; STAROSVETSKY, D.; HAGIWARA, R.; MACDONALD, D. D.; EIN-ELI, Y.: Silicon-air batteries. In: *Electrochemistry Communications* 11 (2009), S. 1916–1918.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.015>
- [42] CROMPTON, T.: *Battery Reference Book*. Bd. 3rd Edition. Oxford: Newness, 2000. – ISBN 978–0750646253
- [43] CRUICKSHANK, W.: Fortgesetzte Beobachtungen über chemische Wirkungen der galvanischen Electricität. In: *Annalen der Physik* 1 (1801), S. 88–113.
<http://dx.doi.org/10.1002/andp.18010070108>
- [44] DANNER, T.; SINGH, M.; HEIN, S.; KAISER, J.; HAHN, H.; LATZ, A.: Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis. In: *Journal of Power Sources* 334 (2016), S.

- 191–201.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.143>
- [45] DARUL, J.; NOWICKI, W.; LATHE, C.; PISZORA, P.: Observation of phase transformations in LiMn_2O_4 under high pressure and at high temperature by in situ X-ray diffraction measurements. In: *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011), S. 1014–1018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.02.011>
- [46] DE VIDTS, P.; WHITE, R. E.: Governing Equations for Transport in Porous Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), S. 1343–1353.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1837595>
- [47] DELL, R. M.: Batteries - Fifty Years of Materials Development. In: *Solid State Ionics* 134 (2000), S. 139–158.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00722-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00722-0)
- [48] DENG, H.; BELHAROUAK, I.; COOK, R.; WU, H.; SUN, Y.-K.; AMINE, K.: Nanostructured Lithium Nickel Manganese Oxides for Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), S. A447–A452.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.3308598>
- [49] DOLOTKO, O.; SENYSHYN, A.; MÜHLBAUER, M. J.; NIKOLOWSKI, K.; EHRENBERG, H.: Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction. In: *Journal of Power Sources* 225 (2014), S. 197–203.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.010>
- [50] DOYLE, C. M.: *Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries*. University of California at Berkeley: Department of Chemical Engineering, 1995. – Dissertation
- [51] DRÜE, M.; SEYRING, M.; RETTENMAYR, M.: Phase formation and microstructure in lithium-carbon intercalation compounds during lithium uptake and release. In: *Journal of Power Sources* 353 (2017), S. 58–66.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.152>
- [52] DU PASQUIER, A.; ZHENG, T.; AMATUCCI, G. G.; GOZDZ, A. S.: Microstructure effects in plasticized electrodes based on PVDF-HFP for plastic Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 758–761.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00650-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00650-4)
- [53] DUBPERNELL, G.: Evidence of the use of primitive batteries in antiquity. In: *Selected Topics in the History of Electrochemistry, The Electrochemical Society* 78-6 (1978), S. 1–22
- [54] EBNER, M.; CHUNG, D.-W.; GARCÍA, R. E.; WOOD, V.: Tortuosity Anisotropy in Lithium-Ion Battery Electrodes. In: *Advanced Energy Materials* 4 (2013), S. 1–6.
<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201301278>
- [55] EBNER, M.; GELDMACHER, F.; MARONE, F.; STAMPANONI, M.; WOOD, V.: X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes. In: *Advanced Energy Materials* 3 (2013), S. 845–850.
<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200932>

- [56] EBNER, M.; WOOD, V.: Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), S. A3064–A3070. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0111502jes>
- [57] EGGERT, G.: On the origin of a gilding method of the Baghdad silversmiths. In: *Gold Bull* 28 (1995), S. 12–16. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03214732>
- [58] ENDER, M. J.: *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*. Karlsruher Institut für Technologie: Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2014. – Dissertation
- [59] FAHLBUSCH, E.: *Batterien als Energiespeicher - Beispiele, Strategien, Lösungen*. Bd. 1st Edition. Berlin: Beuth Verlag, 2015. – ISBN 978–3–410–24478–3
- [60] FAULKNER, A. S.: *Electrode Architectures for efficient electronic and ionic Transport Pathways in High Power Lithium Ion Batteries*. Northeastern University Boston, Massachusetts: Department of Electrical and Computer Engineering, 2014. – ISBN 9781303876622. – Dissertation
- [61] FLEISCHHAMMER, M.; WALDMANN, T.; BISLE, G.; HOGG, B.-I.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 432–439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.135>
- [62] FRANCO, A. A.: *Rechargeable Lithium Batteries - From Fundamentals to Applications*. Bd. 1st Edition. Cambridge: Elsevier, 2015. – ISBN 978–1–78242–090–3
- [63] FULLER, T. F.; DOYLE, M.; NEWMAN, J.: Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), S. 1–10. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2054684>
- [64] GABERSCEK, M.; JAMNIK, J.: Impact of electrochemical wiring topology on the kinetics of insertion electrodes. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 2647–2651. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.035>
- [65] GALLAGHER, K. G.; TRASK, S. E.; BAUER, C.; WOHRLE, T.; LUX, S. F.; TSCHECH, M.; LAMP, P.; POLZIN, B.; HA, S.; LONG, B.; WU, Q.; LU, W.; DEES, D. W.; JANSEN, A. N.: Optimizing Areal Capacities through Understanding the Limitations of Lithium-Ion Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), S. A138–A149. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0321602jes>
- [66] GARCHE, J.: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Bd. 1. Oxford: Elsevier, 2009. – ISBN 978–0444520937
- [67] GARCÍA, R. E.; CHIANG, Y.-M.; CARTER, W. C.; LIMTHONGKUL, P.; BISHOP, C. M.: Microstructural Modeling and Design of Rechargeable Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005), S. A255–A263. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1836132>

- [68] GARCÍA-GARCÍA, R.; GARCÍA, R. E.: Microstructural effects on the average properties in porous battery electrodes. In: *Journal of Power Sources* 309 (2016), S. 11–19.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.058>
- [69] GERMAN, F.: *Untersuchungen zur SEI-Bildung und Optimierung der Formation an Lithium-Ionen Voll- und Halbzellen*. Karlsruher Institut für Technologie: Fakultät für Maschinenbau, 2015. – Dissertation
- [70] GNANARAJ, j. S.; COHEN, Y. S.; LEVI, M. D.; AURBACH, D.: The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and LiCoO₂ cathodes for Li-ion batteries. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 516 (2001), S. 89–102.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00663-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00663-5)
- [71] GORSE, S.; KUGLER, B.; SAMTLEBEN, T.; WALDMANN, T.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; SCHNEIDER, G.; KNOBLAUCH, V.: An Explanation of the Ageing Mechanism of Li-Ion Batteries by Metallographic and Material Analysis. In: *Practical Metallography* 51 (2014), S. 829–848.
<http://dx.doi.org/10.3139/147.110325>
- [72] GRIMSMANN, F.: *Auswirkungen des Ladeprofils auf das Lithium-Plating-Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen*. Universität Oldenburg: Institut für Physik, 2014. – Masterarbeit
- [73] GUO, Z.; ZHU, J.; FENG, J.; DU, S.: Direct in situ observation and explanation of lithium dendrite of commercial graphite electrodes. In: *The Royal Society of Chemistry* 5 (2015), S. 69514–69521.
<http://dx.doi.org/10.1039/c5ra13289d>
- [74] HAFNER, C.; BERNTHALER, T.; KNOBLAUCH, V.; SCHNEIDER, G.: The Materialographic Preparation and Microstructure Characterization of Lithium Ion Accumulators. In: *Practical Metallography* 49 (2012), S. 75–85.
<http://dx.doi.org/10.3139/147.110150>
- [75] HAMANKIEWICZ, B.; MICHALSKA, M.; KRAJEWSKI, M.; ZIOLKOWSKA, D.; LIPINSKA, L.; KORONA, K.; KAMINSKA, M.; CZERWINSKI, A.: The effect of electrode thickness on electrochemical performance of LiMn₂O₄ cathode synthesized by modified sol-gel method. In: *Solid State Ionics* 262 (2014), S. 9–13.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.010>
- [76] HAN, X.; OUYANG, M.; LU, L.; LI, J.; ZHENG, Y.; LI, Z.: A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 38–54.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.029>
- [77] HARRIS, S. J.; TIMMONS, A.; BAKER, D. R.; MONROE, C.: Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes. In: *Chemical Physics Letters* 485 (2010), S. 265–274.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2009.12.033>

- [78] HARTMANN, P.; BENDER, C. L.; VRAČAR, M.; DÜRR, A. K.; GARSUCH, A.; JANEK, J.; ADELHELM, P.: A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO₂) battery. In: *Nature Materials* 12 (2013), S. 228–232.
<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3486>
- [79] HASELRIEDER, W.; IVANOV, S.; CHRISTEN, D. K.; BOCKHOLT, H.; KWADÉ, A.: Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries. In: *ECS Transactions* 50 (2013), S. 59–70.
<http://dx.doi.org/10.1149/05026.0059ecst>
- [80] HASELRIEDER, W.; IVANOV, S.; TRAN, H.-Y.; THEIL, S.; FROBÖSE, L.; WESTPHAL, B.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; KWADÉ, A.: Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes. In: *Progress in Solid State Chemistry* 42 (2014), S. 157–174.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.009>
- [81] HASSEL, O.; MARK, H.: Ueber die Kristallstruktur des Graphits. In: *Zeitschrift fuer Physik* 25 (1924), S. 317–337.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01327534>
- [82] HAVERKORT, J. W.: A theoretical analysis of the optimal electrode thickness and porosity. In: *Electrochimica Acta* 295 (2019), S. 846–860.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.065>
- [83] HONG, Y.: *Multi-Objective Optimal Design of Lithium-Ion Battery Cells*. University of Michigan-Dearborn: Faculty of Industrial and Manufacturing Systems Engineering, 2016. – Dissertation
- [84] HOSSEINZADEH, E.; MARCO, J.; JENNINGS, P.: The impact of multi-layered porosity distribution on the performance of a lithium ion battery. In: *Applied Mathematical Modelling* 61 (2018), S. 107–123.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2018.04.001>
- [85] HUGGINS, R. A.: *Energy Storage*. New York, USA: Springer, 2010. – ISBN 978–1–4419–1023–3
- [86] HUSKINSON, B.; MARSHAK, M. P.; SUH, C.; ER, S.; GERHARDT, M. R.; GALVIN, C. J.; CHEN, X.; ASPURU-GUZIK, A.; GORDON, R. G.; AZIZ, M. J.: A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. In: *Nature* 505 (2014), S. 195–198.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature12909>
- [87] HWANG, B. J.; TSAI, Y. W.; CARLIER, D.; CEDER, G.: A Combined Computational/Experimental Study on LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), S. 3676–3682.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm030299v>
- [88] HWANG, I.; LEE, C. W.; KIM, J. C.; YOON, S.: Particle size effect of Ni-rich cathode materials on lithium ion battery performance. In: *Materials Research Bulletin* 47 (2012), S. 73–78.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.10.002>

- [89] INDRIKOVA, M.; GRUNWALD, S.; GOLKS, F.; NETZ, A.; WESTPHAL, B.; KWAVE, A.: The Morphology of Battery Electrodes with the Focus of the Conductive Additives Paths. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), S. A2021–A2025.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0441510jes>
- [90] JAISER, S.: *Film Formation of Lithium-Ion Battery Electrodes during Drying - The Interrelation of Process, Microstructure and Properties*. Karlsruher Institut für Technologie: Institut für Thermische Verfahrenstechnik, 2017. – Dissertation
- [91] JAISER, S.; FUNK, L.; BAUNACH, M.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W.: Experimental investigation into battery electrode surfaces: The distribution of liquid at the surface and the emptying of pores during drying. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 494 (2017), S. 22–31.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.063>
- [92] JALKANEN, K.; KARPPINEN, J.; SKOGSTRÖM, L.; LAURILA, T.; NISULA, M.; VUORILEHTO, K.: Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures. In: *Applied Energy* 154 (2015), S. 160–172.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.110>
- [93] JULIEN, C. M.; MASSOT, M.: Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides. In: *Materials Science and Engineering: B* 100 (2003), S. 69–78.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00077-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00077-1)
- [94] JUST, P.; ROST, J.; ECHELMAYER, T.; EBERT, L.; ROSCHER, M. A.: A method to quantify coating thickness and porosity of electrodes for lithium-ion-batteries. In: *Measurement* 89 (2016), S. 312–315.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2016.04.001>
- [95] KÄBITZ, S. R.: *Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie*. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016. – Dissertation
- [96] KAISER, J.; WENZEL, V.; NIRSCHL, H.; BRITSCH, B.; WILLENBACH, N.; BAUNACH, M.; SCHMITT, M.; JAISER, S.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W.: Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), S. 1–13.
<http://dx.doi.org/10.1002/cite.201300085>
- [97] KANANI, N.: *The Parthian Battery - Electric Current 2000 Years ago?*. Bd. 1st Edition. Bad Saulgau: Leuze, 2004. – ISBN 978–3874801966
- [98] KANG, H.; LIM, C.; LI, T.; FU, Y.; YAN, B.; HOUSTON, N.; DE ANDRADE, V.; DE CARLO, F.; ZHU, L.: Geometric and Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode with Different Calendring Conditions. In: *Electrochimica Acta* 232 (2017), S. 431–438.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.151>

- [99] KARLE, A.: *Elektromobilität - Grundlagen und Praxis*. Bd. 1st Edition. München: Carl Hanser Verlag, 2015. – ISBN 978–3–446–44339–6
- [100] KASNATSCHEEW, J.; BÖRNER, M.; STREIPERT, B.; MEISTER, P.; WAGNER, R.; LASKOVIC, I. C.; WINTER, M.: Lithium ion battery cells under abusive discharge conditions: Electrode potential development and interactions between positive and negative electrode. In: *Journal of Power Sources* 362 (2017), S. 278–282.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.044>
- [101] KASNATSCHEEW, J.; RODEHORST, U.; STREIPERT, B.; WIEMERS-MEYER, S.; JAKELSKI, R.; WAGNER, R.; LASKOVIC, I. C.; WINTER, M.: Learning from Overpotentials in Lithium Ion Batteries: A Case Study on the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) Cathode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), S. A2943–A2950.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0461614jes>
- [102] KEICHEL, M.; SCHWEDES, O.: *Das Elektroauto – Mobilität im Umbruch*. Wiesbaden: Springer Verlag, 2013. – ISBN 978–3–658–00795–9
- [103] KENNEY, B.; DARCOVICH, K.; MACNEIL, D. D.; DAVIDSON, I. J.: Modelling the impact of variations in electrode manufacturing on lithium-ion battery modules. In: *Journal of Power Sources* 213 (2018), S. 391–401.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.065>
- [104] KITADA, K.; MURAYAMA, H.; FUKUDA, K.; ARAI, H.; UCHIMOTO, Y.; OGUMI, Z.; MATSUBARA, E.: Factors determining the packing-limitation of active materials in the composite electrode of lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 301 (2016), S. 11–17.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.105>
- [105] KNAPPE, M.: *Kooperation als Strategie technologischen Paradigmenwechsels – Eine nachhaltigkeitsbasierte Untersuchung der Elektrifizierung des Automobils*. Universität Hohenheim: Fakultät für Wirtschafts- und Sozialwissenschaften, 2014. – Dissertation
- [106] KNOBLAUCH, V.; RIEGEL, H.; BOLSINGER, M.; RUCK, S.; WELLER, M.; SCHMIDT, D.: *Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine Batterie*. – Deutsches Patent- und Markenamt: DE 10 2018 105 669 A1; 2019
- [107] KORTHAUER, R.: *Handbuch Lithium-Ionen Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2013. – ISBN 978–3–642–30652–5
- [108] KOYAMA, Y.; YABBUUCHI, N.; TANAKA, I.; ADACHI, H.; OHZUKU, T.: Solid-State Chemistry and Electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries: I. First-Principles Calculation on the Crystal and Electronic Structures. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. A1545–A1551.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1784823>
- [109] KOYAMA, Y.; TANAKA, I.; ADACHI, H.; MAKIMURA, Y.; OHZUKU, T.: Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). In: *Journal of Power Sources* 119 (2003), S. 644–648.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00194-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00194-0)

- [110] KUCHLER, K.; PRIFLING, B.; SCHMIDT, D.; MARKÖTTER, H.; MANKE, I.; BERNTHALER, T.; KNOBLAUCH, V.; SCHMIDT, V.: Analysis of the 3D microstructure of experimental cathode films for lithium-ion batteries under increasing compaction. In: *Journal of Microscopy* 272 (2018), S. 96–110.
<http://dx.doi.org/10.1111/jmi.12749>
- [111] KURZWEIL, P.; DIETLMEIER, O. K.: *Elektrochemische Speicher - Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015. – ISBN 978–3–658–10900–4
- [112] KURZWEIL, P.; SCHEIPERS, P.: *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Bd. 9th Edition. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2012. – ISBN 978–3–8348–1555–2
- [113] KWADÉ, A.: Elektrodenstruktur als Schlüssel zu leistungsfähigen Batteriespeichern. In: *Forum für Energiespeicher und -systeme, Hannover (Fachvortrag)* (2013)
- [114] LANDESFEIND, J.; HATTENDORFF, J.; EHRL, A.; WALL, W. A.; GASTEIGER, H. A.: Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), S. A1373–A1387.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.1141607jes>
- [115] LEE, G.-W.; RYU, J. H.; HAN, W.; AHN, K. H.; OH, S. M.: Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO₂ composite electrode. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 6049–6054.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.101>
- [116] LEE, S. G.; JEON, D. H.: Effect of electrode compression on the wettability of lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 265 (2014), S. 363–369.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.127>
- [117] LENZE, G.; BOCKHOLT, H.; SCHILCHER, C.; FROBÖSE, L.; JANSEN, D.; KREWER, U.; KWADÉ, A.: Impacts of Variations in Manufacturing Parameters on Performance of Lithium-Ion-Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), S. A314–A322.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.1081802jes>
- [118] LETCHER, T. M.: *Future Energy - Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet*. Bd. 2. Durban, South Africa: Elsevier, 2014. – ISBN 978–0–08–099424–6
- [119] LI, D.; SASAKI, Y.; KOBAYAKAWA, K.; NOGUCHI, H.; SATO, Y.: Preparation, morphology and electrochemical characteristics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ with LiF addition. In: *Electrochimica Acta* 52 (2006), S. 643–648.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.044>
- [120] LI, J.; DANIEL, C.; WOOD, D.: Materials processing for lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 2452–2460.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.001>
- [121] LI, J.: *Understanding Degradation and Lithium Diffusion in Lithium Ion Battery Electrodes*. University of Kentucky: Chemical and Materials Engineering, 2012. – Dissertation

- [122] LI, Z.; HUANG, J.; LIAW, B. Y.; METZLER, V.; ZHANG, J.: A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. In: *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 168–182.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>
- [123] LIM, C.; YAN, B.; KANG, H.; SONG, Z.; LEE, W. C.; DE ANDRADE, V.; DE CARLO, F.; YIN, L.; KIM, Y.; ZHU, L.: Analysis of geometric and electrochemical characteristics of lithium cobalt oxide electrode with different packing densities. In: *Journal of Power Sources* 328 (2016), S. 46–55.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.119>
- [124] LIN, C.; TANG, A.; MU, H.; WANG, W.; WANG, C.: Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. In: *Journal of Chemistry* Article ID 104673 (2015), S. 1–11.
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/104673>
- [125] LINDEN, D.; REDDY, T. B.: *Handbook of Batteries*. Bd. 3rd Edition. New York, USA: R. R. Donnelley & Sons Company, 2002. – ISBN 0–07–135978–8
- [126] LIU, D.; CHEN, L.-C.; LIU, T.-J.; FAN, T.; TSOU, E.-Y.; TIU, C.: An Effective Mixing for Lithium Ion Battery Slurries. In: *Advances in Chemical Engineering and Science* 4 (2014), S. 515–528.
<http://dx.doi.org/10.4236/aces.2014.44053>
- [127] LIU, G.; ZHENG, H.; KIM, S.; DENG, Y.; MINOR, A. M.; SONG, X.; BATTAGLIA, V. S.: Effects of Various Conductive Additive and Polymeric Binder Contents on the Performance of a Lithium-Ion Composite Cathode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. A887–A892.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2976031>
- [128] LIU, G.; ZHENG, H.; SIMENS, A. S.; MINOR, A. M.; SONG, X.; BATTAGLIA, V. S.: Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), S. A1129–A1134.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2792293>
- [129] LIU, J.; QIU, W.; YU, L.; ZHAO, H.; LI, T.: Comparative experiment on layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as the alternative material for LiCoO_2 . In: *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 14 (2007), S. 173–177.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1005-8850\(07\)60034-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-8850(07)60034-6)
- [130] LIU, Q. Q.; PETIBON, R.; DU, C. Y.; DAHN, J. R.: Effects of Electrolyte Additives and Solvents on Unwanted Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), S. A1173–A1183.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.1081706jes>
- [131] LIU, Y.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; WANG, L.; LI, X.; XUE, M.; LI, B.; TAO, X.: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ dual-phase anode materials synthesized in supercritical water-methanol system and investigations on its superior electrochemical performance for

- lithium-ion batteries. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 154 (2019), S. 104596.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104596>
- [132] LOHMÜLLER, M.: Produktivitätssteigerung in der Batteriefertigung. In: *Battery + Storage, Stuttgart (Fachvortrag)* (2012), S. Siemens AG
- [133] LU, W.; JANSEN, A.; DEES, D.; NELSON, P.; VESELKA, N. R.; HENRIKSEN, G.: High-energy electrode investigation for plug-in hybrid electric vehicles. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 1537–1540.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.117>
- [134] LÜDERS, C.VON; ZINTH, V.; ERHARD, S. V.; OSSWALD, P. J.; HOFMANN, M.; GILLES, R.; JOSSEN, A.: Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction. In: *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 17–23.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.032>
- [135] LUKIC, S. M.; CAO, J.; BANSAL, R. C.; RODRIGUEZ, F.; EMADI, A.: Energy Storage Systems for Automotive Applications. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 55 (2008), S. 2258–2267.
<http://dx.doi.org/10.1109/TIE.2008.918390>
- [136] MALTHUS, T. R.: *An Essay on the Principle of Population*. Bd. 1. New York: Dover Publications, 1798. – ISBN 978–0486456089
- [137] MANEV, V.; NAIDENOV, I.; PURESHEVA, B.; ZLATOVA, P.; PISTIOA, G.: Electrochemical performance of natural Brazilian graphite as anode material for lithium-ion rechargeable cells. In: *Journal of Power Sources* 55 (1995), S. 211–215.
[http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02192-J](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(95)02192-J)
- [138] MANKA, D.; IVERS-TIFFÉE, E.: Electro-optical measurements of lithium intercalation/de-intercalation at graphite anode surfaces. In: *Electrochimica Acta* 186 (2015), S. 642–653.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.072>
- [139] MAO, C.; RUTHER, R. E.; LI, J.; DU, Z.; BELHAROUAK, I.: Identifying the limiting electrode in lithium ion batteries for extreme fast charging. In: *Electrochemistry Communications* 97 (2018), S. 37–41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.007>
- [140] MARKS, T.; TRUSSLER, S.; SMITH, A. J.; XIONG, D.; DAHN, J. R.: A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), S. A51–A57.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.3515072>
- [141] MAUGER, A.; JULIEN, C.: Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends. In: *Ionics* 20 (2014), S. 751–787.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11581-014-1131-2>
- [142] McLARNON, F.: *Batteries for advanced transportation technologies (BATT) program for electrochemical energy storage. Annual Report for FY 2002*. University of California, Berkeley, USA: eScholarship Publishing, 2002.
<https://escholarship.org/uc/item/1092v33g>

- [143] McNEIL, I.: *An Encyclopaedia of the History of Technology*. London: Routledge, 1996. – ISBN 978–0–415–14792–7
- [144] METHEKAR, R. N.; BOOVARAGAVAN, V.; ARABANDI, M.; RAMADESIGAN, V.; SUBRAMANIAN, V. R.; LATINWO, F.; BRAATZ, R. D.: Optimal Spatial Distribution of Microstructure in Porous Electrodes for Li-ion Batteries. In: *American Control Conference (ACC), Baltimore, USA* (2010)
- [145] MEYER, C.; BOCKHOLT, H.; HASELRIEDER, W.; KWADÉ, A.: Characterization of the calendring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. In: *Journal of Materials Processing Tech.* 249 (2017), S. 172–178.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.05.031>
- [146] MISHRA, A.; MEHTA, A.; BASU, S.; MALODE, S. J.; SHETTI, N. P.; SHUKLA, S. S.; NADAGOUDA, M. N.; AMINABHAVI, T. M.: Electrode materials for lithium-ion batteries. In: *Materials Science for Energy Technologies* 1 (2018), S. 182–187.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mset.2018.08.001>
- [147] MOMMA, K.; IZUMI, F.: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. In: *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011), S. 1272–1276.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [148] MOSELEY, P. T.; GARCHE, J.: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Bd. 1st Edition. Oxford: Elsevier, 2015. – ISBN 978–0–444–62616–5
- [149] MUKHOPADHYAY, A.; SHELDON, B. W.: Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. In: *Progress in Materials Science* 63 (2014), S. 58–116.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.001>
- [150] MÜLLER, V.; KAISER, R.; POLLER, S.; SAUERTEIG, D.: Importance of the constant voltage charging step during lithium-ion cell formation. In: *Journal of Energy Storage* 15 (2018), S. 256–265.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.11.020>
- [151] NEWMAN, J.: Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), S. 97–101.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2043956>
- [152] NEWMAN, J. S.; TOBIAS, C. W.: Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 109 (1962), S. 1183–1191.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2425269>
- [153] NITTA, N.; WU, F.; LEE, J. T.; YUSHIN, G.: Li-ion battery materials: present and future. In: *Materials Today* 18 (2015), S. 252–264.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [154] N.N.: *United Nations – World Population Prospects*, Abruf: 13.01.2019.
<https://population.un.org/wpp/>

- [155] OGIHARA, N.; ITOU, Y.; SASAKI, T.; TAKEUCHI, Y.: Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of Physical Chemistry* 119 (2015), S. 4612–4619.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp512564f>
- [156] OGIHARA, N.; KAWAUCHI, S.; OKUDA, C.; ITOU, Y.; TAKEUCHI, Y.; UKYO, Y.: Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), S. 1034–1039.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.057207jes>
- [157] OHZUKU, T.; BRODD, R. J.: An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 174 (2007), S. 449–456.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.154>
- [158] ОТТ, J. K.: *Modeling the Microstructural and Micromechanical Influence on Effective Properties of Granular Electrode Structures*. Karlsruher Institut für Technologie: Fakultät für Maschinenbau, 2015. – Dissertation
- [159] PADHI, A. K.; NANJUNDASWAMY, K. S.; GOODENOUGH, J. B.: Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), S. 1188–1194.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1837571>
- [160] PARK, J. K.: *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Bd. 1st Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – ISBN 978–3–527–33151–2
- [161] PARK, M.; ZHANG, X.; CHUNG, M.; LESS, G. B.; SASTRY, M. A.: A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 7904–7929.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>
- [162] PARK, O. K.; CHO, Y.; LEE, S.; YOO, H.-C.; SONG, H.-K.; CHO, J.: Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), S. 1621–1633.
<http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00559B>
- [163] PELED, E.; GOLODNITSKY, D.; MENACHEM, C.; BAR-TOW, D.: An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), S. 3482–3486.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1838831>
- [164] PELED, E.: The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979), S. 2047–2051.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2128859>
- [165] PETERSON, S. W.; WHEELER, D. R.: Direct Measurements of Effective Electronic Transport in Porous Li-Ion Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161

- (2014), S. A2175–A2181.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0661414jes>
- [166] PETERSON, S. W.: *The Effect of Microstructure On Transport Properties of Porous Electrodes*. Brigham Young University: Department of Chemical Engineering, 2015. – Dissertation
- [167] PETZL, M.; KASPER, M.; DANZER, M. A.: Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study. In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>
- [168] PISTOIA, G.: *Lithium-Ion Batteries - Advances and Applications*. Bd. 1st Edition. Amsterdam: Elsevier, 2014. – 978-0444595133
- [169] PRIFLING, B.; WESTHOFF, D.; SCHMIDT, D.; MARKÖTTER, H.; MANKE, I.; KNOBLAUCH, V.; SCHMIDT, V.: Parametric 3D microstructure modeling of compressed cathode materials for Li-ion batteries. In: *Computational Materials Science* 169 (2019), S. 1–22.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109083>
- [170] PROFF, H.: *Entscheidungen beim Übergang in die Elektromobilität - Technische und betriebswirtschaftliche Aspekte*. Bd. 1st Edition. Duisburg: Springer, 2015. – ISBN 978-3-658-09576-5
- [171] QIAN, K.; HUANG, B.; RAN, A.; HE, Y.-B.; LI, B.; KANG, F.: State-of-health (SOH) evaluation on lithium-ion battery by simulating the voltage relaxation curves. In: *Electrochimica Acta* 303 (2019), S. 183–191.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.055>
- [172] RAGONE, D. V.: Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. In: *SAE International - Technical Paper 680453* (1968), S. 9.
<http://dx.doi.org/10.4271/680453>
- [173] RAMADESIGAN, V.; METHEKAR, R. N.; LATINWO, F.; BRAATZ, R. D.; SUBRAMANIAN, V. R.: Optimal Porosity Distribution for Minimized Ohmic Drop across a Porous Electrode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), S. A1328–A1334.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.3495992>
- [174] RAMSTRÖM, O.; HEIJNE, G.von; RAMSTRÖM, O.: *Lithium-Ion Batteries – Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019*, Abruf: 30.10.2019.
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/>
- [175] RAUSCHER, S.: *Einfluss von Material- und Beschichtungsparametern auf die Elektrodenmorphologie und die Leistungsparameter von Lithiumionen-Zellen*. Universität Ulm: Fakultät für Naturwissenschaften, 2014. – Dissertation
- [176] REYNIER, Y.; YAZAMI, R.; FULTZ, B.: XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite-lithium electrode. In: *Journal of Power Sources* 165 (2007), S. 616–619.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.023>

- [177] RUCK, S.; ENDERLE, S.; BOLSINGER, M.; WELLER, M.; KNOBLAUCH, V.; RIEGEL, H.: Enhancing the rate capability of highly densified Li-Ion battery cathodes by selective laser ablation. In: *Proc. SPIE 10906, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XIII* 109061D (2019). – San Francisco, California, USA.
<http://dx.doi.org/10.1117/12.2510073>
- [178] RYU, J.; HONG, D.; LEE, H.-W.; PARK, S.: Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications. In: *Nano Research* (2017), S. 1–33.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12274-017-1692-2>
- [179] SCHMICKLER, W.; SANTOS, E.: *Interfacial Electrochemistry*. Bd. 2nd Edition. Heidelberg: Springer, 2010. – ISBN 978–3–642–04936–1
- [180] SCHMIDT, D.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes. In: *Journal of Energy Storage* 17 (2018), S. 213–223.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2018.03.002>
- [181] SCHMIDT, D.; KLEINBACH, M.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Investigations on the Microstructure-Property Relationship of NCM-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries. In: *Practical Metallography* 55 (2018), S. 741–761.
<http://dx.doi.org/10.3139/147.110528>
- [182] SCHMITT, J.; RAATZ, A.; DIETRICH, F.; DRÖDER, K.; HESSELBACH, J.: Process and Performance Optimization by Selective Assembly of Battery Electrodes. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 63 (2014), S. 9–11.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2014.03.018>
- [183] SCHMITT, J. P.: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*. Karlsruher Institut für Technologie: Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2013. – Dissertation
- [184] SCHMITT, M.; BAUNACH, M.; WENGELER, L.; PETERS, K.; JUNGES, P.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W.: Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes - Coating window characterization. In: *Chemical Engineering and Processing* 68 (2013), S. 32–37.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2012.10.011>
- [185] SCHMITT, M.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W.: Slot die coating of lithium-ion battery electrodes: investigations on edge effect issues for stripe and pattern coatings. In: *Journal of Coatings Technology and Research* 11 (2014), S. 57–63.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11998-013-9498-y>
- [186] SCHNEIDER, G.; KNOBLAUCH, V.; BERNTHALER, T.; HAFNER, C.: *Untersuchung und Quantifizierung der Materialschädigungen an Li-Ionen-Akkumulatoren*. Hochschule Aalen: Institut für Materialforschung, 2011. – Abschlussbericht Innovatives Projekt
- [187] SCHÖNLEBER, M.: *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*. Karlsruher Institut für Technologie: Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017. – Dissertation

- [188] SCROSATI, B.; GARCHE, J.: Lithium batteries: Status, prospects and future. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 2419–2430.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- [189] SEKAI, K.; AZUMA, H.; OMARU, A.; FUJITA, S.; IMOTO, H.; ENDO, T.; YAMAURA, K.; NISHI, Y.; MASHIKO, S.; YOKOGAWA, M.: Lithium-ion rechargeable cells with LiCoO_2 and carbon electrodes. In: *Journal of Power Sources* 43 (1993), S. 241–244.
[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90411-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1)
- [190] SHELLIKERI, A.; WATSON, V.; ADAMS, D.; KALU, E. E.; READ, J. A.; JOW, T. R.; ZHENG, J. S.; ZHENG, J. P.: Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), S. A3914–A3924.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.1511714jes>
- [191] SHENG, Y.; FELL, C. R.; SON, Y. K.; METZ, B. M.; JIANG, J.; CHURCH, B. C.: Effect of calendaring on electrode wettability in lithium-ion batteries. In: *Frontiers in Energy Research* 2 (2014), S. 1–8.
<http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2014.00056>
- [192] SHI, H.; BARKER, J.; SAÏDI, M. Y.; KOKSBANG, R.: Structure and Lithium Intercalation Properties of Synthetic and Natural Graphite. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996), S. 3466–3472.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1837238>
- [193] SHIM, J.; STRIEBEL, K. A.: Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 119 (2003), S. 934–937.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00235-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00235-0)
- [194] SHIMOI, N.: Synthesis of anode active material particles for lithium-ion batteries by surface modification via chemical vapor deposition and their electrochemical characteristics. In: *Advanced Powder Technology* 28 (2017), S. 2366–2372.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2017.06.018>
- [195] SIKHA, G.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E.: Effect of Porosity on the Capacity Fade of a Lithium-Ion Battery. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. A1104–A1114.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1759972>
- [196] SINGH, M.; KAISER, J.; HAHN, H.: Effect of Porosity on the Thick Electrodes for High Energy Density Lithium Ion Batteries for Stationary Applications. In: *Batteries* 2 (2016), S. 35–46.
<http://dx.doi.org/10.3390/batteries2040035>
- [197] SINGH, M.; KAISER, J.; HAHN, H.: A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 782 (2016), S. 245–249.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.040>

- [198] SINGH, M.; KAISER, J.; HAHN, H.: Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2016), S. A1196–A1201.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0401507jes>
- [199] SMEKENS, J.; GOPALAKRISHNAN, R.; STEEN, N. Van den; OMAR, N.; HEGAZY, O.; HUBIN, A.; VAN MIERLO, J.: Influence of Electrode Density on the Performance of Li-Ion Batteries: Experimental and Simulation Results. In: *Energies* 9 (2016), S. 104–115.
<http://dx.doi.org/10.3390/en9020104>
- [200] SONG, M.-K.; PARK, S.; ALAMGIR, F.; CHO, J.; LIU, M.: Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. In: *Materials Science and Engineering R* 72 (2011), S. 203–252.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2011.06.001>
- [201] SRINIVASAN, V.; NEWMAN, J. S.: Design and Optimization of a Natural Graphite/Iron Phosphate Lithium-Ion Cell. In: *Journal of Power Sources* 151 (2004), S. 1530–1538.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1785013>
- [202] STRELTSOV, V. A.; BELOKONEVA, E. L.; TSIRELSON, V. G.; HANSEN, N. K.: Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data. In: *Acta Crystallographica* B49 (1993), S. 147–153.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768192004701>
- [203] SUSARLA, N.; AHMED, S.; DEES, D. W.: Modeling and analysis of solvent removal during Li-ion battery electrode drying. In: *Journal of Power Sources* 387 (2018), S. 660–670.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.007>
- [204] TARASCON, J.-M.: Key challenges in future Li-battery research. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 368 (2010), S. 3227–3241.
<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2010.0112>
- [205] THIELMANN, A.; SAUER, A.; WIETSCHEL, M.: Gesamt-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030. In: *Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI* (2015), S. 1–54
- [206] THORAT, I. V.; STEPHENSON, D. E.; ZACHARIAS, N. A.; ZAGHIB, K.; HARB, J. N.; WHEELER, D. R.: Quantifying Tortuosity in Porous Li-Ion Battery Materials. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), S. 592–600.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.032>
- [207] TIEDEMANN, W.; NEWMAN, J.: Maximum Effective Capacity in an Ohmically Limited Porous Electrode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 122 (1975), S. 1482–1485.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2134046>
- [208] TIPPMANN, S.; WALPER, D.; BALBOA, L.; SPIER, B.; BESSLER, W. G.: Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior. In: *Journal of Power Sources* 252 (2014), S. 305–316.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.022>

- [209] TOMASZEWSKA, A.; CHU, Z.; FENG, X.; O'KANE, S.; LIU, X.; CHEN, J.; JI, C.; ENDLER, E.; LI, R.; LIU, L.; LI, Y.; ZHENG, S.; VETTERLEIN, S.; GAO, M.; DU, J.; PARKES, M.; OUYANG, M.; MARINESCU, M.; OFFER, G.; WU, B.: Lithium-ion battery fast charging: A review. In: *eTransportation* 1 (2019), S. 100011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100011>
- [210] TRAN, H. Y.: *Verfahrenstechnische Entwicklung und Untersuchung von Elektroden und deren Herstellprozess für innovative Lithium-Hochleistungsbatterien*. Universität Ulm: Fakultät für Naturwissenschaften, 2011. – Dissertation
- [211] TRAN, H. Y.; GRECO, G.; TÄUBERT, C.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; HASELRIEDER, W.; KWAD, A.: Influence of electrode preparation on the electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ composite electrodes for lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 210 (2012), S. 276–285.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.017>
- [212] TRAN, H. Y.; TÄUBERT, C.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Influence of the technical process parameters on structural, mechanical and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ based electrodes - A review. In: *Progress in Solid State Chemistry* 42 (2014), S. 118–127.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.006>
- [213] TRUCANO, P.; CHEN, R.: Structure of graphite by neutron diffraction. In: *Nature* 258 (1975), S. 136–137.
<http://dx.doi.org/10.1038/258136a0>
- [214] UHLMANN, C.; ILLIG, J.; ENDER, M.; SCHUSTER, R.; IVERS-TIFFÉE, E.: In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. In: *Journal of Power Sources* 279 (2015), S. 428–438.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.046>
- [215] VAN BOMMEL, A.; DIVIGALPITIYA, R.: Effect of Calendering LiFePO_4 Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), S. A1791–A1795.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.029211jes>
- [216] VÄYRYNEN, A.; SALMINEN, J.: Lithium Ion Battery Production. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 46 (2012), S. 80–85.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.005>
- [217] VETTER, J.; NOVAK, P.; WAGNER, M. R.; VEIT, C.; MÖLLER, K.-C.; BESENHARD, J. O.; WINTER, M.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; VOGLER, C.; HAMMOUCHE, A.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), S. 269–281.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>
- [218] VOLTA, A.: Ueber die sogenannte galvanische Electricität. In: *Annalen der Physik* 12 (1803), S. 497–520.
<http://dx.doi.org/10.1002/andp.18030121302>
- [219] WALDMANN, T.; GORSE, S.; SAMTLEBEN, T.; SCHNEIDER, G.; KNOBLAUCH, V.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: A Mechanical Aging Mechanism in Lithium-Ion Batteries. In: *Journal*

- of The Electrochemical Society* 161 (2014), S. A1742–A1747.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.1001410jes>
- [220] WALDMANN, T.; ITURRONDOBEITIA, A.; KASPER, M.; GHANBARI, N.; AGUESSE, F.; BEKAERT, E.; DANIEL, L.; GENIES, S.; GORDON, I. J.; LÖBLE, M. W.; DE VITO, E.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Review - Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), S. A2149–A2164.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.1211609jes>
- [221] WALDMANN, T.; WILKA, M.; KASPER, M.; FLEISCHHAMMER, M.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>
- [222] WALLENTOWITZ, H.; FREIALDENHOVEN, A.: *Strategien zur Elektrifizierung des Antriebsstranges - Technologien, Märkte und Implikationen*. Bd. 2. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011. – ISBN 978–3–8348–9910–1
- [223] WANG, C.-W.; YI, Y.-B.; SASTRY, A. M.; SHIM, J.; STRIEBEL, K. A.: Particle Compression and Conductivity in Li-Ion Anodes with Graphite Additives. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. A1489–A1498.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1783909>
- [224] WANG, H.; JANG, Y.; HUANG, B.; SADOWAY, D. R.; CHIANG, Y.: TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), S. 473–480.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1391631>
- [225] WANG, L.; LI, J.; HE, X.; PU, W.; WAN, C.; JIANG, C.: Recent advances in layered LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ cathode materials for lithium ion batteries. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009), S. 1157–1164.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-008-0671-7>
- [226] WANG, M.; LI, J.; HE, X.; WU, H.; WAN, C.: The effect of local current density on electrode design for lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 207 (2012), S. 127–133.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.063>
- [227] WEISENBERGER, C.; GUTH, G.; BERNTHALER, T.; KNOBLAUCH, V.: New Quality Evaluation Approaches for Lithium Ion Batteries Using the Interference Layer Metallography in Combination with Quantitative Structural Analysis. In: *Practical Metallography* 51 (2014), S. 5–31.
<http://dx.doi.org/10.3139/147.110260>
- [228] WENNIG, S.: *Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien in Abhängigkeit des Stromabnehmers, des Binders, und der Verdichtung sowie die Bewertung einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt*. Universität Duisburg-Essen: Fakultät für Ingenieurwissenschaften, 2015. – Dissertation

- [229] WESTPHAL, B. G.; MAINUSCH, N.; MEYER, C.; HASELRIEDER, W.; INDRIKOVA, M.; TITSCHER, P.; BOCKHOLT, H.; VIÖL, W.; KWADÉ, A.: Influence of high intensive dry mixing and calendering on relative electrode resistivity determined via an advanced two point approach. In: *Journal of Energy Storage* 11 (2017), S. 76–85.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.02.001>
- [230] WHITTINGHAM, M. S.: Lithium Batteries and Cathode Materials. In: *Chemical Reviews* 104 (2004), S. 4271–4301.
<http://dx.doi.org/10.1021/cr020731c>
- [231] WILKA, M. D.: *Untersuchung von Polarisierungseffekten an Lithium-Ionen-Batterien und deren Einfluss auf Sicherheit, Alterung sowie weiterer anwendungsrelevanter Eigenschaften*. Universität Ulm: Fakultät für Naturwissenschaften, 2013. – Dissertation
- [232] WILSON, J. R.; CRONIN, J. S.; BARNETT, S. A.; HARRIS, S. J.: Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO₂ positive electrode. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 3443–3447.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.066>
- [233] WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVAK, P.: Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Advanced Materials* 10 (1998), S. 725–763.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
- [234] WU, C.: Better batteries for electric vehicles. In: *MRS Bulletin* 35 (2011), S. 650–651.
<http://dx.doi.org/10.1557/mrs2010.673>
- [235] XU, B.; QIAN, D.; WANG, Z.; MENG, Y. S.: Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. In: *Materials Science and Engineering R* 73 (2012), S. 51–65.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>
- [236] XUE, N.: *Design and Optimization of Lithium-Ion Batteries for Electric-Vehicle Applications*. Department of Aerospace Engineering: University of Michigan, 2014. – Dissertation
- [237] YABUUCHI, N.; MAKIMURA, Y.; OHZUKU, T.: Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries: III. Rechargeable Capacity and Cycleability. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), S. A314–A321.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2455585>
- [238] YANG, G.-F.; JOO, S.-K.: Calendering effect on the electrochemical performances of the thick Li-ion battery electrodes using a three dimensional Ni alloy foam current collector. In: *Electrochimica Acta* 170 (2015), S. 263–268.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.119>
- [239] YIN, S.-C.; RHO, Y.-H.; SWAINSON, I.; NAZAR, L. F.: X-ray/neutron diffraction and electrochemical studies of lithium de/re-intercalation in Li_(1-x)Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (x=0→1). In: *Chemistry of Materials* 18 (2006), S. 1901–1910.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm0511769>

- [240] YOON, W.-S.; PAIK, Y.; YANG, X.-Q.; BALASUBRAMANIAN, M.; MCBREEN, J.; GREY, C. P.: Investigation of the Local Structure of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material during Electrochemical Cycling by X-Ray Absorption and NMR Spectroscopy. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (2002), S. A263–A266.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1513001>
- [241] YOSHINO, A.: Die Geburt der Lithium-Ionen Batterie. In: *Angew. Chem.* 124 (2012), S. 5898–5900.
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105006>
- [242] YOSHIO, M.; BRODD, R. J.; KOZAWA, A.: *Lithium-Ion Batteries - Science and Technologies*. New York, USA: Springer, 2009. – ISBN 978–0–387–34444–7
- [243] YUAN, X.; LIU, H.; ZHANG, J.: *Lithium-Ion Batteries - Advanced Material and Technologies*. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, 2012. – ISBN 978–1–4398–4128–0
- [244] ZACHARIAS, N. A.; NEVERS, D. R.; SKELTON, C.; KNACKSTEDT, K.; STEPHENSON, D. E.; WHEELER, D. R.: Direct Measurements of Effective Ionic Transport in Porous Li-Ion Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), S. A306–A311.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.062302jes>
- [245] ZAGHIB, K.; MAUGER, A.; GROULT, H.; GOODENOUGH, J.; JULIEN, C.: Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. In: *Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries* 6 (2013), S. 1028–1049.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma6031028>
- [246] ZHANG, Q.-H.; LI, S.-P.; SUN, S.-Y.; YIN, X.-S.; YU, J.-G.: LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption. In: *Chemical Engineering Science* 65 (2010), S. 169–173.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.045>
- [247] ZHENG, H.; LIU, G.; SONG, X.; BATTAGLIA, V. A.: $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ -based Electrodes for PHEV Applications: An Optimization. In: *ECS Transactions* 11 (2008), S. 1–9.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2992488>
- [248] ZHENG, H.; LI, J.; SONG, X.; LIU, G.; BATTAGLIA, V. S.: A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. In: *Electrochimica Acta* 71 (2012), S. 258–265.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.161>
- [249] ZHENG, H.; LI, T.; LIU, G.; SONG, X.; BATTAGLIA, V. S.: Calendering effects on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}]\text{O}_2$ cathode. In: *Journal of Power Sources* 208 (2012), S. 52–57.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.001>
- [250] ZHENG, H.; LIU, G.; SONG, X.; RIDGWAY, P.; XUN, S.; BATTAGLIA, V. S.: Cathode Performance as a Function of Inactive Material and Void Fractions. In: *Journal of the*

Electrochemical Society 157 (2010), S. 1060–1066.

<http://dx.doi.org/10.1149/1.3459878>

- [251] ZUBI, G.; DUFO-LOPEZ, R.; CARVALHO, M.; PASAOGU, G.: The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89 (2018), S. 292–308.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>

Die angegebenen Internetquellen wurden zuletzt am 03. Oktober 2020 aufgerufen.

Publikationen

Die folgenden Publikationen entstanden im Rahmen des Kooperationsprojektes «Fertigungsqualität von Elektroden für Lithium-Ionen-Zellen» (FELIZ). Die Ergebnisse dieser Publikationen sind teilweise in die Dissertation eingeflossen. Sofern wesentliche Inhalte übernommen wurden, sind diese entsprechend gekennzeichnet.

SCHMIDT, D.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes. In: *Journal of Energy Storage* 17 (2018), S. 213-223

SCHMIDT, D.; KLEINBACH, M.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Investigations on the Microstructure-Property Relationship of NCM-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries. In: *Practical Metallography* 55 (2018), S. 741-761

SCHMIDT, D.; KLEINBACH, M.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Mikrostrukturentwicklung bei der Herstellung von Elektroden für Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien und deren Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften. In: *Sonderbände der Praktischen Metallographie zur 51. Metallographietagung* (2017)

KUCHLER, K.; PRIFLING, B.; SCHMIDT, D.; MARKÖTTER, H.; MANKE, I.; BERNTHALER, T.; KNOBLAUCH, V.; SCHMIDT, V.: Analysis of the 3D microstructure of experimental cathode films for lithium-ion batteries under increasing compaction. In: *Journal of Microscopy* 272 (2018), S. 96-110

PRIFLING, B.; WESTHOFF, D.; SCHMIDT, D.; MARKÖTTER, H.; MANKE, I.; KNOBLAUCH, V.; SCHMIDT, V.: Parametric 3D microstructure modeling of compressed cathode materials for Li-ion batteries. In: *Computational Materials Science* 169 (2019), S. 1-22

SCHMIDT, D.; KLEINBACH, M.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Mikrostrukturentwicklung bei der Herstellung von Elektroden für Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien und deren Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften, Metallographietagung Aalen (13.-15. September 2017)

SCHMIDT, D.; KLEINBACH, M.; KAMLAH, M.; KNOBLAUCH, V.: Influence of electrode microstructure on performance and ageing behaviour of NMC-based cathodes in Lithium-ion batteries, Tagung Kraftwerk Batterie, Münster (26.-27. April 2016)

BERNTHALER, T.; WEISENBERGER, C.; KOPP, A.; **SCHMIDT, D.**; KNOBLAUCH, V.; SCHNEIDER, G.; VOLKENANDT, T.; BLANK, H.; STEGMANN, H.; PEREZ-WILLARD, F.: Multi-Scale Characterization of Lithium-Ion Battery Constituent Materials. *2016 MRS Spring Meeting*, Phoenix, Arizona, USA (28. März-1. April 2016)

KLEINBACH, M.; **SCHMIDT, D.**; KNOBLAUCH, V.: On the effect of microstructure and current load sequence on the electrochemical behavior of NCM-based cathodes for Lithium-ion batteries. *Material Science and Engineering (MSE)*, Darmstadt (27.-29. September 2016)

KOPP, A.; WEISENBERGER, C.; SCHUBERT, T.; **SCHMIDT, D.**; BERNTHALER, T.; KNOBLAUCH, V.; SCHNEIDER, G.; VOLKENANDT, T.; BLANK, H.; PEREZ-WILLARD, F.: High-resolution Multi-scale Characterization of Battery Materials by Combination of X-ray Microscopy with FIB-SEM Tomography, *Material Science and Engineering (MSE)*, Darmstadt (27.-29. September 2016)

KNOBLAUCH, V.; RIEGEL, H.; BOLSINGER, M.; RUCK, S.; WELLER, M.; **SCHMIDT, D.**: Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine Batterie, *Deutsches Patent- und Markenamt*: DE 10 2018 105 669 A1 (2019)

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus den ausgewiesenen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten, Formulierungen und/oder Konzepte sind unter Angabe der jeweiligen Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung des verwendeten Materials haben mir keine Personen entgeltlich oder unentgeltlich geholfen. Ferner waren keine weiteren Personen an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere wurde hierfür keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß §23 Abs. 1-6 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens bzw. die Ungültigkeit der Promotion und Entziehung des Doktorgrades zur Folge hat.

Haina, den 03. Oktober 2020

Denny Schmidt