

Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien und deren Komponenten mittels NMR-Methoden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

Dissertation

von
M. Sc. Roland Balbierer
aus Martinskirch

| | |
|-----------------------------|------------------------------|
| Erstgutachterin: | Prof. Dr. Gisela Guthausen |
| Zweitgutachter: | Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 18.12.2020 |

Danksagung

Diese Dissertationsschrift fasst die Ergebnisse meiner Zeit in der NMR-Gruppe – geleitet von Frau **Prof. Dr. Gisela Guthausen** – am *Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM)* zusammen. Ihr bin ich für die geleistete Unterstützung, Betreuung und Motivation während der Promotionszeit zu besonderem Dank verpflichtet. Viele fachliche Diskussionen und die wissenschaftlich ausgerichtete Kritik an verwendeter Methodik und den Ergebnissen haben wesentlich zur Gestaltung der vorliegenden Dissertation beigetragen. Vielen Dank für Ihr Bemühen, Ihre Geduld und das entgegengebrachte Vertrauen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn **Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel** bedanken. Nicht nur für die Übernahme des Korreferats, sondern auch für die Motivation und Inspiration im Rahmen des Graduiertenkollegs *GRK 2218 SiMET*. Darüber hinaus ermöglichte seine Unterstützung eine sehr kooperative und fruchtbare Zusammenarbeit mit Mitarbeitern des *Instituts für Thermische Verfahrenstechnik (TVT)*.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)**.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts *MVM* bedanken, die mich im Rahmen der Promotion mit kritischen und produktiven Anregungen, aber auch mit tatkräftiger Unterstützung begleitet haben. Vor allem gilt hier mein Dank: **Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl, Thomas Rudzuck, Nicolas Schork, Dr.-Ing. Sebastian Schuhmann, Dr.-Ing. Ronald Gordon**. Außerdem danke ich dem „*Circle of Trust*“, **Peter Schelzig, Dennis Keller** und **Sebastian Kopp**.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den Mitwirkenden und Kollegen aus *SiMET* bedanken, deren Input ebenfalls die Arbeit in positiver Weise beeinflusst hat. Hier sind vor allem **Prof. Dr. Wolfgang Bessler, Dr. Reiner Mönig, Dr. Dominik Kramer, Dr. Giuseppe Fabian Castelli, Sabrina Herberger, Philipp Seegert, Sabine Paarmann, Manfred Janzen, Verena Becker, Zoltan Veszelka** und **Oliver Queisser** zu nennen. Die vielen Treffen, gemeinsamen Veranstaltungen, Seminare, Frühjahres- und Herbstschulen haben nicht nur den fachlichen Aspekt geschult, sondern auch die soziale Komponente in einer Weise gelebt, sodass ich auf diese Zeit dankbar zurückblicke und an einigen Freundschaften reicher zu neuen Herausforderungen aufbreche. Ich werde noch lange an das ein oder andere Gespräch, Feierabendbier und -schorle zurückdenken und den legendären „*60-Sekunden-Activity-Wettkampf*“ nie mehr vergessen.

Weiterhin bedanke ich mich bei **Hildegard Hoock** für die Übernahme des Lektorats. Nicht zuletzt spreche ich meiner Familie besonderen Dank aus: Meine Eltern **Hedwig** und **Friedrich Balbierer** haben mich mein Leben lang unterstützt und mir stets vorgelebt, was Disziplin, Eigenständigkeit und Verantwortungsbewusstsein bedeuten. Außerdem haben sie mir mit aller Kraft, Herzblut und Liebe ermöglicht, zu dem Menschen zu werden, der ich heute bin. Dafür danke ich nicht nur heute – sondern mein Leben lang. Bei meinem Bruder **Frank Balbierer** bedanke ich mich für all die Jahre voller Unterstützung und die gegenseitige Inspiration in der vergangenen, aber auch noch bevorstehenden Zeit. Sein Charakter und die gemeinsamen Erfahrungen haben mich gelehrt, neue Perspektiven auf die Dinge zu entwickeln, die vor mir liegen. **Tobias Fahrenkamp** danke ich für seine treue Freundschaft voller Vertrauen, Unterstützung und besonderer Hingabe. Vieles, dass ich in akademischer und persönlicher Sicht erreicht habe, hat er auf unterschiedliche Weise begleitet und maßgeblich mitgestaltet! Besonderer Dank gilt auch meiner Frau **Julia Balbierer**, die mich mit ihrer Geduld und positiven Lebenseinstellung täglich begleitet. Die vielen verschiedenen Etappen der Promotionszeit (und darüber hinaus) habe ich nur mit Ihrer Hilfe bewältigen können, weshalb die vorliegende Arbeit ohne Sie nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Mit den wachsenden Anforderungen an Leistungs- und Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterien (LIB), die durch gezielte Anpassung der verwendeten Materialien adressiert werden, ergeben sich neue Fragestellungen, deren Beantwortung durch die vielseitige „nuclear magnetic resonance“ (NMR) angegangen werden kann. Die Anwendung von NMR-Methoden zur Charakterisierung experimenteller LIB und deren Komponenten steht daher im Fokus dieser Dissertation. Dabei werden die verschiedenen Skalen des elektrochemischen Systems betrachtet, die sich im Rahmen dieser Arbeit entsprechend dem Aufbau einer Vollzelle in Elektrodenpaarebene, Elektrolytvolumen und die Partikelebene unterteilen lassen.

Im Hinblick auf die Elektrodenpaarebene werden die üblicherweise eingesetzten Messverfahren wie EIS, die Rasterelektronenmikroskopie oder die Rasterkraftmikroskopie um „magnetic resonance imaging“ (MRI) als bildgebendes Verfahren erweitert, das in dieser Arbeit an ^1H - und ^7Li -Kernen durchgeführt wurde. Mittels 2D-MRI lässt sich die Elektrolytverteilung in Experimentalzellen durch Intensitätsbildern untersuchen. Des Weiteren geben 1D-Profile Aufschluss darüber, wie sich die Li^+ -Verteilung zwischen den Elektroden durch Passivierungsprozesse an den Elektroden und den Ladungstransfer durch Lade- bzw. Entladezyklen verändert. In beiden Fällen wurde der zeitabhängige Vorgang orts aufgelöst und mit individuell abgestimmten Messparametern untersucht. Einerseits ergibt sich aus der entwickelten Methode der Vorteil, den Formierungsprozess und die Veränderung des Elektrolyten mittels der Messung der Relaxationseigenschaften zu adressieren. Andererseits lassen sich mit den Intensitätsprofilen die Gradienten der Ionenkonzentration studieren, die bei externem, geschlossenem Stromkreis mit unterschiedlicher Stromstärke durch den Ladungstransfer zwischen den Elektroden hervorgerufen werden. Die Charakterisierung der Intensitätsgradienten und die zeitlich aufgelöste Messung des Abbaus des Konzentrationsgradienten geben Einblicke in die Eigenschaften des Ladungstransports.

Die Ionendiffusion im Elektrolyten – ohne extern wirkende Kräfte – kann ebenfalls mittels NMR-Methoden adressiert werden. An einer LIB mit eigens entwickelten Zellgehäuse wurde der effektive Diffusionskoeffizient der Li^+ -Ionen gemessen, der aufgrund der Porosität und den morphologischen Eigenschaften des Separators, vom Diffusionskoeffizienten in reiner Elektrolytlösung abweicht. Letztere wurden mittels ^1H -, ^7Li - und ^{19}F -NMR die Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle und beider Ionen des Leitsalzes im Temperaturbereich von $T \in [263, \dots, 313]$ K und im Konzentrationsbereich von $c \in [0,05; 2]$ mol L^{-1} gemessen. Die empirische Modellierung der Diffusionskoeffizienten berücksichtigt neben den Abhängigkeiten von T und c auch die Viskositätsänderung nahe des Phasenübergangs bei tiefen Temperaturen.

Im Hinblick auf eine Charakterisierung von LIBs mittels NMR-Methoden auf der Partikelebene wurde eine automatisierte Datenauswertung von MRI-Daten zur Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften von Aktivmaterialpartikel entwickelt. Bei der Formulierung neuer Elektrodenpasten kann es durch schwerkraftinduzierte Sedimentation zur Phasentrennung kommen, die insbesondere negative Auswirkungen auf den nachgelagerten Beschichtungsprozess hat. Die Spinecho-basierte MRI ermöglicht die Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit opaker Suspensionen und unterstützt damit den Entwicklungsprozess neuartiger Rezepturen für Elektrodenpasten.

Zusammenfassend lassen sich LIBs mit den vielseitigen NMR-Methoden unter verschiedenen Gesichtspunkten charakterisieren, wobei die gewählte Ortsauflösung sowie Akquisitionsparameter mit der Zeitskala des zu beobachteten Prozesses abzustimmen sind. Der Ladungstransport und die Ionendiffusion mit makroskopischen Messparametern wie der Zellspannung verknüpft. Die Ergebnisse aus der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Ionen können durch die temperatur- und konzentrationsabhängige Modellierung in Simulationsmodelle für LIBs einfließen. Die NMR ist damit ein vielversprechender Ansatz zur zeit- und orts aufgelösten Charakterisierung der Prozesse in elektrochemischen Systemen.

Abstract

With the growing demands for power and energy density of a lithium-ion batteries (LIB), which are addressed by specific improvement of the materials used, new questions arise, that can be answered by the versatile analytical tool of "nuclear magnetic resonance" The application of NMR methods for the characterization of experimental LIBs and their components is therefore the focus of this dissertation. The different scales of the electrochemical system are considered, which can be subdivided into electrode pair level, electrolyte volume and particle level according to the structure of a full electrochemical cell.

With regard to the electrode pair level, the commonly used measuring methods such as EIS, scanning electron microscopy or atomic force microscopy are extended by "magnetic resonance imaging" (MRI) as imaging method, which was performed in this work on ^1H and ^7Li nuclei. Using 2D MRI, the electrolyte distribution in experimental cells can be investigated by intensity images. Furthermore, 1D profiles provide information on how the Li^+ distribution between the electrodes changes due to passivation processes at the electrodes and charge transfer in charge and discharge cycles. In both cases, the time-dependent process was spatially resolved and examined with individually adjusted measurement parameters. On the one hand, the developed method has the advantage to address formation and the change of the electrolyte composition by measuring the relaxation properties. On the other hand, the intensity profiles can be used to study the gradients in ion concentration, which are caused by the charge transfer between the electrodes in an externally closed circuit with different current rates. The intensity gradients and the time-resolved measurement of the degradation of the concentration gradient provide insights into the properties of charge transport. The investigation of ion diffusion in the electrolyte – without external forces – can also be addressed by NMR. By means of diffusometry the effective diffusion coefficient of the Li^+ ions was measured in an experimental cell, which is influenced by porosity and the morphological properties of the separator. In addition, the diffusion coefficients of the solvent molecules and both ions of the conducting salt were measured by ^1H -, ^7Li - and ^{19}F -NMR in the temperature range $T \in [263, \dots, 313]$ K and concentration range $c \in [0.05; 2]$ mol L^{-1} . The empirical modeling of the diffusion coefficients considers the dependencies on temperature and concentration as well as the viscosity change near the phase transition at low temperatures.

Finally, the sedimentation velocity of active material particles is illuminated on the particle level by a method developed in this work. The gravity-induced sedimentation can lead to phase separation, which has negative impact on the coating process and is important to known during formulation of new electrode pastes. Spin-echo based MRI allows the determination of the sedimentation rate in opaque suspensions and supports the development of new formulations for electrode pastes.

To conclude, LIBs can be characterized with the versatile NMR methods under different aspects, whereby the chosen spatial resolution as well as certain acquisition parameters must match with the time and length scales of the process being observed. Charge transfer and ion diffusion were investigated microscopically and linked to macroscopic measurement parameters like the cell voltage. The results from the determination of the ion diffusion coefficients can be incorporated into simulation models for LIBs involving temperature and concentration dependent modeling. Thus, MRI and NMR diffusometry are promising approaches for a time dependent and spatially resolved characterization of processes in electrochemical systems.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Zusammenfassung | i |
| Abstract | iii |
| Inhaltsverzeichnis | v |
| Symbolverzeichnis | vii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Nuclear Magnetic Resonance | 3 |
| 2.1 MR-Bildgebung..... | 3 |
| 2.1.1 Schematische Darstellung der Schichtsektion..... | 4 |
| 2.1.2 „Multi Slice Multi Echo“ Pulssequenz | 5 |
| 2.1.3 „Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement“ Pulssequenz | 6 |
| 2.1.4 Die Messqualität beeinflussende Parameter..... | 7 |
| 2.1.5 Einfluss der Signalmittelung auf Qualität und Messzeit | 8 |
| 2.2 Relaxation | 10 |
| 2.3 Diffusionsmessung mit gepulsten Feldgradienten..... | 11 |
| 2.4 Effektive Diffusion und Bestimmung der Tortuosität mittels NMR | 14 |
| 3 Lithium-Ionen-Batterien | 15 |
| 3.1 Aufbau und Funktionsweise..... | 16 |
| 3.2 Eigenschaften der Hauptkomponenten einer LIB | 17 |
| 3.2.1 Elektrolyt | 17 |
| 3.2.2 Separator | 20 |
| 3.2.3 Elektroden..... | 21 |
| 3.3 Beschreibung des Ionenkonzentrationsgradienten | 23 |
| 3.4 Ionendiffusion im binären Elektrolyt | 25 |
| 3.5 Kenngrößen und Begrifflichkeiten bei LIBs | 26 |
| 4 Entwicklung eines NMR-kompatiblen Gehäuses für elektrochemische Systeme | 29 |
| 4.1 Material und Bauform | 30 |
| 4.2 Elektrische Kontaktierung und Filter | 32 |
| 5 Lithium-Ionen Stofftransport auf Elektrodenpaarebene mittels NMR | 35 |
| 5.1 Realisierung der Experimentalzellen und Gestaltung der Experimente | 35 |
| 5.2 Messparameter | 39 |
| 5.3 1D- und 2D-ortsaufgelöste NMR an elektrisch offenen Experimentalzellen | 40 |
| 5.4 Konzentrationsgradienten im Elektrolytvolumen der WYON-Zelle..... | 41 |
| 5.4.1 Sequenz der Lade- und Entladezyklen..... | 41 |
| 5.4.2 Konzentrationsgradienten in Abhängigkeit von der Stromstärke | 42 |
| 5.5 1D-ortsaufgelöste Relaxationsstudie an der NMR-LIB | 47 |
| 5.5.1 Motivation für die Untersuchung der Relaxationsrate | 47 |
| 5.5.2 Signalabnahme in eindimensionalen Intensitätsprofilen..... | 47 |
| 5.5.3 Orts- und zeitaufgelöste Relaxationsraten | 49 |
| 5.6 Modellierung der Ionenkonzentration | 52 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 6 | Charakterisierung der Diffusion in Elektrolyten | 57 |
| 6.1 | Probenvorbereitung der Elektrolyte..... | 57 |
| 6.2 | Bestimmung der Ionendiffusionskoeffizient | 59 |
| 6.3 | Berechnung des Elektrolytdiffusionskoeffizienten..... | 64 |
| 6.4 | Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle | 66 |
| 6.5 | Modellierung der Diffusionskoeffizienten | 69 |
| 6.6 | Effektive ^7Li -Diffusionskoeffizienten | 75 |
| 6.6.1 | Probenübersichtung und -vorbereitung | 75 |
| 6.6.2 | ^1H MRI-Messungen zum Ausschluss von Gaseinschlüssen..... | 76 |
| 6.6.3 | Tortuosität und Verhältnisse von effektivem zum Diffusionskoeffizient | 78 |
| 7 | Sedimentation von Aktivmaterialpartikel mittels MRI | 83 |
| 7.1 | Motivation zur Sedimentationsanalyse..... | 83 |
| 7.2 | Materialien | 83 |
| 7.3 | Modellvorstellung der Intensitätsänderung | 85 |
| 7.4 | MRI-Experimentgestaltung und Parameter | 86 |
| 7.5 | Struktur der Datenprozessierung | 88 |
| 7.6 | Reproduzierbarkeitsanalyse..... | 90 |
| 7.7 | Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit | 92 |
| 8 | Schlussfolgerungen und Ausblick | 95 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 99 |
| 10 | Anhang | 109 |
| 10.1 | Veröffentlichungen..... | 109 |
| 10.2 | Poster und Vorträge..... | 109 |

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

| | |
|-----------------------|--|
| A | Elektrodenquerschnittsfläche |
| \mathbf{B} | Vektor der magnetischen Flussdichte |
| B_η | "Pseudo" Aktivierungsenergie, Modellierungsparameter der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung |
| B_0 | Magnetische Flussdichte in z-Richtung |
| B_I | Betrag des Radiofrequenzfeldes |
| c | Konzentration |
| c_0 | Herstellerangabe zur Leitsalzkonzentration |
| c_{Anode} | Aus MRI-Daten ermittelte Konzentration nahe der Anode |
| c_{Kathode} | Aus MRI-Daten ermittelte Konzentration nahe der Kathode |
| c_{krit} | Kritische Konzentration der vernachlässigbaren Ioneninteraktion |
| c_M | Modellierungsparameter für die Modellierung der Lösemittel- und Ionendiffusion |
| C_r | Nennkapazität |
| C_{real} | Ermittelte Nennkapazität |
| D | Diffusionskoeffizient |
| d | Durchmesser |
| \bar{d} | Mittlerer Porendurchmesser |
| D^0 | Diffusionskoeffizient in sehr verdünnter Lösung |
| d_0 | Elektrodendurchmesser im Anlieferungszustand |
| D_E | Elektrolytdiffusionskoeffizient |
| $D_{\text{E,eff}}$ | Effektiver Elektrolytdiffusionskoeffizient |
| D_{eff} | effektiver Diffusionskoeffizient |
| D_M | Modellierungsparameter für die Modellierung der Ionendiffusion |
| \tilde{D}_M | Modellierungsparameter für die Modellierung der Lösemitteldiffusion |
| E^0 | Redox-Potential |
| E_a | Aktivierungsenergie |
| F | Faraday-Konstante |
| f_{EIS} | Grenzfrequenz des PalmSens Potentiostats für EIS-Messungen |
| FOV | Engl.: field of view |
| $FWHM$ | Engl.: full width at half maximum |
| \mathbf{G} | Vektor des magnetischen Feldgradienten |
| g | Betrag der gepulsten Feldstärke |
| G_{Frequenz} | Frequenzkodierter Gradient |

| | |
|-----------------|--|
| G_{Phase} | Phasenkodierter Gradient |
| $G_{Schicht}$ | Gradient für die Schichtselektion |
| h | Höhe |
| H_R | Haven-Ratio |
| I | Quantenzahl |
| i | Stromstärke |
| I_0 | Entlade-/ bzw. Ladestrom |
| j | Stromdichte |
| k | Wellenzahl |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| l | Länge |
| \mathbf{M}_0 | Vektor der Gesamtmagnetisierung |
| m_F | Masse der Flüssigphase |
| m_P | Partikelmasse |
| M_x, M_y, M_z | Betrag der Magnetisierung entlang x , y oder z |
| $M_{x,y}$ | Betrag der Magnetisierung in transversaler Ebene |
| n | Anzahl der akquirierten Echos |
| N | Massenfluss |
| N_A | Avogadro-Konstante |
| N_{acc} | Anzahl der akkumulierten Scans |
| N_S | Anzahl der Spins |
| p_c | Spulenumfang |
| \vec{p} | Dipolmoment |
| Q | Quadrupolmoment |
| Q_3 | Summenverteilungsfunktion |
| q_3 | Dichteverteilungsfunktion |
| \mathbf{r} | Ortsvektor |
| r | Radius |
| R | Ideale Gaskonstante |
| R^2 | Bestimmtheitsmaß |
| R_1 | Longitudinale Relaxationsrate |
| R_2 | Transversale Relaxationsrate |
| r_{eff} | Effektiver Ionenradius |
| $RMSE$ | Engl.: root mean squared error |
| S | Signalintensität |
| S | Separatordicke |
| \hat{S} | Maximale Signalamplitude |
| \tilde{S} | Extrapolierte Signalintensität (y -Achsenabschnitt der linearen Modellierung) |

| | |
|------------------------|--|
| $\frac{S}{V}$ | Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis |
| S_0 | Signalintensität zur Normierung |
| S_{fit} | Polynomisch modellierte Signalintensität |
| S_{MA} | Gleitender Mittelwert der Signalintensität |
| S_{Modell} | Modellierte Signalintensität |
| span | Relative verteilungsbreite |
| SSA | Engl.: specific surface area |
| ST | Engl.: slice thickness |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| t^+, t^- | Transportzahl für Kation und Anion |
| t_0 | Dauer der Ruhephase |
| T_0 | Grenztemperatur, Modellierungsparameter der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung |
| T_1 | Longitudinale Relaxationszeit |
| T_2 | Transversale Relaxationszeit |
| T_2^* | Effektive transversale Relaxationszeit des FIDs |
| T_A | Messzeit |
| T_c | Spulentemperatur |
| T_K | Kristallisationstemperatur |
| T_m | Schmelztemperatur |
| T_R | Repetitionszeit |
| T_S | Probentemperatur |
| $t_{\text{Entladung}}$ | Entladedauer zur Bestimmung der Nennkapazität |
| t_{exp} | Dauer des Experiments |
| t_{g1}, t_{g2} | Zeitpunkt der Feldgradienten bei der PFG-NMR |
| U | Spannung |
| u | Ionenmobilität |
| v | Driftgeschwindigkeit |
| v_{iso} | Bestimmte Sedimentationsgeschwindigkeit je Isolinie |
| v_{mean} | Gemittelte Sedimentationsgeschwindigkeit aller Isolinie |
| $v_{\text{mean, fit}}$ | Modellierte, gemittelte Sedimentationsgeschwindigkeit |
| V_S | Probenvolumen |
| x, y, z | Kartesische Raumkoordinaten |
| $x_{10,3}$ | Partikelgröße an dem die Summenverteilungsfunktion den Wert $Q_3 = 10\%$ annimmt |
| $x_{50,3}$ | Medianwert der Partikelgrößenverteilung |

Symbolverzeichnis

| | |
|-----------|--|
| x_{90} | Partikelgröße an dem die Summenverteilungsfunktion den Wert $Q_3 = 90\%$ annimmt |
| Z_{\pm} | Ladungszahl |
| z_{SF} | Gemittelte, relative Position der Sedimentschicht |

Griechische Formelzeichen

| | |
|--------------------------|--|
| α_B | Bruggeman-Exponent |
| α_D | Ionendissoziationsgrad |
| γ | Gyromagnetisches Verhältnis |
| δ | Gradientenpulsdauer |
| δ_c | Chemische Verschiebung |
| Δ | Diffusionszeit |
| ε | Porosität |
| ζ | Teilcheninteraktion mit seiner Umgebung |
| η | dynamische Viskosität |
| η_0 | Modellierungsparameter der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung |
| θ | Korrelationsfaktor mit Zeitdimension |
| \hbar | reduziertes Planck'sche Wirkungsquantum |
| Λ^0 | molare Grenzleitfähigkeit |
| λ_i^0 | Ionenäquivalenzleitfähigkeit |
| μ_0 | magnetische Feldkonstante |
| μ_r | magnetische Permeabilität |
| ν | kinematische Viskosität |
| ∇ | Nabla-Operator |
| π | Kreiszahl |
| ρ | Spindichte |
| ρ_P | Dichte |
| ρ_R | spezifischer Widerstand |
| σ | Elektrische Leitfähigkeit |
| $\bar{\sigma}_{\bar{x}}$ | Mittlerer Standardfehler des Mittelwerts |
| σ^0 | Berechnete elektrische Leitfähigkeit einer sehr verdünnten Lösung |
| σ_P | Faktor zur Berücksichtigung der Skintiefe und des <i>Proximity-Effekts</i> |
| σ_t | Statistische Standardabweichung |
| τ | Tortuosität |
| τ_1, τ_2 | Zeit zwischen 90°-Pulsen bei der PFG-NMR mit stimuliertem Echo |
| τ_E | Echozeit |
| $\tau_{E, \text{eff}}$ | Effektive Echozeit |
| Φ | elektrostatische Potential |
| ϕ_P | Feststoffkonzentration |
| χ_{magn} | Magnetische Suszeptibilität |
| ω | Kreisfrequenz |
| ω_0 | Larmor-Kreisfrequenz |
| $\Delta\omega$ | Bandbreite |

Abkürzungen

| | |
|---------|--|
| CB | Engl.: carbon black (Leitruß) |
| CC | Engl.: constant current (Konstantstrom) |
| CPMG | Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Pulssequenz |
| CV | Engl.: constant voltage (Konstantspannung) |
| DEC | Diethylcarbonat |
| DMC | Dimethylcarbonat |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| EA | Ethylacetat |
| EC | Ethylencarbonat |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| EMC | Ethylmethylcarbonat |
| eNMR | Elektrophoretische NMR |
| FKM | Fluorkautschuk |
| LCO | Lithiumkobaltoxid |
| LFP | Lithiumeisenphosphat |
| LIB | Lithium-Ionen-Batterie |
| LMO | Lithiummanganoxid |
| LTO | Lithiumtitanoxid |
| MAS | Engl.: magic angle spinning |
| MB | Methylbutyrat |
| MRI | Engl.: magnetic resonance imaging |
| MSME | Engl.: multi slice multi echo (MRI-Pulssequenz) |
| MVM | Abkürzung des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik |
| NCA | Engl.: lithium nickel cobalt aluminum oxide |
| NMC | Engl.: lithium nickel cobalt manganese oxide |
| NMR | Engl.: nuclear magnetic resonance |
| NMR-LIB | Experimentalzelle einer LIB mit NMR-kompatiblen Zellgehäuse |
| OCV | Engl.: open circuit voltage (Leerlaufspannung) |
| PC | Propylencarbonat |
| PDMS | Polydimethylsiloxane |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PFG | Engl.: pulsed field gradient |
| PGV | Partikelgrößenverteilung |
| PRE | Engl.: paramagnetic relaxation enhancement |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |

| | |
|------|--|
| RARE | Engl.: rapid acquisition with relaxation enhancement (schnelle Spinechopulssequenz) |
| RF | Radiofrequenz |
| ROI | Engl.: region of interest |
| SEI | Engl.: solid electrolyte interface |
| SF | Engl.: sedimentation front |
| SNR | Engl.: signal to noise ratio |
| SOC | Engl.: state of charge |
| ST | Engl.: slice thickness |
| STE | Stimuliertes Echo |
| SW | Schlüsselweite |
| TVT | Abkürzung des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik |
| VC | Vynylencarbonat |
| VTF | Vogel-Tamann-Fulcher |

1 Einleitung

Im Zeichen des Klima- und Mobilitätswandels und der zunehmenden Gewinnung bzw. Erzeugung elektrischer Energie aus regenerativen Energiequellen rückt die Bedeutung elektrischer Speicher zusehends in den Vordergrund. Dabei werden Lithium-Ionen-Speicher neben dem Einsatz in nicht ortsgebundenen Endgeräten [1] auch zur Stabilisierung des elektrischen Verbundnetzes [2] und in der Elektromobilität [3] eingesetzt. Es unterscheiden sich die Anforderungen durch das Anwendungsgebiet in ähnlichem Umfang wie die Fülle an einsetzbaren Elektrodenmaterialien [4, 5]. Im Allgemeinen bieten die bislang eingesetzten Materialien, aber auch neue Entwicklungsansätze für Aktivmaterialien großes Potential für einen gesteigerte Leistungs- und Energiedichte (Abbildung 1.1), wodurch sich neue Einsatzmöglichkeiten erschließen.

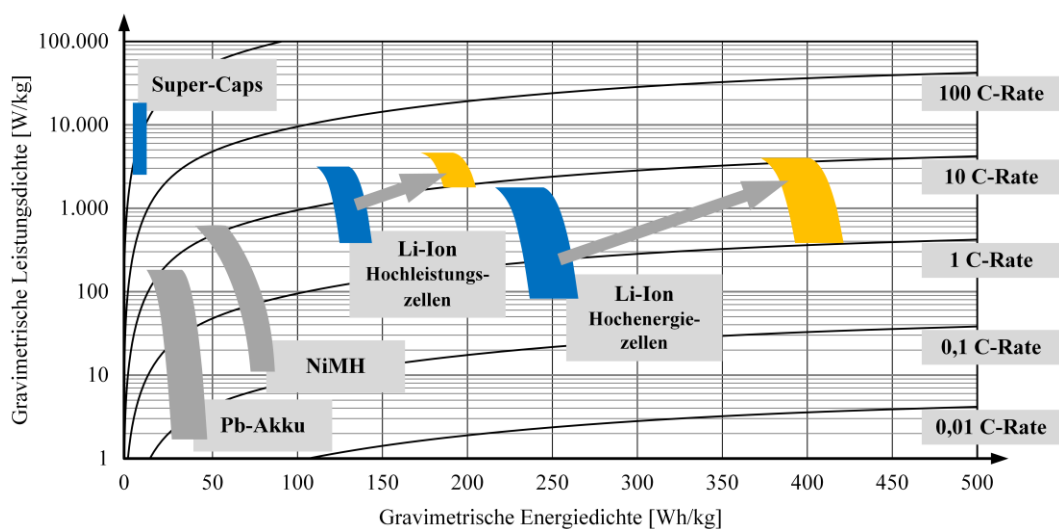


Abbildung 1.1: Ragone-Diagramm zur Gegenüberstellung der aufs Gesamtgewicht bezogenen (auch als gravimetrisch bezeichnete) Leistungs- und Energiedichte typischer elektrochemischer Speicher inkl. der notwendigen systemtechnischen Peripherie. Durch den Pfeil werden die Entwicklungsperspektiven der Lithium-Ionen Systeme angedeutet (mit Änderungen entnommen aus [3]).

Gleichzeitig schließt sich der Weiterentwicklung bestehender Materialienklassen [6, 7] die Erforschung neuer Elektrodenysteme an, wie beispielsweise Lithium-Luft- oder Lithium-Schwefel-Speicher, für die hohe Energiedichten zu erwarten sind [8]. Parallel hat sich die simulative, modellbasierte Beschreibung von elektrochemischen Systemen mit porösen Elektroden entwickelt [9]. Dabei sind experimentelle Charakterisierungsverfahren zum Aufschluss und zur Eingrenzung des Parameterraums unerlässlich.

Die NMR und das darauf basierende bildgebende Verfahren der MRI sind nicht-invasive und zerstörungsfreie Methoden, die unter anderem zur Charakterisierung der Komponenten einer LIB eingesetzt werden können [10]. Von Interesse sind zum einen die Transportvorgänge im Elektrolytvolumen zwischen den Elektroden, modelliert über Migration und Diffusion der Ionen [11-15]. Hier gelingt die Betrachtung der Ionenbeweglichkeit mittels MRI und elektrophoretischer NMR (eNMR) [16-18]. Zum anderen werden Interkalationsvorgänge in Graphit [19-22] studiert und Methoden zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien mittels „magic angle spinning“ (MAS) NMR entwickelt [23-25]. Durch diese Untersuchungen wird die Vielseitigkeit der NMR evident.

In dieser Arbeit werden LIBs und deren Komponenten experimentell mittels NMR und MRI untersucht. Es wurden hierbei die Bruker 200 MHz Avance III HD und das 400 MHz Avance II und NEO-Spektrometer für die verschiedenen ^1H -, ^7Li - und ^{19}F -Experimente verwendet. Je nach Fragestellung wurde die Imaging-Hardware zusammen mit einem $\mu\text{Imaging-Birdcage MIC-WB40}$ für ^1H oder ^7Li benutzt, die einen Probendurchmesser von 10, 20 oder 25 mm erlaubten. Für die Diffusionsexperimente wurde vom Breitband Diffusionsprobenkopf *DiffBB* Gebrauch gemacht. Im Hinblick auf eine Charakterisierung von LIBs und deren Komponenten mittels NMR ergeben sich unterschiedliche Größenskalen, auf die die NMR-Methoden angewendet werden können. Diese Dissertation betrachtet die Elektrodenpaarebene, das Elektrolytvolumen sowie die Partikelebene und ist nach den Einführungen in vier Abschnitte gegliedert:

1.) Realisierung und Entwicklung des Probenhandlings zur MRI an experimentellen LIBs

Für die 1D und 2D MRI-Messungen wurde ein NMR-kompatibles Zellgehäuse aus Kunststoff entwickelt. Dabei ist die Orientierung des statischen Magnetfeldes und die optimale Anordnung der Elektroden berücksichtigt worden. Darüber hinaus stand eine weitestgehend vereinfachte Handhabung während der Probenpräparation in der Glovebox im Vordergrund. Aufgrund der Tatsache, dass zum Ladungstransfer ein externes elektrisches Potential angeschlossen werden muss, ist eine Kontaktierung der Stromableiter realisiert worden, die zusätzlich Signalfilter beinhaltet, um Störungen auf das NMR-Signal durch die Zuleitung zu unterbinden.

2.) MRI zu Transportvorgängen auf Elektrodenpaarebene

Es wurden 1D ^7Li -Intensitätsprofile im Elektrolytvolumen zwischen Anode und Kathode bei unterschiedlichen Stromraten gemessen. Sowohl der Lade-, als auch der Entladevorgang wurden abgebildet. Die Konzentrationsgradienten wurden in Abhängigkeit von der Stromstärke untersucht. Zusätzlich konnten im Rahmen einer Studie zur transversalen Relaxation Veränderungen des Elektrolyts und der Elektroden festgestellt werden, die der fehlenden Formierung zugeschrieben wurden. Abschließend wurden die Intensitätsprofile mittels der *Nernst-Planck-Gleichung* mit dem Ziel der Beschreibung der effektiven Diffusion modelliert.

3.) Bestimmung von Diffusionskoeffizienten verschiedener organischer Elektrolytlösungen

Die Diffusionskoeffizienten der Li^+ - und PF_6^- -Ionen und der Lösemittelmoleküle wurden im Temperatur- und Konzentrationsbereich von $T \in [263; \dots; 313]$ K und $c \in [0,05; \dots; 2,0]$ mol L $^{-1}$ gemessen. Daraus lässt sich der Elektrolytdiffusionskoeffizient D_E berechnen, der den Stofftransport aufgrund eines Konzentrationsgradienten nach dem 2. *Fick'schen Gesetz* beschreibt. Die Diffusionskoeffizienten wurden unter Berücksichtigung der Lösemittleigenschaften, deren Phasendiagramme und der temperaturabhängigen Viskosität modelliert. Die Ergebnisse an den drei untersuchten Lösemittelgemischen können zukünftig in Simulationsmodelle als physikalisch motivierte Modelle zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens einfließen.

4.) Sedimentationsanalyse von Aktivmaterialpartikeln

Während der Herstellung von Elektrodenpasten kommt es je nach Zusammensetzung und Feststoffgehalt zur Sedimentation der Aktivmaterialpartikel und damit zur unerwünschten Phasentrennung. Da solche Pasten äußerst opak sind, lassen sich optische Messverfahren nur sehr schwer auf die Bestimmung von Sedimentationsgeschwindigkeiten anwenden. Mittels MRI konnte das Sedimentationsverhalten von Lithium-Eisen-Phosphat und Leitrüß untersucht werden. Die automatisierte Auswerteroutine bestimmt aus der experimentzeitabhängigen Signalintensität die Zunahme der Sedimentschicht und errechnet aus der zeitlichen Veränderung die Sedimentationsgeschwindigkeit. Die Methode ist damit nahezu unabhängig von der Probenzusammensetzung und auf opake, nicht-metallische sowie nicht-ferromagnetische Suspensionen anwendbar.

2 Nuclear Magnetic Resonance

2.1 MR-Bildgebung

Zur Beantwortung technischer Fragestellungen findet die MR-Bildgebung ein breites Anwendungsspektrum, das sich sowohl über die Produkt- oder Prozesscharakterisierung als auch über die Quantifizierung von Messgrößen bzw. deren zeitlicher Entwicklung erstreckt [26]. Neben dem statischen Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ werden zur Charakterisierung von LIBs und deren Komponenten zusätzlich Radiowellen benötigt. In dieser Arbeit wurden für die Bildgebung Radiofrequenzen (RF) mit 200,065 MHz für ^1H und 77,75 MHz für ^7Li -Messungen verwendet. In den meisten Fällen, so auch im Rahmen dieser Arbeit, ist \mathbf{B}_0 per NMR-Konvention entlang z ausgerichtet. Zur Bildgebung werden zusätzlich linear ortsabhängige Gradienten \mathbf{G} benötigt. Diese bewirken die Ortsabhängigkeit der NMR-Resonanzfrequenzen $\omega_0(\mathbf{r})$ und ermöglichen damit die Zuordnung der NMR-Signale zum Ort \mathbf{r} . Gleichung 2.1 veranschaulicht die Funktionsweise der Gradienten und stellt eine der Grundgleichungen der NMR dar, wobei γ das isotopenspezifische gyromagnetische Verhältnis ist:

$$\omega_0 = \gamma \left(\mathbf{B}_0 + \underline{\underline{\mathbf{G}}} \mathbf{r} \right) \quad (2.1)$$

In der konventionellen MRI lässt sich $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$ von einem Tensor auf einen Vektor \mathbf{G} reduzieren. Entlang Gleichung 2.1 ergibt sich eine Vielfalt an Gestaltungsmöglichkeiten. Im Folgenden werden die für diese Arbeit benötigten Aspekte diskutiert und es wird für die Grundlagen zur MR-Bildgebung auf [27-29] verwiesen.

1.) Schichtgradient

Während des Hochfrequenzpulses sorgt der Schichtgradient zusammen mit einem speziell geformten RF-Puls für die nichtinvasive Selektion einer Schicht mit einer bestimmten Schichtdicke (engl. slice thickness ST) aus der zu untersuchenden Probe. Dabei bestimmen u. a. die Gradientenstärke G_{Schicht} und die Anregungsbandbreite $\Delta\omega$ des RF-Pulses zusammen die ST. Die resultierende Signalamplitude besteht aus den Beiträgen aller Kernspins innerhalb dieser Schicht.

2.) Frequenz- und Phasengradienten

Die Funktionsweise der Frequenz- G_{Frequenz} und Phasengradienten G_{Phase} ist entlang Gleichung 2.1 der Schichtselektion ähnlich. Beide werden ebenfalls für die Ortskodierung in der MRI benötigt. Dabei wird das Signal bei konstantem G_{Phase} über der Frequenz kodiert. Bei Änderung von G_{Phase} und erneuter Frequenzkodierung mittels G_{Frequenz} ist die 2D-Ortszuordnung darüber möglich, dass jedes Signal in einem Voxel sich in Frequenz und Phase voneinander unterscheidet. Die Auflösung in Frequenz- und Phasenrichtung entscheidet dabei über die Anzahl der kodierten Signale.

3.) Pulssequenzen

In Abhängigkeit der Probeneigenschaften ist es erforderlich, die geeignete MRI-Pulssequenz und deren Parameter optimal zu wählen, um einerseits schnell und effizient zu messen und andererseits so wenig Artefakte wie möglich zu erzeugen. Daher ist eine geeignete Wahl der Pulssequenz und deren optimale Parametrisierung essenziell für eine gute MRI-Messung.

4.) Messqualität

In der MRI wird die Qualität der Messung über einen komplexen Zusammenhang beschrieben, der sich aus stoffspezifischen Merkmalen der Probe und Hardwareeigenschaften zusammensetzt (Gleichung 2.2). Dabei spielen auch die Messparameter des Experiments eine große Rolle und sollten anwendungsspezifisch optimal ausgewählt werden.

2.1.1 Schematische Darstellung der Schichtselektion

In Kapitel 2.1 wurde erläutert, warum ortsveränderliche Magnetfeldgradienten zur Ortskodierung notwendig sind. Für MRI-Messungen an LIBs im Rahmen dieser Arbeit wird im folgenden Abschnitt näher darauf eingegangen, wie sich die 1D- und 2D-Messung gestalten. Die Raumrichtung der Schichtselektion ist frei wählbar, daher ergibt sich bei Schichtselektion in z -Richtung ein axiales und bei Schichtselektion in der xy -Ebene ein sagittales Schnittbild (Abbildung 2.1).

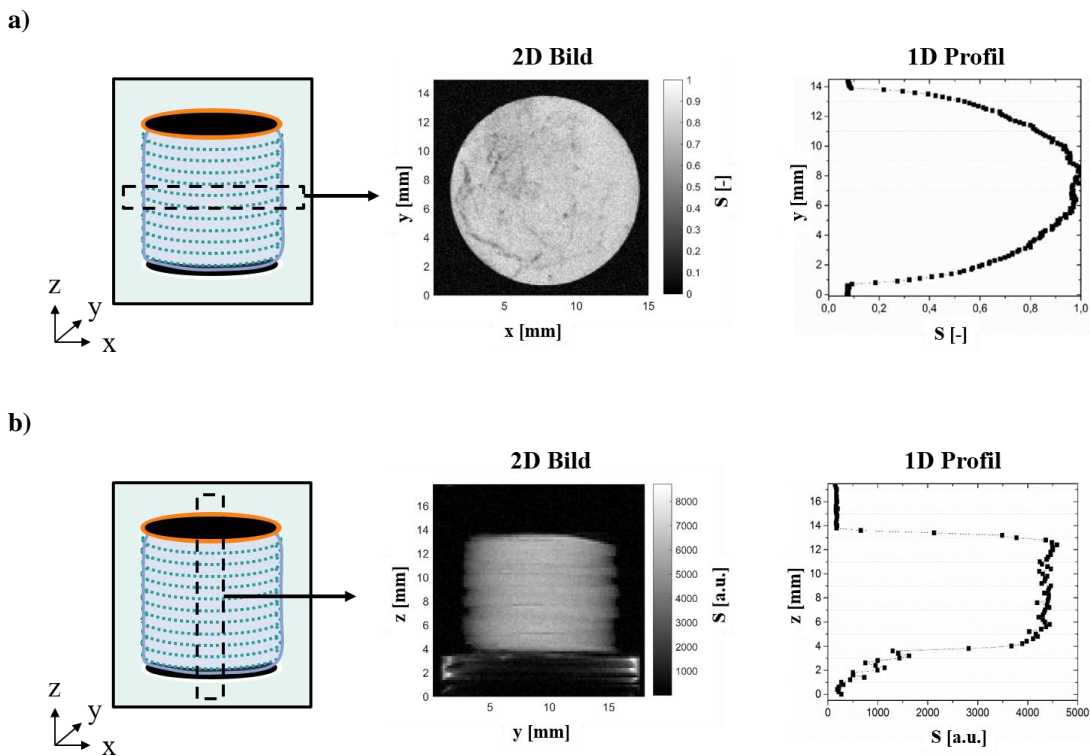


Abbildung 2.1: **a)** Schematische Darstellung der axialen Schnittebene mit resultierendem 2D-MR-Bild und 1D-Profil. **b)** Äquivalente Darstellung in sagittaler Schnittrichtung. Hervorgehoben ist die jeweils unterschiedliche Raumrichtung, in der die Schichtselektion durchgeführt wurde.

Die Elektroden sind in der xy -Ebene bei definiertem z angeordnet, was in der Richtung des B_0 - und B_1 -Feldes begründet liegt. Es wurde bereits gezeigt, dass kleinere Suszeptibilitätsartefakte in der MRI auftreten, wenn unter anderem B_0 rechtwinklig zur Elektrodenfläche liegt [30]. Bei der Experimentalzelle befindet sich die Kathode unterhalb der Anode, darunter befindet sich das Feingewinde des Gegenstücks (Abbildung 2.1b und Abbildung 4.2). Das „field of view“ (FOV) wird dabei groß gewählt, damit das Elektrolytvolumen vollständig erfasst wird. In dieser Arbeit sind in den 1D- und 2D-MR-Bildern stets Bereiche mit Signalamplitude $S \approx 0$ a.u. zu finden, und es wurde bewusst ein symmetrisches FOV gewählt. Hintergrund ist das Bestreben, Randeffekt aufgrund der Krümmung des Probenvolumens zu vermeiden. Zudem wurde die Bildauflösung nicht zu klein gewählt, da sie in direktem Zusammenhang zur Qualität der Messung steht. Darauf wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen.

2.1.2 „Multi Slice Multi Echo“ Pulssequenz

Die „multi slice multi echo“ (MSME) ist eine in der MRI häufig verwendete Pulssequenz, mithilfe derer sich schichtselektiv einzelne Spinechos oder ein Multiechozug messen lassen. Die Echos werden durch die Refokussierung der transversalen Magnetisierung erzeugt. Durch wiederholte 180° -Refokussierungspulse lassen sich bei konstanter Phasenkodierung mehrere Echos akquirieren, die entweder separat mit der zugehörigen Echozeit τ_E und Vielfachen davon, oder einer mittleren Echozeit abgespeichert werden. Damit ermöglicht die MSME-Pulssequenz eine orts aufgelöste Messung der transversalen Relaxation, da über die Frequenz- und Phasenkodierung in jedem Voxel die Abnahme der Spinechoamplitude messbar ist und sich daraus T_2 berechnen lässt. Zudem bietet sie eine höhere Robustheit als Pulssequenzen auf Basis eines Gradientenechos gegenüber Magnetfeldinhomogenitäten und Artefakten durch magnetische Suszeptibilitätsunterschiede der Probe – vor allem entlang der Phasenrichtung. Durch die Refokussierung der transversalen Magnetisierung tritt die Relevanz von T_2 anstelle T_2^* in den Vordergrund. Abbildung 2.2 stellt die zeitliche Abfolge der Gradientenpulse, der Echos sowie die Ortskodierung schematisch dar.

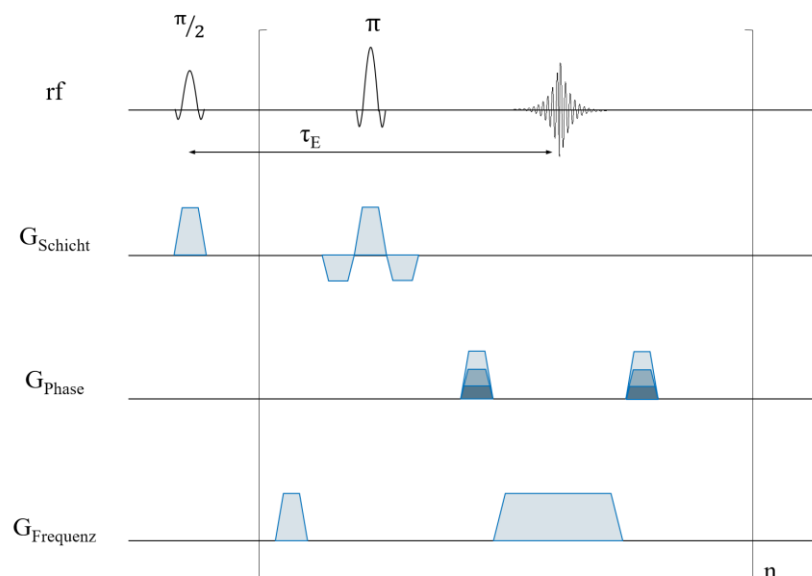


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der MSME-Pulssequenz für Spinecho-basierte Messungen. Während einer Repetitionszeit T_R werden bei konstanter Phasenkodierung nacheinander mehrere Echos bei Echozeiten von $n \cdot \tau_E$ gemessen. Mittels MSME ist es auch möglich, orts aufgelöste Relaxationsmessungen durchzuführen.

Zu Beginn eines Experiments muss abgeschätzt werden, in welcher Größenordnung sich T_2 befindet, um die Anzahl der nutzbaren Echos oder die Länge des Multiechozugs ($n \cdot \tau_E$) optimal festlegen zu können. Es ist zu berücksichtigen, dass sich bei konstantem τ_E bei einer Erhöhung der Ortsauflösung automatisch die Akquisitionszeit verlängert, da sich u. a. die Anzahl der Phasenschritte erhöht. Darüber hinaus ist zu beachten, dass sich innerhalb einer Repetitionszeit T_R nur ein Echo bzw. ein Multiechozug akquirieren lässt, daher ist die MSME-Pulssequenz für eine Charakterisierung zeitkritischer Prozesse nur bedingt geeignet.

2.1.3 „Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement“ Pulssequenz

Die „rapid acquisition with relaxation enhancement“ (RARE) Pulssequenz zählt zu den Spinecho-basierten Methoden zur schnellen Bildgebung in der MRI. Dabei wird ähnlich wie bei der MSME-Pulssequenz ein Multiechozug über die Refokussierung der transversalen Magnetisierung erzeugt, jedoch mit dem Unterschied, dass der Phasengradient zwischen den 180° -Refokussierungspulsen inkrementiert wird. Dadurch lassen sich mehrere Spinechos innerhalb einer T_R akquirieren, die aufgrund der unterschiedlichen Phasenkodierung entlang der Phasenrichtung im k -Raum verteilt sind. Zweifelsfrei nimmt die Signalintensität entsprechend der transversalen Relaxation mit jeder Refokussierung ab, jedoch ist der Einfluss auf die Messqualität zugunsten der Messdauer bei langen T_2 vernachlässigbar. Es sind daher erneut die probenspezifischen NMR-Eigenschaften für eine optimale Messung zu berücksichtigen. In Abbildung 2.3 ist die Pulssequenz schematisch dargestellt, woraus die variablen Phasengradienten und die Abnahme der Echoamplitude ersichtlich werden.

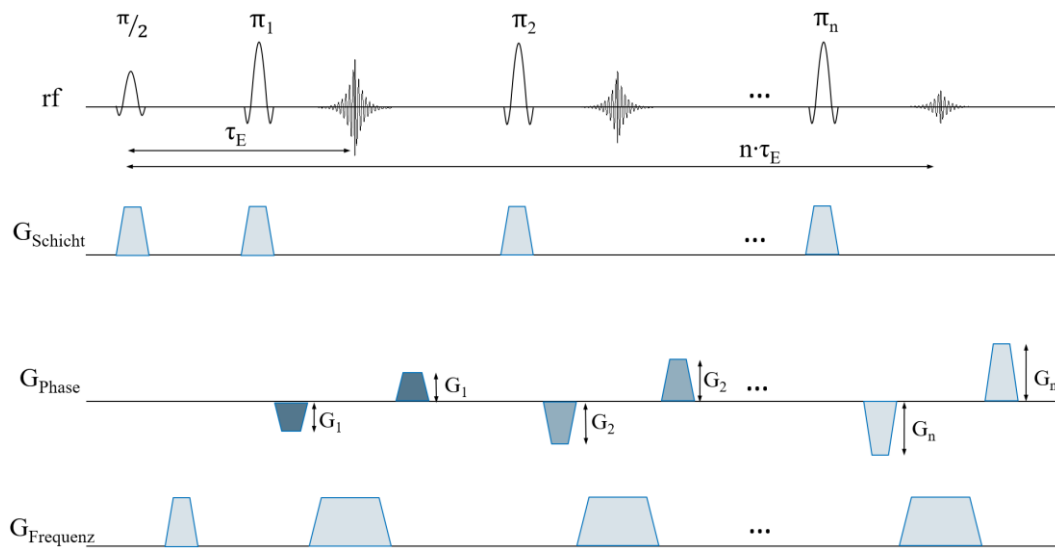


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der RARE-Pulssequenz für schnelle Spinecho-basierte Messungen. Während T_R werden nacheinander schichtselektiv mehrere frequenz-kodierte Echos gemessen, die sich durch ihre Phasenkodierung G_{Phase} unterscheiden.

In einem RARE-Experiment hängt die Anzahl der nutzbaren Echos u. a. von T_2 ab, weshalb die Messeinstellungen unter Berücksichtigung der Relaxationseigenschaften der Probe zu wählen sind. Die Anzahl der Phasenschritte innerhalb T_R wird über den RARE-Faktor definiert und gibt an, wie viele Echos akquiriert und entsprechend im k -Raum verteilt werden. Es ist auf eine geeignete Wahl des RARE-Faktors zu achten, da er über die Akquisitionzeiten bei $(n \cdot \tau_E)$ Einfluss auf den Bildkontrast und Qualität hat. Das MR-Bild setzt sich aus unterschiedlich phasenkodierten Signalen eines Multiechozugs zusammen, wobei jedes einzelne Echo zu unterschiedlichen Echozeiten akquiriert wurde. Der Übersichtlichkeit halber führt Bruker die effektive Echozeit $\tau_{E,\text{eff}}$ ein, die je nach Sortierung der Phasen unterschiedlich berechnet wird und einen gewichteten, mittleren Wert aller Echozeiten angibt. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, zwischen den Begrifflichkeiten für die physikalisch korrekte Echozeit τ_E und $\tau_{E,\text{eff}}$ zu unterscheiden, da letztere nur den effektiven Kontrast des mittels RARE gemessenen MR-Bildes widerspiegelt. Es ist nicht möglich, über $\tau_{E,\text{eff}}$ allgemein auf den T_2 -Kontrast der Probe zu schließen, da die Reihenfolge bzw. die Position der Phasenschritte im k -Raum variabel durch den Benutzer definiert werden kann.

2.1.4 Die Messqualität beeinflussende Parameter

Für NMR und insbesondere MRI an elektrochemischen Systemen wie beispielsweise LIBs, müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden, um qualitativ hochwertige Messungen zu erzielen. Dazu zählen u. a. die Herausforderungen des Magnetismus der Aktivmaterialbestandteile von Kathoden, die Leitfähigkeiten aller Materialien, die Skintiefe des RF-Signals, aber auch kernspezifische NMR-Eigenschaften wie das gyromagnetische Verhältnis. Die intrinsische Forderung eines metallfreien und luftdichten Zellgehäuses bleibt davon unberührt. Bezüglich der benötigten RF sind verschiedene Spulenkonfigurationen bekannt, darunter Oberflächen- oder Volumenspulen. Erstere wurden bereits ^7Li -NMR an elektrochemischen Systemen eingesetzt und zeichnen sich durch die Nähe der Spulenoberfläche zur Probe aus [31, 32]. Allgemein werden Volumenspulen weiter in Sattel-, Solenoid-, oder Birdcagespulen unterteilt werden und wurden ebenfalls zur Charakterisierung von LIBs mittels NMR eingesetzt [11-15, 22, 33-37]. Dabei zeichnen sich die Birdcagespule durch eine große RF-Homogenität entlang der longitudinalen Probenachse aus. Ein Maß für die Qualität einer Messung ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis (engl. signal to noise ratio, SNR), das beschreibt, in welchem Verhältnis die maximale Signalamplitude \hat{S} zum Rauschen, oft in Form der statistischen Standardabweichung σ_t steht. Es werden zur theoretischen Beschreibung des SNR mittels Gleichung 2.2 die proben- und hardware-spezifischen Randbedingungen berücksichtigt [27]:

$$\frac{\hat{S}}{\sigma_t} = \frac{V_S \left(\frac{\mathbf{B}_1}{i}\right)_{xy} N_S \gamma \hbar^2 (I + 1) \omega_0^{7/4}}{5,05 \cdot k_B T_S} \left(\frac{p_c}{k_B T_c \sigma_p l \Delta\omega}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\mu_r \mu_0 \rho_R}\right)^{1/4} N_{acc}^{1/2} \quad (2.2)$$

Zu den probenspezifischen Beiträgen zum SNR zählen das Probenvolumen V_S , deren Temperatur T_S sowie die Anzahl der Spins N_S . Ebenfalls ist hier das gyromagnetische Verhältnis γ des zu untersuchenden Kerns und dessen Quantenzahl I zu nennen. Dieses Probenvolumen ist \mathbf{B}_1 ausgesetzt, dessen Betrag mit der Stromstärke i korreliert. Es sind jedoch nur die Beiträge in transversaler Ebene $xy \left(\frac{\mathbf{B}_1}{i}\right)_{xy}$, das bedeutet rechtwinklig zu \mathbf{B}_0 , signifikant. Die Feldstärke des statischen Magnetfeldes wird über die Larmorfrequenz ω_0 berücksichtigt. Die hardware-spezifischen Beiträge werden über den Spulenumfang p_c , Länge l und deren Temperatur T_c einbezogen. Die Skintiefe des RF-Signals und der *Proximity-Effekt* werden durch den Faktor σ_p berücksichtigt. Letzterer beschreibt, dass sich der ohmsche Widerstand eines mit hochfrequentem Wechselstrom durchflossenen Leiters aufgrund der Induktion durch einen benachbarten Leiter verändert und somit der Strom nicht mehr homogen auf Leiterquerschnitt verteilt ist. Zusätzlich fließt in die Bestimmung des SNR die Bandbreite des Anregungspulses $\Delta\omega$ mit ein. Physikalische Eigenschaften des gewählten Materials für die Spule werden durch die magnetische Permeabilität μ_r , und dem temperaturabhängigen spezifischen Widerstandswert ρ_R einbezogen. Die Anzahl der akkumulierten Experimente N_{acc} wirkt sich ebenfalls entsprechend ihrer Quadratwurzel auf SNR, aber gleichzeitig auch linear auf die benötigte Messzeit aus. Die Boltzmann-Konstante k_B , die magnetische Feldkonstante μ_0 und das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum \hbar sind physikalische Konstanten.

2.1.5 Einfluss der Signalmittelung auf Qualität und Messzeit

Die Qualität einer NMR-Messung ist, wie gezeigt, durch viele Parameter bestimmt, die jedoch nicht alle unkompliziert adressiert werden können. Es lässt sich zunächst festhalten, dass SNR (Gleichung 2.2) proportional zum Spulendurchmesser ist. Zur Verdeutlichung: würden alle Randbedingungen der Messung konstant gehalten und die identische Probe mit Spulen zweier unterschiedlicher Durchmesser gemessen werden, so nimmt SNR bei Verdopplung des Spulendurchmessers um den Faktor $1/\sqrt{2}$ ab. Für das Ziel, große Probenvolumina mit großen Elektrodenflächen zu messen, ergeben sich daher neue Herausforderungen, wie die Qualität einer MRI-Messung optimiert werden kann. Der Ansatz ist, die Experimente auf eine zielorientierte Beantwortung der Fragestellung hin zu gestalten.

Wie sich die Verbesserung des SNR durch Vergrößerung der Anzahl von akkumulierten Scans N_{acc} äußert, kann Abbildung 2.4 entnommen werden. Es wurde dieselbe Probe ohne Umbau nacheinander gemessen. Das FOV betrug 18×18 mm, unterteilt in 90 Pixel und einer $ST = 18$ mm. 16 Echos mit $\tau_E = 3,2$ ms wurden separat akquiriert und durch Mittelung zu einem Bild prozessiert. Die Repetitionszeit wurde mit $T_R = 9,375$ s konstant gehalten.

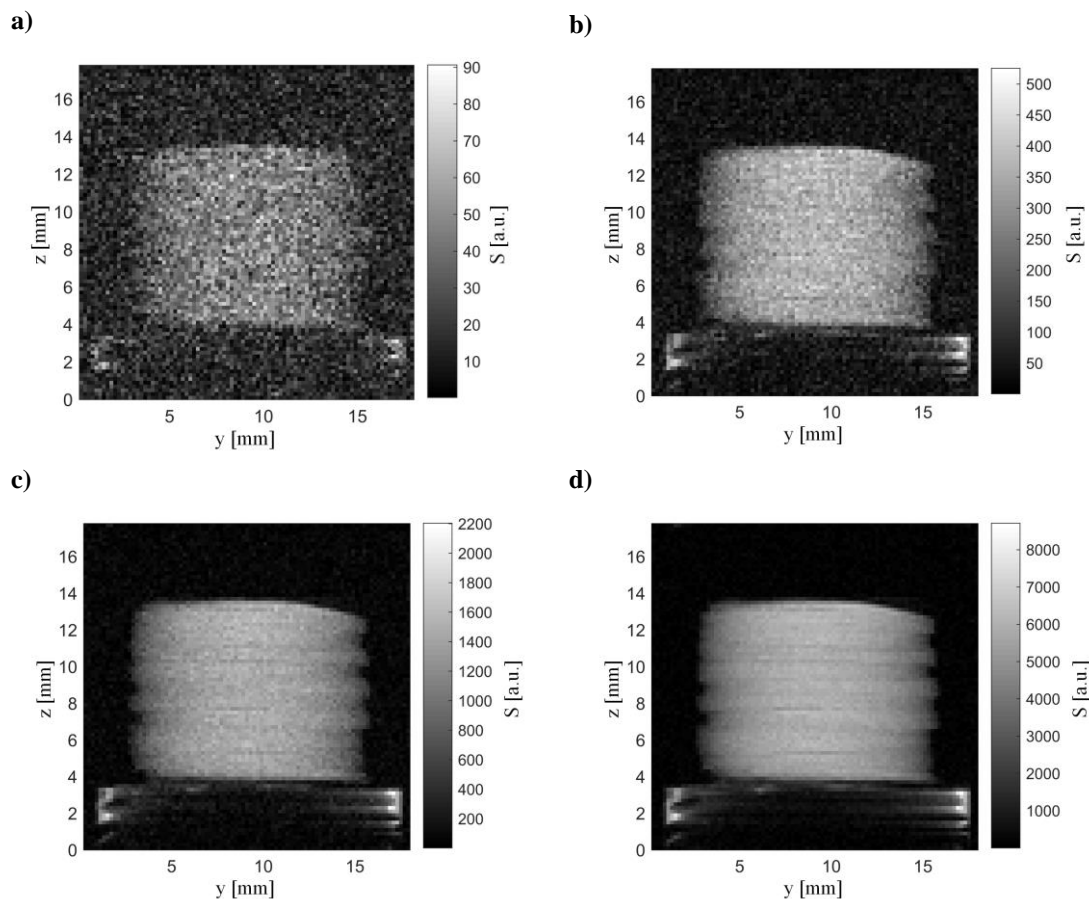


Abbildung 2.4: ^7Li -MRI an der experimentellen LIB in dem eigens entwickelten Zellgehäuse. Alle Messparameter wurden konstant gehalten, lediglich die Anzahl der akkumulierten Scans N_{acc} wurde erhöht, um den Einfluss auf die Steigerung des SNR zu verdeutlichen. N_{acc} und die Messzeit T_A (in Klammern) beträgt in **a)** 1 (0.23 h), **b)** 8 (1.87 h), **c)** 32 (7.5 h) und **d)** 128 (30 h).

Auf den ersten Blick sind bereits wesentliche Unterschiede für $N_{\text{acc}} > 1$ zu erkennen, da sich die Mittelung des Rauschens als statistisch verteilte Größe positiv auf SNR auswirkt und dadurch das Probenvolumen in den MR-Bildern deutlicher wird. Um die Abhängigkeit des SNR von N_{acc} zu quantifizieren, wird der Quotient aus gemittelter Signalintensität im Bereich des Probenvolumens zur gemittelten Signalintensität außerhalb davon bestimmt. In der Fachsprache werden dazu zwei „regions of interest“ (ROI) > 500 Voxel definiert: eines in der Probe, und eines im Bereich des Rauschens außerhalb der Probe. Entsprechend Gleichung 2.2 wird der Zusammenhang $\text{SNR} \propto N_{\text{acc}}^{1/2}$ erwartet, was sich bei Auftragung des SNR für die MRI-Messungen dieser Untersuchung mit verschiedenen N_{acc} bestätigt (Abbildung 2.5). Dem verbesserten SNR ist die linear ansteigende Messzeit gegenübergestellt, bei der mit Verdopplung der Anzahl der Scans auch die doppelte Messzeit einhergeht. Für eine optimale Einstellung der Messparameter ist die Gesamtheit der Einflussfaktoren auf das SNR, aber auch die Messzeit T_A zu berücksichtigen, wenn zeitveränderliche Prozesse zu charakterisiert sind.

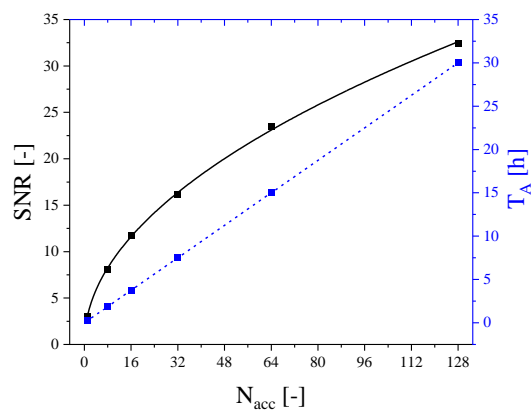


Abbildung 2.5: SNR als Funktion der Anzahl der akkumulierten Scans N_{acc} . Die Proportionalität $\text{SNR} \propto N_{\text{acc}}^{1/2}$ ist bei Modellierung mit der entsprechenden Wurzelfunktion zu erkennen (durchgezogene Linie). Gleichzeitig verlängert sich mit zunehmender Anzahl an Scans die Messzeit T_A linear (gestrichelte Linie).

2.2 Relaxation

Die Gesamtmagnetisierung $\mathbf{M}_0 = (M_x, M_y, M_z)$ eines Spinensembles ist in einem Magnetfeld im thermodynamischen Gleichgewichtszustand entlang \mathbf{B}_0 ausgerichtet und kann durch RF-pulse ausgelenkt werden. Dabei benötigt das Spinensemble eine gewisse Zeit, um den Gleichgewichtszustand nach Auslenkung wiederherzustellen. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet. Es wird zwischen der bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnten transversalen (in der xy -Ebene) und longitudinalen (in z -Richtung) Relaxation unterschieden. Die Zeitentwicklung von \mathbf{M}_0 wird mathematisch durch die *Bloch-Gleichungen* ausgedrückt [38, 39]. Die daraus abgeleitete Gleichung 2.3 beschreibt die longitudinale Relaxation, auch Spin-Gitter-Relaxation genannt, und gibt die zeitliche Änderung von \mathbf{M}_0 nach einer Auslenkung entlang z an. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen den Spins und der molekulardynamischen Umgebung (als Gitter bezeichnet) berücksichtigt. Die transversale Relaxation, auch als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet und spiegelt größtenteils die wechselseitige Interaktion der Spins wider, die durch den Verlust der Phasenkohärenz zu einer Dephasierung der Magnetisierungskomponenten in der xy -Ebene führt (Gleichung 2.4). Weitere Grundlagen zur Beschreibung der Relaxation sind unter anderem in [27, 29, 40-42] zu finden.

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.3)$$

$$\frac{M_{x,y}(t)}{M_0} = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.4)$$

In den Gleichungen sind zwei Zeitkonstanten definiert, die die Relaxation charakterisieren. T_1 beschreibt die für $M_z(t)$ erforderliche Zeit nach einer Sättigung, um betragsmäßig $\left(1 - \frac{1}{e}\right) = 63\%$ der Gesamtmagnetisierung \mathbf{M}_0 zu erreichen. Entsprechend gibt die T_2 -Relaxation die Zeit an, bei der die Signalamplitude in transversaler Richtung $M_{x,y}(t)$ auf 37% von \mathbf{M}_0 zerfallen ist. Oftmals werden die Zeitkonstanten auch in Form des Kehrwerts als Relaxationsraten $R_1 = 1/T_1$ und $R_2 = 1/T_2$ ausgedrückt. Zur Bestimmung der stoffspezifischen T_1 -Relaxationszeit werden die Inversion-Recovery oder die Saturation-Recovery-Pulssequenzen verwendet. Die T_2 -Relaxationszeit wird oft mittels der Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) Pulssequenz gemessen.

Für die Analyse von MR-Bildern ist der Bildkontrast von großer Bedeutung. Er hängt unter anderem von der Spindichte $\rho(x,y,z)$, aber auch von der T_1 - und T_2 -Relaxationszeit ab. Die Signalintensität in einem Messvolumenelement ist neben den Relaxationsgegebenheiten hauptsächlich abhängig von $\rho(x,y,z)$, wobei eine Verringerung der räumlichen Auflösung entsprechend die Anzahl an Spins N_s und damit das SNR nach Gleichung 2.2 erhöht. Um die Abhängigkeiten des Kontrastes von der Relaxationswichtung zu adressieren, werden die Repetitionszeit T_R und die Echozeit τ_E für eine T_1 - oder T_2 -Wichtung entsprechend gewählt. Auf die detaillierten Zusammenhänge und die quantenmechanischen Grundgleichungen wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Diese sind unter anderem in [29, 43, 44] zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit stehen die Quadrupol- und die Hyperfein-Wechselwirkung im Vordergrund. Erstere beschreibt die Interaktion des Quadrupolmoments mit den elektrischen Feldgradienten am Ort des Kernspins. Aufgrund der Tatsache, dass unter anderem beim ${}^7\text{Li}$ -Kern mit der Spinquantenzahl $I = 3/2$ die Kernladungen nicht mehr symmetrisch verteilt sind, besitzt dieser Kern ein Quadrupolmoment mit $Q({}^7\text{Li}) = -4,01 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$, das die Relaxationsraten beeinflusst [45]. Die Hyperfein-Wechselwirkung tritt auf, wenn ungepaarte Elektronen in der Nachbarschaft des beobachteten Kernspins vorhanden sind, z. B. bei (super-)paramagnetischen Substanzen. In dem Fall koppeln die ungepaarten Elektronenspins mit den Kernspins und verkürzen die T_1 - oder T_2 -Relaxationszeiten.

2.3 Diffusionsmessung mit gepulsten Feldgradienten

Für den Begriff *Diffusion* gibt es verschiedene Auffassungen, welcher physikalische Prozess im Detail gemeint ist, weshalb an dieser Stelle herausgearbeitet werden soll, was im Rahmen dieser Arbeit darunter verstanden wird. Zunächst ist festzuhalten, dass die Diffusionsbewegung in der Flüssig- und nicht in der Gasphase betrachtet wird. Ebenso ist die Diffusion in Festkörpern, auch als „hopping“ bezeichnet, nicht Gegenstand dieser Arbeit. Des Weiteren wird in der NMR die statistische Bewegung von Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie Diffusion genannt und oft als Selbstdiffusion bezeichnet. Das betrachtete Teilchen kann sich hierbei in chemisch unterschiedlichen Umgebungen befinden. Die Diffusion, wie sie hier gemessen und analysiert wird, ist als *Brown'sche Molekularbewegung* zu verstehen und ist in homogenen Flüssigkeiten in alle Raumrichtungen stochastisch verteilt. Dabei beschreibt der Diffusionskoeffizient D die mittlere quadratische Verschiebung des Ortes innerhalb eines Zeitraums [46]. Diese Betrachtungen setzen voraus, dass keine zusätzlichen, externen treibenden Kräfte vorherrschen, wie beispielweise bei der *Fick'schen Diffusion*. Dort wird die Teilchenbewegung aufgrund eines Konzentrationsgradienten betrachtet [47]. Wird die reine Bewegung eines sphärischen Teilchens in einer Flüssigkeit betrachtet, so kann D über die *Einstein-Smoluchowski-Gleichung* der Form (Gleichung 2.5) beschrieben werden.

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2.5)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, und ζ die Interaktion des diffundierenden Teilchens mit seiner Umgebung. Im weiteren Sinne besteht diese Interaktion aus dem Verhältnis der Geschwindigkeit der Teilchenbewegung zur entgegengebrachten Kraft durch die Flüssigkeit. Wird die Interaktion unter Annahme niedriger Reynolds-Zahlen und sphärischer Partikel durch die *Stokes-Reibung* ausgedrückt, ergibt sich die *Stokes-Einstein-Beziehung* (Gleichung 2.6) [46, 48-51].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \quad (2.6)$$

Darin beschreibt η die dynamische Viskosität der Flüssigkeit und r den Radius des sphärischen Partikels. Die *Stokes-Einstein-Beziehung* stellt damit die Verbindung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und einem Äquivalenzdurchmesser des Teilchens oder Moleküls her, mithilfe derer auch Aussagen über dynamische Prozesse oder Bindungskräfte getätigt werden können. Weiterführende Einblicke in die Thematik der Diffusion können [52-54] entnommen werden.

Mit der „pulsed field gradient“-NMR (PFG-NMR) lassen sich Diffusionskoeffizienten messen, die die stochastische Bewegung der Teilchen widerspiegeln. Das Messprinzip verknüpft den Zusammenhang von Magnetfeld und Präzessionsfrequenz der Magnetisierung mit der Diffusionsbewegung entlang der Grundgleichung der NMR (Gleichung 2.1). Bei der PFG-NMR wird mittels gepulstem Feldgradienten g ein ortsabhängiges Magnetfeld zusätzlich zum statischen B_0 -Feld erzeugt, was zu ortsabhängigen Resonanzfrequenzen führt. Dieser Vorgang wird auch als Kodierung bezeichnet. Oftmals wird bei Diffusionsmessungen der Feldgradient entlang des B_0 -Felds, d. h. in z -Richtung gelegt. In dem Fall hängt die Frequenzänderung linear vom Ort z ab. Nach dem Anregungspuls wird der Feldgradient geschaltet, wodurch die Dephasierung der Magnetisierung in der transversalen Ebene mit dem entsprechenden Phasenunterschied ortsabhängig wird. Findet keine Diffusion statt und wird im Spinecho mit dem identischen Feldgradienten nach dem letzten 90° -Puls einer Pulssequenz dekodiert, so überlagern sich die Signalamplituden zur maximalen Spinechoamplitude, die äquivalent zur Amplitude ohne Feldgradienten ist. Sobald Diffusion vorhanden ist, verteilen sich die kodierten Kernspins im Raum, so dass die Dekodierung unvollständig bleibt.

Je stärker der Feldgradient g ist, desto stärker fällt der Phasenunterschied ins Gewicht, wodurch die resultierende Signalamplitude nach der Dekodierung abnimmt. Ist die Diffusionsbewegung von Teilchen oder Molekülen schnell, wird eine starke Signalabnahme erzeugt *et vice versa* [27, 49]. Der Zusammenhang zwischen der ortsabhängigen Resonanzfrequenz und der Dephasierung mit unterschiedlicher Phase ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Darin beschreibt δ die Gradientenpulsdauer, Δ die Diffusionszeit, d. h. die Zeit zwischen Kodierung und Dekodierung. τ_1 und τ_2 sind die Zeitspannen zwischen den jeweiligen 90° -Pulsen.

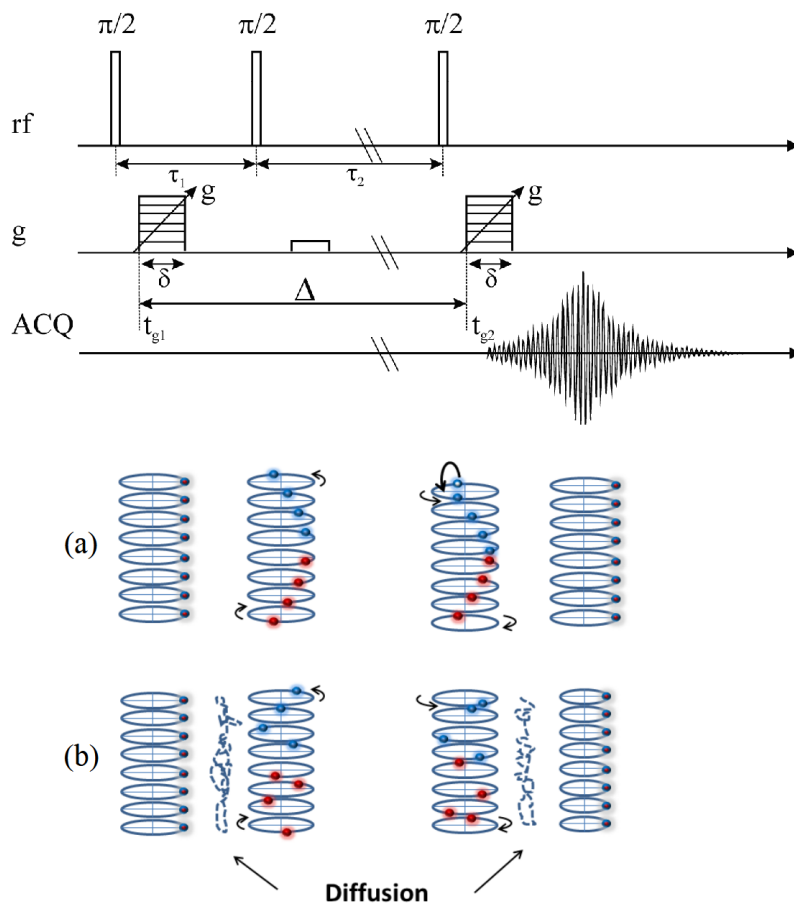


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Prinzips zur Messung von Diffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR mit stimuliertem Echo. Nach Auslenkung der Magnetisierung in die transversale Ebene befinden sich alle Magnetisierungskomponenten in derselben Richtung. Durch die Kodierung der Kernspins mittels Feldgradient g wird die Resonanzfrequenz ortsabhängig. Es werden demnach Phasenunterschiede zwischen den Magnetisierungselementen erzeugt. **a)** Findet keine Diffusion während der Diffusionszeit Δ statt, so werden die Magnetisierungsphasen durch den letzten 90° -Puls refokussiert. Dadurch ist nach Dekodierung mit identischem Feldgradienten g kein Signalverlust zu erkennen. **b)** Sobald Diffusion stattfindet, verteilen sich die Magnetisierungsphasen im Raum, wodurch sie nach Dekodierung nicht mehr mit der ortsabhängigen Resonanzfrequenz übereinstimmen und das gemessene Signal abnimmt. In der Darstellung ist dieser Zusammenhang durch den kleineren Kreisdurchmesser verdeutlicht (mit Änderungen entnommen aus [55] und [56]).

In dieser Arbeit wurde eine Pulssequenz mit gepulsten Feldgradienten und stimuliertem Echo (PFG-STE) für alle Diffusionsmessungen mit ^1H -Resonanzfrequenzen von 200,065 MHz und 400,13 MHz und für ^7Li 77,75 MHz und 155,51 MHz verwendet (Abbildung 2.6). Dabei folgt nach dem Anregungspuls und der Kodierung ein weiterer 90° -Puls, der die Magnetisierung in die longitudinale Richtung bringt und sie damit von der transversalen Relaxation entkoppelt. Nach der Diffusionszeit Δ folgt erneut ein 90° -Puls, der das stimulierte Echo erzeugt. Hintergrund ist die Tatsache, dass dadurch bei stoffspezifischen, kurzen T_2 -Relaxationszeiten hinreichend lange Diffusionszeiten realisiert werden können, da zumeist $T_1 > T_2$ gilt.

Nachdem mittels PFG-NMR die Signalabnahme in Abhängigkeit von g gemessen wurde, ist es erforderlich die Messdaten zu modellieren, um die Zielgröße des Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Für die Charakterisierung von Flüssigkeiten im Sinne eines Monostoffgemischs fanden Stejskal und Tanner den folgenden Zusammenhang [57]:

$$\frac{S(g)}{S(g=0)} = \exp\left(-(\gamma g \delta)^2 \cdot D \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (2.7)$$

Die abnehmende Signalamplitude $S(g)$ wird dabei als Funktion von der Stärke des Feldgradienten g ausgedrückt (Gleichung 2.7). Zum einen fließen in das Modell die experimentspezifischen Parameter der Diffusionszeit Δ , die Gradientenpulsdauer δ und die Gradientenstärke g ein. Zum anderen beschreiben das gyromagnetische Verhältnis γ und der Diffusionskoeffizient D die stoff- bzw. isotopenspezifischen Parameter. Der Vollständigkeit halber ist festzuhalten, dass dieses Modell die Diffusionskoeffizienten für komplexe Mehrstoffgemische nur eingeschränkt beschreibt [49].

2.4 Effektive Diffusion und Bestimmung der Tortuosität mittels NMR

Für eine Charakterisierung der Diffusion in elektrochemischen Systemen ist neben der ungehinderten Diffusion in reinen Lösungen auch die effektive Diffusion im Elektrolytvolumen von großem Interesse. Mit effektiver Diffusion wird in der NMR-Terminologie die Diffusion bezeichnet, die aufgrund einer geometrischen Hinderung in einem porösen Material eingeschränkt wird. Wesentliche Parameter zur Beschreibung sind die Porosität ε und die Tortuosität τ . Im Fall der Charakterisierung einer LIB bedeutet die geometrische Hinderung, dass die Diffusion der Ionen und Lösemittelmoleküle durch den zwischen den Elektroden befindlichen Separator, oft in Form von Glasfasern oder dünn-schichtigen Kunststoffen, beeinflusst wird. Im Folgenden wird ein sehr vereinfachtes Modell zur Beschreibung der effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} zusammengefasst. D_{eff} ist das Produkt des Diffusionskoeffizienten in reiner Lösung D und des Quotienten von Porosität und Tortuosität. Um die experimentell schwer zugänglichen Materialparameter abschätzen zu können, hat sich die *Bruggeman-Beziehung* etabliert, mit Hilfe derer die Tortuosität über $\tau = \varepsilon^{-\alpha_B}$ abgeschätzt wird [58-61]. Dabei wird α_B als *Bruggeman-Exponent* bezeichnet (Gleichung 2.8). Damit ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten der Zusammenhang:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D \approx \varepsilon^{1+\alpha_B} \cdot D \quad (2.8)$$

Die NMR bietet die Möglichkeit, D und D_{eff} zu messen, woraus sich $\frac{\varepsilon}{\tau}$ bestimmen lässt. Darüber hinaus kann mittels PFG-NMR durch Variation der Diffusionszeit Δ eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten $D(\Delta)$ hin zu großen Δ beobachtet werden, sofern geometrische Hinderung vorliegt. Mit Hilfe der Padé-Approximation wird die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Diffusionszeit mittels Tortuosität τ modelliert (Gleichung 2.9). $f = \frac{4}{9\sqrt{\pi}}\sqrt{D}\left(\frac{S}{V}\right)$ beschreibt Verhältnis der inneren Oberfläche im Porenraum und zu dessen Volumen, in dem die Diffusion – charakterisiert durch D – stattfindet und θ besitzt die Dimension der Zeit [62].

$$\frac{D(\Delta)}{D} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{f\sqrt{\Delta} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{\Delta}{\theta}}{\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) + f\sqrt{\Delta} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{\Delta}{\theta}} \quad (2.9)$$

3 Lithium-Ionen-Batterien

Mit dem Begriff *Batterie* ist eine galvanische Zelle gemeint, die in der Lage ist, chemische in elektrische Energie umzuwandeln. Im Vergleich zu herkömmlichen Energieumwandlungssystemen erzielen Batterien hohe Wirkungsgrade, da die Umwandlung direkt gelingt, und nicht indirekt wie es bei Verbrennungsmaschinen in Verbindung mit elektrischen Generatoren der Fall ist, die dem Carnot-Wirkungsgrad unterliegen. Die Klassifizierung elektrochemischer Systeme beschreibt, unabhängig von den verwendeten chemischen Elementen, die Reversibilität der Energieumwandlung sowie den Umgang mit den Reaktanten [1, 63]:

1.) Primärzellen

Als Primärzellen werden Systeme bezeichnet, deren Energieumwandlung nicht reversibel ist. Ihr limitierter Vorrat an Reaktanten ist nach Abgabe der elektrischen Energie verbraucht. Diese Systeme können ein einziges Mal entladen werden. Umgangssprachlich wird diese Klasse *Batterien* genannt.

2.) Sekundärzellen

Bei Sekundärzellen sind die Reaktanten ebenfalls limitiert und im System integriert. Jedoch ist die elektrochemische Reaktion reversibel. Daher wird in dem Kontext auch von Entladung und Ladung gesprochen, da eine definierte Menge elektrischer Energie dem System entnommen und zugeführt werden kann. Die Elemente dieser Klasse werden im Allgemeinen als *Akkumulatoren* bezeichnet.

3.) Tertiärzellen

Elektrochemische Systeme, die als Tertiärzellen bezeichnet werden, heben sich durch ein entscheidendes Merkmal hervor: die Reaktanden sind prinzipiell nicht begrenzt, da sie kontinuierlich von außen dem System zugeführt werden. Der bekannteste Vertreter ist die Brennstoffzelle.

Eine LIB besitzt gegenüber anderen elektrochemischen Systemen entscheidende Vorteile, die im Wesentlichen auf zwei physikalischen Eigenschaften beruhen. Zum einen weist Lithium mit $E^0 = -3,045 \text{ V}$ unter allen Elementen das niedrigste Redox-Potential. Zum anderen besitzt es eine geringe molare Masse, d. h. es ist das leichteste Metall. Daraus ergeben sich höhere, theoretische Energiedichten im Vergleich mit anderen Systemen [2, 4]. Die Monovalenz des Li^+ -Ions begünstigt darüber hinaus die Diffusionseigenschaften für den Ladungstransport, woraus hohe Leistungsdichten resultieren [3]. Die Leistungs- und Energiedichten verschiedener Systeme werden im Ragone-Diagramm gegenübergestellt (Abbildung 1.1).

In der Literatur gibt es keine einheitliche Verwendung der Begrifflichkeiten *Zelle*, *Batterie* und *Akkumulator* vor allem im Bereich der Primär- und Sekundärzellen. In der vorliegenden Arbeit wird das betrachtete elektrochemische System gleichbedeutend als LIB oder Lithium-Ionen-Zelle bezeichnet, wobei beide Male eine Sekundärzelle gemeint ist. Darüber hinaus werden im Rahmen dieser Arbeit nur Systeme mit flüssigem Elektrolyten betrachtet. Für weiterführende Grundlagen elektrochemischer Systeme, insbesondere mit Bezug auf LIBs wird auf [1, 2, 4, 5, 63] verwiesen. Darin sind auch die Herstellung von LIBs, die verschiedenen Zellformate und Alterungsmechanismen beschrieben.

3.1 Aufbau und Funktionsweise

Eine LIB (Abbildung 3.1) besteht prinzipiell aus zwei Elektroden, die Anode und Kathode genannt werden und durch einen Separator mechanisch und elektrisch voneinander getrennt sind. Im vorhandenen Porenraum befindet sich ein flüssiger Elektrolyt, der meist aus organischen Lösemitteln und aus einem dissoziierten Lithium-Leitsalz für die ionische Leitfähigkeit besteht. Über die Stromableiter, die für die Anode aus Kupfer und für die Kathode aus Aluminium bestehen, ist der elektrische Stromkreis mit dem Elektrodenmaterial verbunden. Aufgrund des geringen Gewichts, bei hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, wäre Aluminium für beide Elektroden hinsichtlich hoher gravimetrischer Energiedichte von Interesse. Allerdings bilden sich aufgrund der niedrigen Potentiale auf der Anodenseite unerwünschte Lithium-Aluminium-Legierungen [1]. Das poröse Elektrodenmaterial wird als Aktivmaterial bezeichnet. Lithium-Ionen werden in diesen Materialien in das Kristallgitter eingebaut, wobei dieser Prozess als Interkalation bezeichnet wird. Er beschreibt die reversible Aufnahme bzw. Abgabe von Li^+ , je nachdem welche Richtung der äußere Strom einnimmt (Abbildung 3.1).

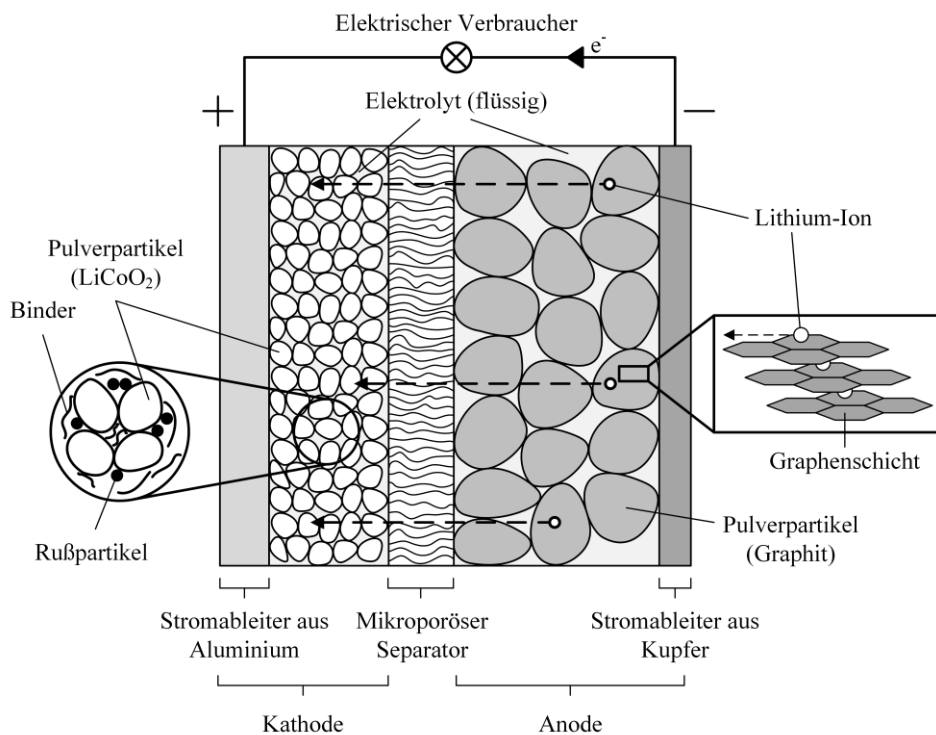
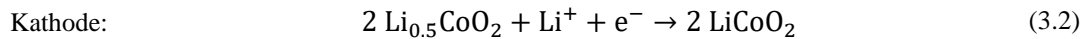
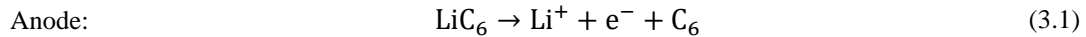


Abbildung 3.1: Aufbau einer LIB mit Flüssigelektrolyt und Graphit und Lithium-Cobalt-Oxid als Aktivmaterialien der Anode bzw. Kathode. Der Ionentransport und die Bewegungsrichtung der Elektronen sind ebenso wie die Nomenklatur auf die Entladung bezogen (mit Änderungen entnommen aus [1]).

Als Elektrodenmaterial für die Anode wird häufig Graphit verwendet, da es wie metallisches Lithium ein niedriges Redox-Potential besitzt, der Interkalationsprozess nahezu verlustfrei ist und unter Normalbedingungen kein Lithium-Plating auftritt [64]. Diese metallischen Abscheidungen von Lithium an der Graphitoberfläche bilden meist einen dornartigen Aufbau aus, der als Dendrit bezeichnet wird. Lithiummetall wurde als Anodenmaterial weitestgehend von Graphit abgelöst, da sich dort bei Ladung Dendriten bilden. Die Kathode besteht in aller Regel aus Lithium-Metall-Oxid Verbindungen, wobei die verwendeten Metalle – meist Übergangsmetalle – ebenfalls über den Interkalationsprozess Mischkristallstrukturen ausbilden.

Bei vollständiger Entladung einer Graphit / Lithiumkobaltoxid LiCoO_2 (engl. lithium cobalt oxide, LCO) Zelle finden folgende chemische Reaktionen der Oxidation der Anode (Gleichung 3.1) und der Reduktion der Kathode (Gleichung 3.2) statt [1]:



Während des Ladevorgangs finden diese Reaktionen entsprechend umgekehrt statt. Die Reversibilität dieser Reaktionen stellt den Hauptgrund für die „Haltbarkeit“ einer Zelle dar. Technisch wird sie als Zyklenfestigkeit bezeichnet, wobei ein Zyklus den Transfer von 100 % der Nennkapazität bezeichnet. Aufgrund der Volumenveränderung durch die Interkalation und den damit verbundenen Verlust des Kontakts zu Stromableiter oder anderen Aktivmaterialpartikeln, kann die Kapazität sinken [65].

3.2 Eigenschaften der Hauptkomponenten einer LIB

Die wesentlichen Bestandteile einer LIB sollen im Folgenden näher betrachtet werden, wobei deren unterschiedlichen, chemischen Eigenschaften aber auch die unterschiedlichen Anwendungsbereiche im Fokus stehen. Es werden die Aspekte herausgearbeitet, die für die vorliegende Arbeit notwendig sind und zum Verständnis beitragen. Die Erläuterungen beschränken sich dabei auf Systeme mit flüssigem Elektrolyten. Keinesfalls bieten die Ausführungen einen umfangreichen und applikationsorientierten Umfang, wofür auf [1-5, 66] verwiesen wird.

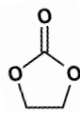
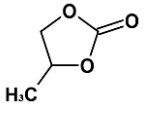
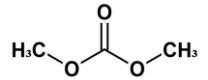
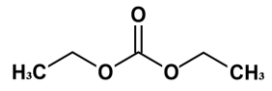
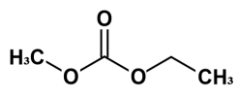
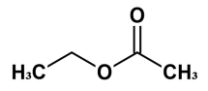
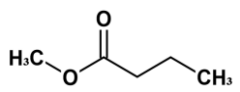
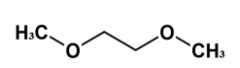
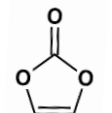
3.2.1 Elektrolyt

Der Entwicklung neuer Elektrolyte kommt ebenso wie der Erforschung neuer Elektrodenmaterialien große Bedeutung zu, da sie hauptverantwortlich für den Ladungstransfer zwischen Anode und Kathode sind. Ein Elektrolyt setzt sich aus einem Lösemittel, dem darin dissoziierten Leitsalz und Additiven zusammen. Aus der Funktion heraus ergeben sich die elementaren Eigenschaften, auf die bei der Wahl eines geeigneten Elektrolyts für eine bestimmte Anwendung oder deren Funktionalisierung durch Additive geachtet werden muss [1, 4, 5, 67]:

- hohes Lösevermögen durch hohe Permittivität
- niedrige Viskosität zur Begünstigung der Transportbewegung
- inert gegenüber Elektroden und Stromableitern für einen großen Spannungsbereich
- niedriger Schmelzpunkt und hoher Siedepunkt
- geringe Toxizität bei Handhabung und Entsorgung

Mit der Zeit haben sich einige Materialien aufgrund ausgewogener Eigenschaften hinsichtlich Interkalationsvermögen und Langlebigkeit bei LIBs als besonders geeignet erwiesen (Kapitel 3.2.3). Durch die damit präsenten Redoxreaktionen auf Seiten der Anode und Kathode haben sich Ester, Ether und Carbonate aufgrund ihrer aprotischen und hochpolaren Eigenschaften als Lösemittel bewährt. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick typischer Lösemittel für LIBs und einiger der physikalischer und chemischer Eigenschaften.

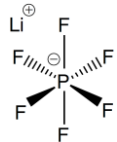
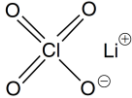
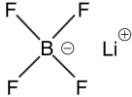
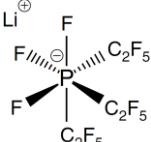
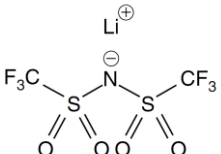
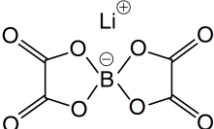
Tabelle 3.1: Eigenschaften typischer Lösemittel für die Anwendung in LIBs
(mit Änderungen entnommen aus [1])

| Bezeichnung | Strukturformel | Schmelzpunkt [°C] | Viskosität (25°C) [mPa s] | Relative Permittivität (25 °C) |
|------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Ethylencarbonat (EC) |  | 36 | 1,9 (40°C) | 90 (40°C) |
| Propylencarbonat (PC) |  | -48 | 2,53 | 65 |
| Dimethylcarbonat (DMC) |  | 2 – 4 | 0,59 | 3,1 |
| Diethylcarbonat (DEC) |  | -43 | 0,75 | 2,8 |
| Ethylmethylcarbonat (EMC) |  | -55 | 0,65 | 3,0 |
| Ethylacetat (EA) |  | -83 | 0,45 | 6,0 |
| Methylbutyrat (MB) |  | -84 | 0,60 | 5,6 |
| 1,2-Dimethoxyethan (DME) |  | -58 | 0,46 | 7,2 |
| Vinylencarbonat (VC) |  | -108 | 0,46 | 7,4 |

Die organischen Carbonate, Ether und Ester (Tabelle 3.1) stellen im Hinblick auf die Einsatzhäufigkeit den derzeitigen Stand der Technik dar. Ihre Mischungsverhältnisse werden an das verwendete Elektrodenmaterial und die benötigten Lade- und Entladeströme angepasst. PC, EA und MB werden oft bei der Elektrolytformulierung hinzugegeben, da sie die Tieftemperatureigenschaften verbessern, indem sie das Kristallisationsverhalten von EC hin zu niedrigeren Temperaturen verschieben [1, 68]. EA und Methylacetat (MA) haben zudem einen positiven Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit und Viskosität, behindern allerdings nachweislich die Ausbildung einer langzeitstabilen „solid electrolyte interface“ (SEI) [69, 70]. Diese sehr dünne Schicht bildet sich auf den Anodenoberflächen während der ersten Zyklen aus, die als Formierung bezeichnet wird. Die SEI ist lediglich für Li^+ permeabel und schützt damit die Elektroden vor Beschädigung durch kontinuierliche Kontaktreaktionen zwischen Elektrode und Elektrolyt. EC und VC sind nahezu in jeder kommerziellen Zelle vertreten, da sie für die Bildung einer stabilen SEI bekannt sind. Mit voranschreitender Entwicklung der Kathodenmaterialien hin zu Spannungen von 5 V gegen die Referenz Li / Li^+ rückt die Bildung einer Schutzschicht auf der Kathode weiter in den Vordergrund, um die elektrochemische Stabilität bei hohen Potentialen gegenüber dem Elektrolyt zu erhöhen [1].

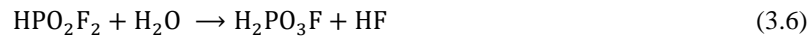
Das organische Lösemittel wird durch das zugesetzte und dissoziiert vorliegende Leitsalz zum funktionalen Elektrolyten. Dabei muss es zusätzlich wichtige Funktionen erfüllen, damit eine LIB nicht nur langzeitstabil ihre Funktion aufrechterhält, sondern auch einen effizienten Li^+ -Transport zeigt. Daraus ergeben sich die Hauptanforderungen an die Leitsalze: Kompatibilität gegenüber den Passivmaterialien wie Stromableiter und Separator sowie eine hohe ionische Leitfähigkeit. Eine Reihe von chemischen Verbindungen kommen in Betracht, jedoch reduziert sich die Auswahl aus Stabilitäts- oder Verarbeitungsgründen bzw. den Herstellungskosten auf ein paar wenige (Tabelle 3.2) [1, 4, 5]. Dabei ist in Tabelle 3.2 unter dem Kriterium *Stabilität* das unter gewissen Bedingungen ausgehende Explosionsrisiko, die thermische Stabilität und die Tendenz zur Hydrolyse vor dem Hintergrund einer besseren Vergleichbarkeit zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Typische Leitsalze von LIBs mit Vergleich wichtiger Eigenschaften
(mit Änderungen entnommen aus [1, 4])

| Bezeichnung | Strukturformel | Leitfähigkeit | Stabilität | Preis |
|--|---|---------------|------------|-------|
| Lithiumhexafluorphosphat (LiPF_6) |  | + | 0 | + |
| Lithiumperchlorat (LiClO_4) |  | 0 | - | 0 |
| Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4) |  | - | 0 | 0 |
| Lithiumfluoralkylphosphat (LiFAP) |  | 0 | + | - |
| Lithium-bis(trifluormethyl- sulfonyl)imid (LiTFSI) |  | + | 0 | - |
| Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB) |  | 0 | + | 0 |

Die Verwendung eines bestimmten Leitsalzes ist stets an die Wahl des verwendeten Aktivmaterials für die Elektroden gekoppelt. Je nach Aktivmaterial werden verschiedene anwendungsspezifische Stromraten angestrebt, die mit der Leitfähigkeit des Elektrolyts nicht kompatibel sind. Andere weisen aufgrund der teilweise mehrstufigen Herstellungsverfahren enorme Produktionskosten auf und scheiden dabei durch die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung während der LIB Herstellung aus. LiPF_6 gilt aufgrund der hohen Leitfähigkeit, dem günstigen Preis sowie der weitestgehend elektrochemischen Stabilität gegenüber allen Zellkomponenten als das meist verwendete Leitsalz.

Dennoch ist es für Temperaturen $> 70\text{ °C}$ thermisch instabil und neigt sehr leicht zur Hydrolyse. So findet bereits bei Raumtemperatur sehr langsam eine Gleichgewichtsbildung von Phosphorpentafluorid (PF_5) statt, das in einer Reihe von Anschlussreaktionen Fluorwasserstoff bildet (Gleichungen 3.3 bis 3.7) [1]:



Durch die hohen Ansprüche an die Produktreinheit der Lösemittel im Hinblick auf den Wassergehalt kann die Neigung zur Bildung von Fluorwasserstoff während der Produktion weitestgehend kontrolliert werden. Dennoch besteht im Umgang mit LiPF_6 -basierten Elektrolyten und darüber hinaus mit stark zur Hydrolyse neigenden Leitsalzen strengste Vorsicht, worin die Handhabung unter Schutzatmosphäre mit Inertgas begründet ist. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektrolytlösungen bestanden aus den organischen Lösemitteln der Gruppe der Carbonate und LiPF_6 als Leitsalz.

3.2.2 Separator

Die Hauptaufgabe des Separators ist die Unterbindung des physikalischen Kontakts der Elektroden, um einen gefährlichen Kurzschluss zu vermeiden. Gleichzeitig muss der Separator gegenüber dem Elektrolyten chemisch stabil sein und den Ionentransport sicherstellen, was eine Benetzbarkeit mit dem flüssigen Elektrolyten voraussetzt. Zusätzliche Eigenschaften sind die geringe Dicke und Masse, die in den Produktanforderungen der Reduzierung der Passivmaterialmassen begründet liegen und eine hohe Zugfestigkeit, um den mechanischen Anforderungen während des Wickelprozesses der Zellfertigung gerecht zu werden. Darüber hinaus bestimmen Porosität und die Porengrößenverteilung den Ionentransport. Bei der Wahl des Separators müssen ebenfalls Vorzüge und Nachteile gegeneinander abgewogen werden. Oft wird eine niedrigere Porosität in Kauf genommen, um beispielsweise hohe Sicherheitsansprüche in Form einer hohen thermischen Stabilität zu erfüllen. Eine prinzipielle Unterscheidung der Separatoren wird anhand der Herstellungsverfahren in Trocken- und Nassmembranen getroffen. Shutdown-Separatoren bestehen zumeist aus mehreren Trockenmembranen. Der Aufbau von Shutdown-Separatoren hat zum Ziel, dass bei einem thermischen Durchgehen der Zelle (engl. thermal runaway) die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Materialien dazu führen, dass zunächst nur eine Lage schmilzt und damit ein weiterer Ionentransport unterbunden wird. Gängige Separator Typen in kommerziellen LIBs sind zwischen 15 und 40 μm dick und stammen zu einem Großteil von Celgard[®]. Der Shutdown-Separator mit keramischen Partikeln auf einem Polymerfilm wird unter dem Produktnamen Separion[®] gehandelt. Weitere Informationen zu den Eigenschaften, den Herstellungsverfahren und der anwendungsbezogenen Verwendung von Separatoren sind in [1, 2, 4, 5, 71] zu finden. Whatman[®] Separatoren eignen sich aufgrund der Tatsache, dass sie ohne Mehraufwand in kleinen Stückzahlen erworben und mittels handelsüblichen Werkzeugen auf die gewünschten Abmessungen beispielsweise einer Experimentalzelle gebracht werden können [14, 72].

3.2.3 Elektroden

Im Wesentlichen beschränkt sich die Auswahl der Anodenmaterialien bei kommerziellen LIBs auf Graphit, wobei in neuartigen Anwendungen mit höheren Anforderungen an Leistungs- und Energiedichte amorphe Kohlenstoffe eingesetzt werden, die je nach Herstellungsverfahren als *hard* bzw. *soft carbons* bezeichnet werden [1]. Darüber hinaus finden sich im Niedrigpotentialbereich < 1 V Kompositmaterialien aus Graphit und Zinn bzw. Silizium, die sich jedoch in Bezug auf die Anwendbarkeit zum derzeitigen Zeitpunkt noch im Experimentalstatus befinden. Das Lithiumtitanoxid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) besitzt einen Potentialbereich um $U = 1,5$ V und kommt eher selten oder in Spezialanwendungen zum Einsatz, da sich damit nur geringe Spannungsbereiche abbilden lassen und es verglichen mit Graphit recht teuer in der Herstellung ist [1, 4].

Als Kathodenmaterialien werden in der Regel Lithiummetalloxid Verbindungen genutzt, bei denen die Li^+ -Interkalation in eine Kristallstruktur reversibel und mit geringem Energieaufwand gelingt. Dabei wird bei den hauptsächlich verwendeten Materialien zwischen drei Kristallstrukturen differenziert: **1) Schichtstruktur**, **2) Spinell-Struktur** und **3) Olivin-Struktur**. Die Materialien werden oft anhand von allgemeinen Kriterien wie beispielsweise Sicherheit, Energiedichte, Kosten, Lebensdauer und Robustheit unterschieden (Abbildung 3.2). Mit Robustheit wird dabei die Breite des Anwendungsspektrums mit unterschiedlich hohen Lade- und Entladeströmen sowie ein großer Einsatztemperaturbereich bezeichnet.

Lithiummetalloxide LiMO_2 mit $\text{M} \cong \text{Co}, \text{Ni}$ und/oder Mn sind schichtartig aufgebaut und sind dadurch dem Graphit ähnlich. Li^+ -Ionen sind dabei zweidimensional, d. h. parallel zu der Schichtstruktur beweglich. LCO stellt im Rahmen der ersten, kommerziellen LIB aus dem Jahr 1991 (Sony®) den ältesten Vertreter dieser Materialgruppe dar [1]. Im späteren Verlauf wurden binäre und ternäre Systeme aus mehreren Metallen entwickelt, wobei das $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (engl. lithium nickel cobalt manganese oxide, NMC bzw. selten auch NCM) und das $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$ (engl. lithium nickel cobalt aluminum oxide, NCA) ein breites Einsatzspektrum bei kommerziellen LIBs besitzen [1, 4]. Die Mischungsverhältnisse variieren dabei je nach Hersteller. Aufgrund der Tatsache, dass die Elektroden aus mehreren Übergangsmetallen bzw. Aluminium bestehen und im weitesten Sinn ein Metallgemisch sind, werden sie auch *Elektrodenblends* oder engl. „blended electrodes“ genannt. LCO bietet den Vorteil hoher Energiedichten bei moderat erhöhten Herstellungskosten, jedoch zeigen sie keine lange Lebensdauer bzw. Zyklenfestigkeit. Um diese Aspekte im Sinne eines breiten Anwendungsspektrums zu verbessern und zusätzlich die Sicherheit zu erhöhen, entstanden die ternären Systeme NCA und NMC, wobei sich letzteres zusätzlich durch geringere Kosten auszeichnet und gerade im Automobilbereich häufig eingesetzt wird [1, 4, 73, 74]. Die Spinell-Kristallstruktur bei Lithiummetalloxiden LiM_2O_4 mit $\text{M} \cong \text{Mn}$ oder Ni bietet Li^+ -Ionen einen dreidimensionalen Zugang ins Kristallgitter. Das bekannteste Metalloxid für LIBs dieser Gruppe ist das Lithiummanganoxid LiMn_2O_4 (LMO), das sich zwar mit hohen Stromstärken entladen lässt, jedoch über eine geringe Zyklenfestigkeit verfügt und mit Elektrolytreaktionsprodukten zu Wasser reagiert, das wiederum den Elektrolyt weiter zersetzt [1].

Bei Lithiummetallphosphaten LiMPO_4 mit $\text{M} \cong \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ oder Ni wird die Gitterstruktur als Olivin-Kristallstruktur bezeichnet. Der Li^+ -Transport verläuft quasi-eindimensional entlang der Gitterlücken. Am häufigsten findet sich in kommerziellen LIBs gerade bei stationären Speichern das Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 (engl. lithium iron phosphate, bzw. lithium ferro phosphate, LFP). Es besitzt im Vergleich zu den Materialien mit Schicht- bzw. Spinellstrukturen eine hohe Zyklenfestigkeit und Sicherheit. Bei derartigen Anwendungsszenarien ist die gravimetrische Energiedichte zweitrangig, die bei LFP niedriger ist als beispielsweise bei NMC. Im Vordergrund stehen Lebensdauer und Ausfallsicherheit. Im Hinblick auf die allgemeine Sicherheit einer LIB heben sich LFP-basierte Kathodenmaterialien hervor, da ihre thermische Zersetzungsenergie gegenüber Ni-, Co- aber auch Mn-basierten Systemen weitaus geringer ist. Der „thermal runaway“ wird dadurch im Wesentlichen nicht durch exotherme Begleitreaktion begünstigt [1, 75-78].

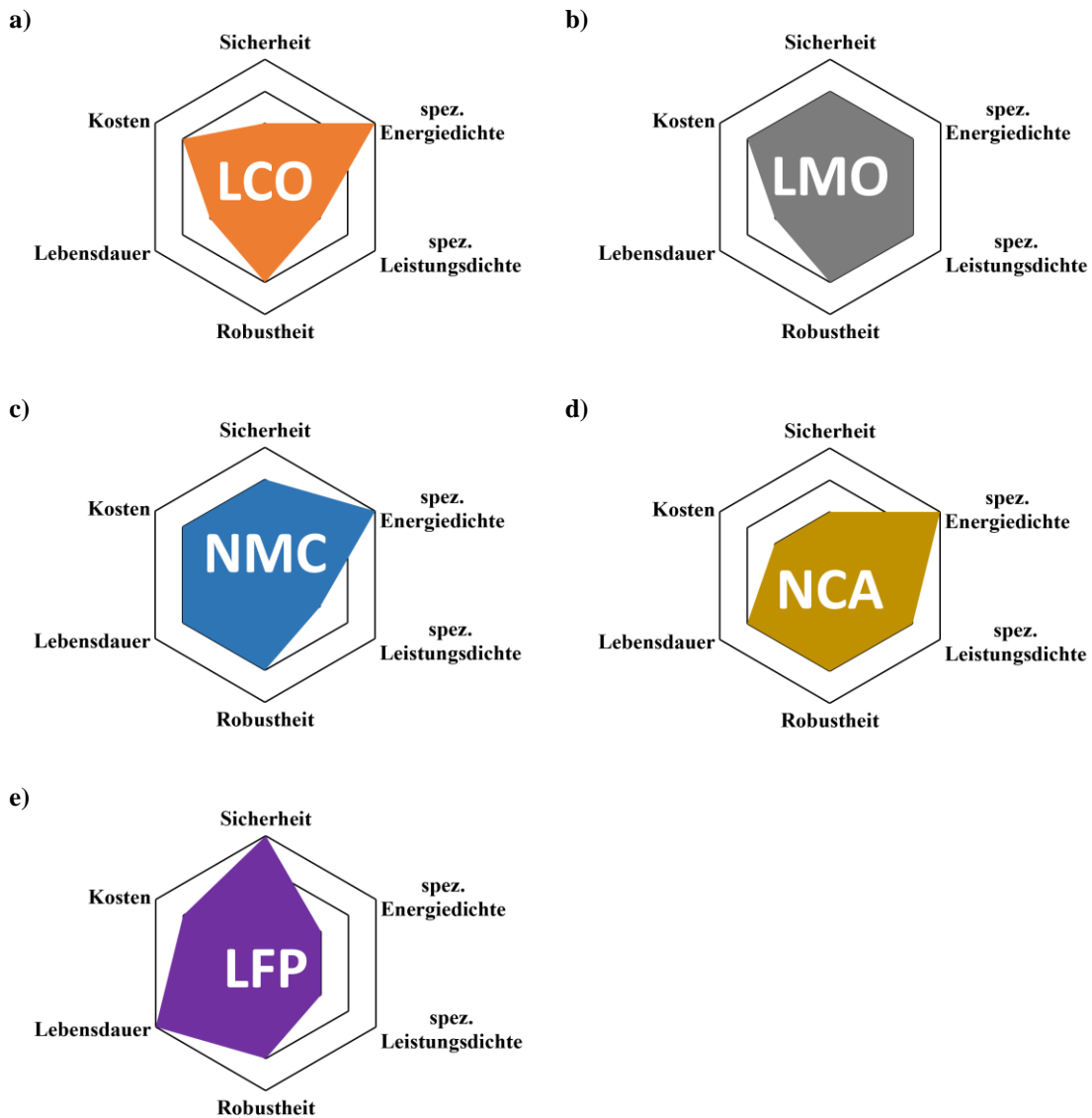


Abbildung 3.2: Qualitativer Vergleich der gängigen Kathodenmaterialien in LIBs hinsichtlich der anwendungsorientierten Gesichtspunkte Sicherheit, Kosten, Lebensdauer, Robustheit und der spezifischen Leistungs- und Energiedichte. Der äußerste Umfang in der Darstellung entspricht dabei der höchsten Wertigkeit und damit einer positiven Eigenschaft (eigene Darstellung nach [1, 66, 73]).

3.3 Beschreibung des Ionenkonzentrationsgradienten

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten elektrochemischen Systeme beschränken sich auf die Verwendung eines Flüssigelektrolyten mit LiPF_6 als Leitsalz. LiPF_6 liegt in einem organischen Lösemittel dissoziiert in Form von monovalenten Ionen Li^+ und PF_6^- vor. Der Ladungstransport eines Ions im Elektrolytvolumen (angedeutet durch den Index i) wird über die *Nernst-Planck-Gleichung* formuliert (Gleichung 3.8), wobei N_i der Massenfluss mit der Einheit $[\text{mol} / (\text{m}^2 \text{s}^{-1})]$ einer sehr verdünnten Lösung ist [59, 79]:

$$N_i = -z_{\pm} u_i F c_i \nabla \Phi - D_i^0 \cdot \nabla c_i + c_i v \quad (3.8)$$

Dabei beschreiben z_{\pm} die Ladungszahl des Anions oder Kations, u_i die Beweglichkeit und D_i^0 den Diffusionskoeffizienten des Ions. c_i gibt die Ionenkonzentration der Lösung an. Die Beweglichkeit u_i mit der Einheit $[\text{m}^2 \text{mol} / (\text{V A s}^2)^{-1}]$ beschreibt dabei, wie schnell sich ein Ion bewegt, wenn durch das elektrische Feld eine Kraft auf die Lösung wirkt. Um Verwechslungen hinsichtlich der Diffusionskoeffizienten in den folgenden Kapiteln zu vermeiden, wird an dieser Stelle die *hochgestellte 0* eingeführt. Damit werden die Diffusionskoeffizienten der Ionen in sehr verdünnter Lösung beschrieben. Es ist festzuhalten, dass diese Verdünnung essenziell für die folgenden Betrachtungen ist, da keine Wechselwirkungen der Ionen untereinander angenommen werden. In Gleichung 3.8 ist F die Faraday-Konstante, Φ das elektrostatische Potential und v die Driftgeschwindigkeit des Ions. Unter dem Produkt $z_{\pm} \cdot F$ ist die Ladungsmenge pro mol des jeweiligen Ions zu verstehen. Der erste Term beschreibt die Migrationsbewegung der Ionen aufgrund eines Potentialgradienten, wobei der zweite und dritte Term zur allgemeinen Beschreibung der Diffusions- bzw. Konvektionsbewegung dient. Aufgrund des Separators und wegen des geringen Temperaturgradienten in der Probe wird der Konvektionsterm für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt [59, 80]. Daraus ergibt sich die Beschreibung des Massenflüsse für Li^+ (Gleichung 3.9) und PF_6^- (Gleichung 3.10), wobei $|z_{\pm}| = 1$ gilt.

$$N_{\text{Li}^+} = -u_{\text{Li}^+} \cdot F \cdot c_{\text{Li}^+} \cdot \nabla \Phi - D_{\text{Li}^+}^0 \cdot \nabla c_{\text{Li}^+} \quad (3.9)$$

$$N_{\text{PF}_6^-} = u_{\text{PF}_6^-} \cdot F \cdot c_{\text{PF}_6^-} \cdot \nabla \Phi - D_{\text{PF}_6^-}^0 \cdot \nabla c_{\text{PF}_6^-} \quad (3.10)$$

Wird nun davon ausgegangen, dass in jedem Volumenelement die Anzahl der Anionen gleich der Anzahl der Kationen ist [59, 81], resultiert die Bedingung einer elektrisch neutralen Elektrolytlösung (Gleichung 3.11). Darin ist zusätzlich berücksichtigt, dass im Rahmen dieser Arbeit nur der eindimensionale Fall der Ausbildung eines Konzentrationsgradienten entlang z betrachtet wird.

$$\sum_i z_{\pm} c_i = 0 \rightarrow c_{\text{Li}^+}(z, t) = c_{\text{PF}_6^-}(z, t) = c(z, t) \quad (3.11)$$

Die Stromdichte j beschreibt in einem Elektrolytsystem den Ladungstransfer, der über die Querschnittsfläche von beiden Ionen getragen wird, wodurch er als Summe der einzelnen Masseströme ausgedrückt wird (Gleichung 3.12). Die allgemein zeitabhängige Stromdichte $j(t)$ ist somit mit den Massenflüssen verknüpft.

$$j(t) = F \sum_i z_{\pm} N_i = F \cdot (N_{\text{Li}^+} - N_{\text{PF}_6^-}) \quad (3.12)$$

Die Randbedingungen an den Grenzen des Elektrolytvolumens müssen zudem berücksichtigt werden. Diese Grenzflächen sind als Elektrodenoberflächen zu verstehen, an denen Li^+ interkalieren können bzw. in Lösung gehen. Werden nun die Massenflüsse beider Ionen über die Stromdichte verknüpft, wird der Potentialgradient in den Gleichungen 3.9 und 3.10 eliminiert. Unter Berücksichtigung der Massenerhaltung und der elektrischen Neutralität ergibt sich folgende Differentialgleichung für Konzentration und Massenfluss (Gleichung 3.13).

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = -\nabla N_i = -\frac{\partial}{\partial z} N_i(z, t) \quad (3.13)$$

Die zeitliche und örtliche Änderung der Konzentration wird über die Differentialgleichung 3.14 beschrieben. Stromdichte, Ionenbeweglichkeit und deren Diffusionskoeffizienten bestimmen die Konzentration mit. Mit Hilfe der Randbedingung, dass an den Grenzflächen des Elektrolytvolumens lediglich der Massenfluss von Li^+ zu berücksichtigen ist und somit an diesen Stellen näherungsweise $N_{\text{PF}_6^-} = 0$ gilt, kann für beide Ionen Gleichung 3.13 gelöst werden. Das Ergebnis ist die Konzentration $c(z, t)$ in Abhängigkeit von der Diffusion aufgrund der Konzentrationsgradienten und der Migration basierend auf der Stromdichte (Gleichung 3.14).

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_E^0 \frac{\partial}{\partial z} c(z, t) + \frac{j(t)}{F} (1 - t^+) \right] \quad (3.14)$$

Der Diffusionskoeffizient des dissoziierten Salzes D_E^0 und die Transportzahl für den binären Elektrolyten mit Li^+ und PF_6^- in einer sehr verdünnten Lösung sind wie folgt definiert:

$$D_E^0 = \frac{z_{\text{Li}^+} \cdot u_{\text{Li}^+} \cdot D_{\text{PF}_6^-}^0 - z_{\text{PF}_6^-} \cdot u_{\text{PF}_6^-} \cdot D_{\text{Li}^+}^0}{z_{\text{Li}^+} \cdot u_{\text{Li}^+} - z_{\text{PF}_6^-} \cdot u_{\text{PF}_6^-}} \quad (3.15)$$

$$t^+ = 1 - t^- = \frac{z_{\text{Li}^+} \cdot u_{\text{Li}^+}}{z_{\text{Li}^+} \cdot u_{\text{Li}^+} - z_{\text{PF}_6^-} \cdot u_{\text{PF}_6^-}} \quad (3.16)$$

In den Gleichungen 3.15 und 3.16 ist bewusst die Ladungszahl notiert, auch wenn sich für das betrachtete Leitsalz mit z_{Li^+} und $z_{\text{PF}_6^-}$ betragsmäßig $|z_{\pm}| = 1$ ergibt. Der Grund hierfür ist der nicht zu vernachlässigende Einfluss von z_{\pm} bei Betrachtungen von binären Elektrolyten mit höherwertigen Ionen. Darüber hinaus sei der Vollständigkeit halber erwähnt, dass sich die molare Grenzleitfähigkeit Λ^0 für einen binären Elektrolyten in sehr verdünnter Lösung aus dem Zusammenhang für die Stromdichte bei konstanter Konzentration ergibt (Gleichung 3.9 bis 3.12). Nach Umformen lässt sie sich als Produkt der Faraday-Konstante, der Ladungszahl und der Ionenbeweglichkeit verstehen (Gleichung 3.17). Für weiterführende Herleitungen und Einblicke wird auf die Grundlagenliteratur [50, 59, 79] verwiesen.

$$j(t) = -F^2 \cdot |z_{\pm}|^2 \cdot (u_{\text{Li}^+} + u_{\text{PF}_6^-}) \cdot c \nabla \Phi = -\Lambda^0 \cdot c \cdot \nabla \Phi \quad (3.17)$$

3.4 Ionendiffusion im binären Elektrolyt

In Kapitel 2.3 ist die Diffusion als Bewegung eines sphärischen Teilchens in einer Flüssigkeit betrachtet und über die *Einstein-Smoluchowski-Gleichung* nach Gleichung 2.5 beschrieben worden. Dabei wurde die Interaktion des diffundierenden Teilchens mit seiner Umgebung $\zeta = 6\pi \eta r$ über die *Stokes-Reibung* für ein sphärisches Partikel abgebildet. Wird nunmehr das Partikel als Ion in einem binären Elektrolyten betrachtet, kann die Mobilität über die Ionenäquivalenzleitfähigkeit $\lambda_i^0 = |z_{\pm}| F^2 u_i$ ausgedrückt werden. Die Ionenäquivalenzleitfähigkeit berücksichtigt den Beitrag der Ionen zur Leitfähigkeit, deren Ladungsmenge äquivalent zu 1 mol Elementarladungen ist [50, 59]. Dabei beschreibt die Mobilität eines Ions u_i das Verhältnis aus der Driftgeschwindigkeit und der elektrischen Feldstärke, welches als Kehrwert von ζ aufgefasst werden kann [50]. Daraus ergibt sich für Gleichung 2.5 die *Nernst-Einstein-Gleichung* (Gleichung 3.18):

$$D_i^0 = k_B T \frac{N_A}{|z_{\pm}| F^2} \lambda_i^0 \quad (3.18)$$

Da beide Ionen eines binären Elektrolyten insgesamt zur Leitfähigkeit beitragen, kann die molare Grenzleitfähigkeit Λ^0 auch über die Summe der Ionenäquivalenzleitfähigkeiten in sehr verdünnter Lösung (Gleichung 3.19) ausgedrückt werden:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = F^2 \cdot |z_{\pm}|^2 \cdot (u_{\text{Li}^+} + u_{\text{PF}_6^-}) \quad (3.19)$$

Mit Hilfe von Gleichung 3.18 lässt sich Gleichung 3.15 umformulieren, um den Zusammenhang der Beiträge der einzelnen Ionen eines binären Elektrolyten zum Diffusionskoeffizienten des dissoziierten Salzes D_E^0 auszudrücken (Gleichung 3.20). An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass die Umformulierungen nur für sehr verdünnte Elektrolytlösungen zutreffen, was durch die *hochgestellte 0* verdeutlicht wird.

$$D_E^0 = \frac{(z_+ - z_-) D_+^0 D_-^0}{z_+ D_+^0 - z_- D_-^0} = \frac{2 \cdot D_{\text{Li}^+}^0 \cdot D_{\text{PF}_6^-}^0}{D_{\text{Li}^+}^0 + D_{\text{PF}_6^-}^0} \quad (3.20)$$

Unter den getroffenen Annahmen der elektrischen Neutralität, der Massenerhaltung und der Randbedingung für das Elektrolytvolumen kann mit Hilfe von Gleichung 3.20 der diffusive Anteil bedingt durch einen räumlichen Konzentrationsgradienten in Gleichung 3.14 ausgedrückt werden. Bei $j \neq 0$ kann für die Beschreibung von $c(z, t)$ nach Gleichung 3.14 dennoch D_E^0 verwendet werden, da sich die Ionen im elektrischen Feld entsprechend ihrer Polarität bewegen, von der stochastischen, diffusiven Bewegung in Feldrichtung überlagert. Dabei liegt die mittlere, freie Weglänge bei einem Diffusionskoeffizienten von 10^{-10} bis $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ im Zeitintervall von 1 s im Bereich von etwa 14-45 μm [50]. Die Migrationsgeschwindigkeit befindet sich bei Feldstärken von 1 kV m^{-1} im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-6} m s^{-1} [46], woraus sich eine mittlere freie Weglänge von 1-100 μm ergibt. Daraus ist ersichtlich, dass sich die Migrationsbewegung in Größenordnungen nahe der Diffusionsbewegung befinden kann, dafür jedoch extrem hohe Feldstärken erforderlich sind, weshalb Gleichung 3.20 einen guten Ansatz zur Beschreibung des Elektrolytdiffusionskoeffizienten auch bei $j \neq 0$ darstellt.

3.5 Kenngrößen und Begrifflichkeiten bei LIBs

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Bezeichnungen und Abkürzungen zur Beschreibung der elektrischen Prozesse oder bestimmter Eigenschaften von LIBs verwendet, die im Folgenden zusammengefasst werden.

1.) Nennkapazität (C_r)

Die Nennkapazität C_r beschreibt die in einer Elektrode oder Batterie gespeicherte bzw. entnehmbare Ladungsmenge unter Standardbedingungen, zu denen die Temperatur der Zelle, Entlade-/ oder Ladestrom I_0 und Spannungsgrenzen sowie Abbruchkriterien des Ladeprotokolls zählen. C_r trägt die Einheit [Ah] und ist nicht mit der physikalischen Größe der elektrischen Kapazität mit der Einheit [As V⁻¹] zu verwechseln. Die Bestimmung von C_r einer LIB geschieht üblicherweise in mehreren Schritten. Zuerst erfolgt eine „Konstantstrom-Konstantspannung“-Ladung (engl. constant current CC, constant voltage CV) mit anschließender Ruhephase. Im Anschluss wird mit konstantem Strom I_0 bis zur LIB spezifischen Entladeschlussspannung entladen. Die in diesem Schritt über die Zeit der Entladung $t_{\text{Entladung}}$ entnommene Ladungsmenge definiert C_r (Gleichung 3.21).

$$C_r = \int_0^{t_{\text{Entladung}}} I_0 dt = t_{\text{Entladung}} \cdot I_0 \quad (3.21)$$

2.) Das CCCV-Ladeverfahren

Das Ladeprotokoll einer Batterie ist auf seine Zellchemie abgestimmt und besteht im Wesentlichen aus der maximalen Stromstärke für Ladung und Entladung und der Lade- bzw. Entladeschlussspannung. Für die Aktivmaterialien einer LIB hat sich das CCCV-Ladeverfahren etabliert [1, 5]. Es besteht aus einer Zeitspanne, in der mit konstantem Strom bis zu einer Ladeschlussspannung geladen wird. Diese Spannung ist durch das Aktivmaterial sowie die Lösemittel und Additive des Elektrolyten definiert, wobei die Grenzen aus empirischen Messwerten für die chemischen Stabilitätsgrenzen gegenüber einem elektrischen Potential stammen. In der anschließenden Konstantspannung-Phase wird die Ladeschlussspannung potentiostatisch gehalten, wodurch sich elektrochemisch bedingt der Strom verringert. Die Phase dauert bis zum Erreichen eines aktivmaterialspezifischen Abbruchkriteriums an und definiert den Punkt, ab dem die Batterie als geladen gilt.

3.) C-Rate (XC)

Die C-Rate beschreibt die Stromstärke, mit der die Nennkapazität einer Batterie unter Standardbedingungen innerhalb einer Stunde entladen wird. Entsprechend lassen sich Vielfache von der C-Rate definieren, die die Stromstärke der Ladung bzw. Entladung ins Verhältnis zur Nennkapazität der Batterie setzen (Gleichung 3.22). Dadurch wird es ermöglicht, die Belastungen während Lade- bzw. Entladevorgängen von Zellen mit unterschiedlichen Nennkapazitäten zu vergleichen. Die Angabe des Vielfachen X der C-Rate wird dabei mit XC notiert. Es findet sich jedoch für C-Raten < 1 oftmals auch die Bruchschreibweise, beispielsweise $C/20$, die andeutet, dass eine Ladung bzw. Entladung mit der entsprechenden Stromstärke 20 h dauert. Eine Zelle wird entsprechend in $1/X$ Stunden entladen.

$$X = \frac{I_0}{C_r} \quad (3.22)$$

4.) Ladezustand (SOC)

Der Ladezustand einer Batterie (engl. state of charge, SOC) beschreibt, wie viel Restkapazität aus einer Zelle im Verhältnis zur Nennkapazität entnommen werden kann. Üblicherweise erfolgt die Angabe in Prozent. Die Auftragung der Spannung einer Batterie über dem SOC anstelle von C_r , kompensiert in der Darstellung die Abnahme der Kapazität aufgrund der auftretenden kalendarischen oder zyklischen Degradation, da sich die Kennlinie in aller Regel qualitativ nicht ändert.

5.) Leerlaufspannung (OCV)

Die Zellspannung einer Batterie ergibt sich aus der Potentialdifferenz beider Elektroden in Abhängigkeit vom SOC. Dabei beschreibt die Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage, OCV) die Zellspannung im unbelasteten Zustand. Üblicherweise erfolgt die Angabe der OCV-Kennlinie nur im Bereich zwischen Lade- und Entladeschlussspannung, sie ist jedoch physikalisch nicht dadurch beschränkt. Die Bestimmung der OCV-Kennlinie kann im kontinuierlichen oder quasi-kontinuierlichen Entladeverfahren erfolgen. Bei der kontinuierlichen Methode wird eine vollgeladene Zelle mit sehr geringer Stromstärke entladen, während die anliegende Spannung gemessen wird. Übliche Stromstärken liegen dabei im Bereich von $< C/10$, damit die Überspannung vernachlässigt werden können, die sich durch interne Verlustreaktionen ergeben. Beim quasi-kontinuierlichen Verfahren wird eine vollgeladene Zelle schrittweise entladen, wobei definierte, jedoch sehr kleine Ladungsmengen entnommen werden. Nach dem Ausgleichsvorgang jeder Entladung und der zugehörigen Wartezeit, entspricht die sich einstellende Spannung einer Stützstelle der OCV entlang des SOC. Dieses Vorgehen wird wiederholt, bis die Entladeschlussspannung erreicht wird. Daraus wird allerdings ersichtlich, dass dieses Verfahren zu Bestimmung der OCV viel Zeit in Anspruch nimmt. Da sich darüber auch der Innenwiderstand einer Zelle bestimmen lässt, wird unter anderem die OCV während der Zellfertigung als Qualitätsmerkmal herangezogen [1].

4 Entwicklung eines NMR-kompatiblen Gehäuses für elektrochemische Systeme

Für eine Charakterisierung von LIB mittels NMR-Methoden ist es erforderlich, ein kompatibles Zellgehäuse zu entwickeln, das mit der verfügbaren Hardware kompatibel ist [14, 15, 36, 82]. Zwar können die einzelnen Komponenten wie der Elektrolyt oder der Separator gesondert in konventionellen Probengefäßen untersucht werden, jedoch gestaltet sich dieser Sachverhalt anders, wenn es sich um Vollzellen bzw. funktionale elektrochemische Systeme handelt. Grund hierfür ist die meist metallische Einhausung, wie es bei kommerziellen Zellen aber auch experimentellen Gehäusetypen, wie beispielsweise bei den EL-Cell® Gehäusen der Fall ist. Erstere werden in der vorliegenden Arbeit ohnehin nicht betrachtet, weil der Fokus auf der Methodenentwicklung zur Charakterisierung der Komponenten von LIB mittels NMR liegt. Ein weiteres, oft verwendetes experimentelles Zellgehäuse etablierte sich bei einer Vielzahl von Forschungsgruppen. Die von Swagelok® hergestellten Komponenten besitzen, sowohl hinreichende Dichtigkeit und chemische Beständigkeit und auch die Handhabung ist simpel und mit Standardwerkzeug durchführbar [83-86]. Werden diese Eigenschaften zusammen mit den Anforderungen berücksichtigt, die für NMR-Messungen gelten, können die Rahmenbedingungen für ein NMR-kompatibles Zellgehäuse einer LIB wie folgt zusammengefasst werden:

- luftdicht abdichtbar und chemisch beständig gegenüber dem Elektrolyten
- kein metallisches Material wegen der für die NMR notwendigen RF
- Wiederverwendbarkeit der Abdichtungsmaterialien
- unkomplizierte Handhabung und Zusammenbau in Glovebox möglich
- Kontaktierung der Stromableiter mit so wenig metallischem Material wie nötig
- symmetrische Kabellänge beider Pole / einseitiger Anschluss der Pole

Neben den offensichtlichen Anforderungen der passgenauen Abmessungen für den Einbau in den NMR-Probenkopf, sind die Vorgaben der Dichtigkeit und Materialbeständigkeit gegenüber dem toxischen Elektrolyten maßgebend. Technisch sind diese Bedingungen durch Edelstahlteile und Schneiddichtungen gegeben, jedoch ist das Material undurchlässig für die RF, weshalb eine Verwendung in der NMR ausscheidet. O-Ringabdichtungen bieten den Vorteil, dass sie formflexibel abdichten und nach Reinigung mehrere Male wiederverwendet werden können. Aufgrund der Tatsache, dass die Probenvorbereitung von Experimentalzellen in der Glovebox unter Argonatmosphäre stattfindet, war eine einfache Handhabung der Teile und der Zusammenbau mit Standardwerkzeug bei der Entwicklung essenziell. Besonders die Druckdifferenz bei den Schleusvorgängen beansprucht Material und Dichtung, weshalb festes Verschließen wichtig und ein Zerschlagen, wie beispielsweise bei Glasgefäßen möglich und problematisch ist. Prinzipiell ist die Durchführbarkeit mit Glas jedoch nicht ausgeschlossen, es wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich alternativ dazu vorgegangen. Zusätzlich zu den allgemeinen Anforderungen, die durch die Batteriematerialien und NMR-Hardware bestimmt sind, wurde die Kontaktierung der Stromableiter der Elektroden in den Vordergrund gestellt. Da die Orientierung der Elektroden parallel zu B_1 gewählt wurde, d. h. in axialer Richtung (Vorarbeiten und Erkenntnisse aus anderen Arbeitskreisen) [14, 15], sind die Pole der elektrochemischen Zelle oben und unten zu kontaktieren.

Werden die Leitungen für Plus- und Minuspol getrennt voneinander zum Potentiostat geführt, entsteht eine große Leiterschleife, die wie eine Antenne für Hochfrequenzsignale fungiert. Eine geeignete Kontaktierung und Kabelführung sind daher von großer Bedeutung. Darüber hinaus sollten so wenig metallische Komponenten wie nötig für die Kontaktierung innerhalb des Birdcages eingesetzt werden.

4.1 Material und Bauform

Bei der Wahl der Materialien wurden unter anderem Literaturangaben berücksichtigt [11, 14, 15, 36, 82], da dort bereits NMR-kompatible Zellgehäuse entwickelt wurden. Polyetheretherketon (PEEK) besitzt gute mechanische Eigenschaften, was hinsichtlich der mechanischen Bearbeitung von Vorteil ist [87-89]. Zudem bietet PEEK ausreichend chemische Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl chemischer Substanzen, insbesondere gegenüber den verwendeten organischen Elektrolyten [82, 90]. Damit, und weil sich PEEK in der Arbeitsgruppe zur Beantwortung anderer Fragestellungen bereits bewährt hat, wurde entsprechend der beschriebenen Randbedingungen ein Zellgehäuse konstruiert (Abbildung 4.1). Die daraus hergestellten LIBs werden in dieser Arbeit mit NMR-LIB bezeichnet.

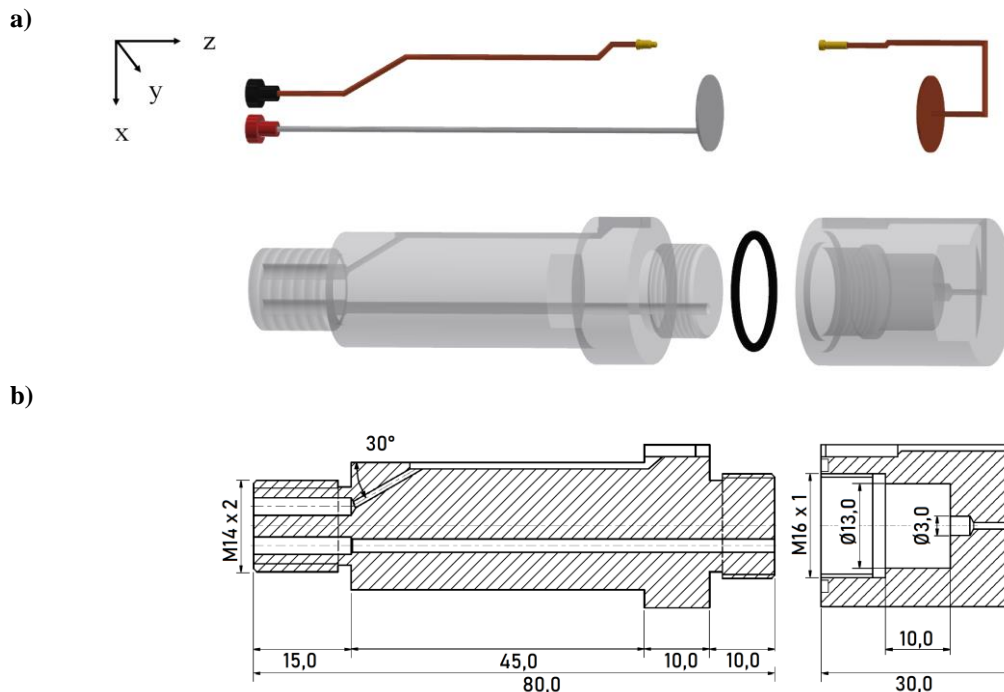


Abbildung 4.1: **a)** Gehäuse für Experimentalzellen mit variablem Elektrodenabstand. Dichtung und elektrische Pfade sind separat dargestellt. Die transparenten Abschnitte zeigen die Bohrungen für die Stromableiterkontaktierung, die Gewinde und das Elektrolytvolumen, **b)** technische Zeichnung beider Teile des Zellgehäuses mit Bemaßungsangaben.

Die MRI-Messungen in dieser Arbeit wurden mit einer Birdcage-Spule durchgeführt. Zum einen bietet das den Vorteil, relativ große Elektrodendurchmesser bei NMR-LIBs zu realisieren, je nach Innendurchmesser des Birdcages. Zum anderen verringert sich jedoch, wie bereits angesprochen, die Signalsensitivität pro Volumenelement mit zunehmendem Durchmesser – eine Tatsache, die bei der Bestimmung der richtigen Messparameter berücksichtigt werden muss. Die verwendete Birdcage-Spule hatte einen Innendurchmesser von $d = 25$ mm, woran sich auch der Probendurchmesser abzüglich Toleranz orientierte.

Die Länge des Zellgehäuses von $l = 90$ mm bestimmte sich einerseits aus dem avisierten maximalen Elektrodenabstand von maximal 10 mm. Andererseits ist sie jedoch auch durch das Bestreben geprägt, die verwendeten Einpressbuchsen außerhalb des NMR-sensitiven Volumens des Birdcages zu platzieren. Es wurden gefederte 1 mm Bananensteckerbuchsen mit Einpressbuchse verwendet, die einen Anschluss von standardisierten elektrischen Messleitungen erlauben. Sie befanden sich auf der Unterseite des Gehäuses innerhalb eines M14x2 Standardgewindes, das durch Arretierung am Probenkopf der Höhenverstellung diente. Durch Lötverbindungen und Kupfer- bzw. Aluminiumdraht wurden Stromableiterkontaktscheiben verbunden. Um Mischpotentiale durch unterschiedlichen Materialien zu vermeiden, wurde das Kupfersubstrat der Anode ebenso wie das Aluminiumsubstrat der Kathode mit den gleichen Materialien kontaktiert [59]. Für die unterbrechungsfreie Verbindung des unteren und oberen Gehäuseteils wurde ein Federkontaktstift mit starrem Gegenkontakt verwendet. Dieser ermöglicht darüber hinaus, dass die Rotationsbewegung während des Assemblierens von den starren elektrischen Leitungen entkoppelt ist (Abbildung 4.2). Der obere Gehäuseteil verfügt über ein M16x1 Feingewinde, den starren Gegenkontakt, eine Nut für die O-Ringabdichtung und das zylindrische Probenvolumen mit Durchmesser $d = 13$ mm. Eine Vergrößerung des Probendurchmessers war mit der vorliegenden Entwicklung nicht möglich, da fertigungsbedingt die Normbreite für die Abdichtungsnut eingehalten werden musste und zusätzlich der Gegenkontakt Bauraum fordert. Die Höhe des Volumens bestimmt den Elektrodenabstand, welcher über den Austausch des oberen Gehäuseteils variabel realisiert wurde. Das Material für den O-Ring wurde ebenfalls im Hinblick auf die chemische Beständigkeit ausgewählt. Polytetrafluorethylen (Teflon, PTFE) besitzt zwar hinreichende Eigenschaften, jedoch bieten Fluorkautschuke (FKM) die zusätzlich geforderte Formflexibilität. Zur Verschraubung wurden in beide Gehäuseteile Schlüsselweiten (SW) gefräst, im oberen SW 15 und SW 19 entsprechend im unteren Teil. Diese ermöglichen ein festes Verschließen des Probengehäuses in der Glovebox, entweder durch Einspannen oder Gegenkontern zwischen zwei Handwerkzeugen. Alle Bohrungen wurden mit dem Zweikomponenten-Epoxidharz Araldite® 2014-2 verschlossen und bieten nach 24 h Trocknungszeit ausreichenden chemischen Widerstand [91, 92].

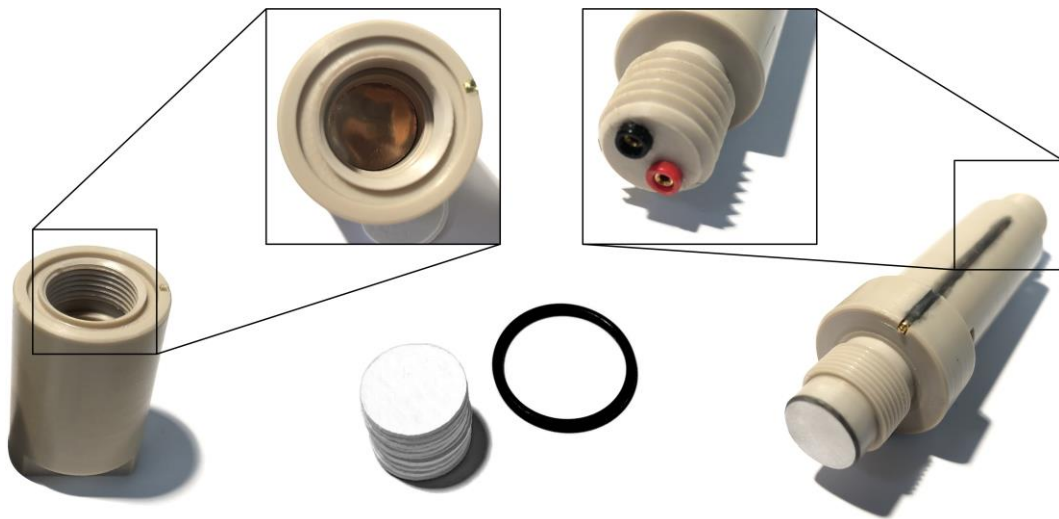


Abbildung 4.2: Bauteile und Dichtungsring des NMR-LIB-Gehäuses. Der variable Elektrodenabstand wird durch Austauschen des Kopfteils erreicht. Die elektrische Stromführung ist durch einen Federkontaktstift mit starrem Gegenkontakt realisiert. Die Stromableiter der Elektroden werden mit fest verbauten Kupfer- und Aluminiumscheiben kontaktiert und befinden sich ober- bzw. unterhalb des Separatorstapels.

4.2 Elektrische Kontaktierung und Filter

Der verwendete Galvanostat / Potentiostat PalmsSens4[®] von PalmSens für die Spannungsmessungen und das Laden mit Konstantstrom bzw. Konstantspannung verfügt über einen Eingangsspannungsbereich von $U = \pm 5$ V, einen maximalen Lade-/ Entladestrom von $I_0 = 30$ mA und ist in der Lage, elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bis zu einer Frequenz $f_{EIS} = 1$ MHz durchzuführen. Für die Messungen an den geplanten NMR-LIBs werden diese Betriebsparameter für Spannung und Strom nicht überschritten. Der Anschluss der Messleitung am Potentiostat ist mit einer 5-poligen LEMO[®]-Steckverbindung realisiert, was den Einsatz von Standardmessleitungen wie beispielsweise einpolige Bananensteckerleitungen ausschließt. Die im Lieferumfang enthaltene Messleitung ist 2 m lang und ist für *in situ* MRI-Messungen nicht geeignet, da die Beeinflussung des B_0 -Streifeldes auf die elektronischen Komponenten des Potentiostats zu groß wäre. Des Weiteren ist eine Einkopplung von Hochfrequenzstörungen in den Birdcage durch elektromagnetische Felder zu vermeiden, weshalb sich die einzusetzenden Filter so nahe am Birdcage wie möglich befinden müssen. Der verwendete MRI-Probenkopf, ist ebenfalls mit LEMO[®] Steckverbindungen ausgestattet, von dem der 6-polige Buchsenanschluss die elektrische Kontaktierung von eingebauten Proben ermöglicht und in dem sich laut Hersteller bereits Filter befinden (Abbildung 4.3).

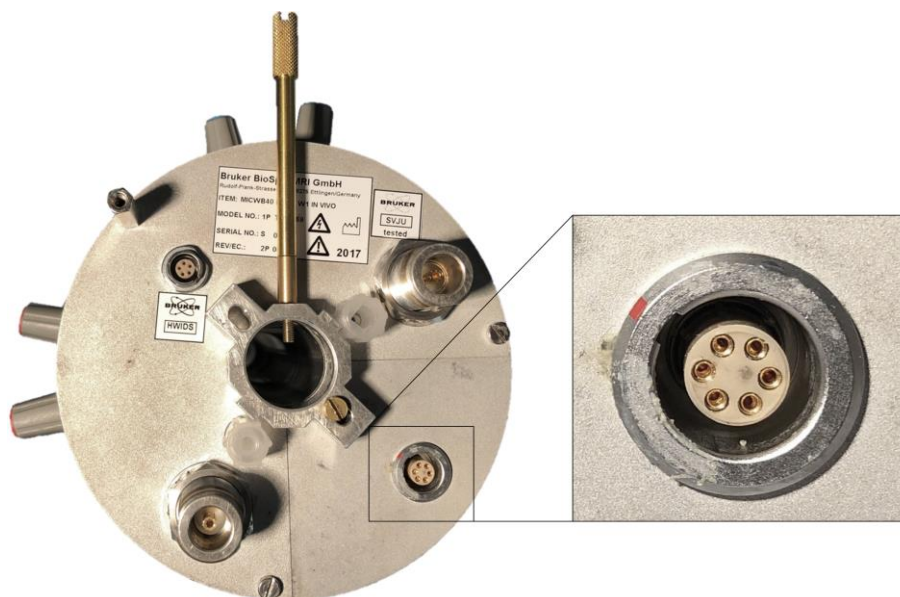


Abbildung 4.3: MICWB40 Probenkopfträger mit zwei Typ-N Anschlussbuchsen für die NMR-Quadratur, konzentrische Durchgangsbohrung zur Probe mit Halterungsstift und LEMO[®] Steckverbindungen. Der vergrößerte Bildausschnitt zeigt den 6-poligen Anschluss, der zur 2-poligen elektrischen Kontaktierung der NMR-LIB genutzt wurde.

Aufgrund der Tatsache, dass die eingebauten Filter zugänglich sind und gleichzeitig der Potentiostat außerhalb des Streufeldes aufgestellt sein muss, wurde eine neue Messleitung zwischen Potentiostat und Probenkopf mit folgenden Eigenschaften hergestellt:

- Anschluss am Potentiostat über LEMO[®] Steckverbindung
- geschirmte Leitung zur Verringerung induktiv eingekoppelter Störungen
- 2-polige, verdrehte Signalleitungen
- Anschluss am Probenkopf über LEMO[®] Steckverbindung

Das verwendete Kabel *Galileo 238* von *SOMMER CABLE GmbH* verfügt über 2 verdrehte Signalleitungen mit einem Aderquerschnitt von $2 \times 0,38 \text{ mm}^2$. Der gegenläufige Doppelwendelschirm aus dichtem Kupfergeflecht bietet hervorragende Schirmwirkung, sodass hochfrequente Störungen über die Messleitung in den Messbereich kaum eingetragen werden. Die Kabellänge wurde auf 5 m festgelegt, wodurch hinreichend Abstand zwischen Potentiostat und Spektrometer gewährleistet ist. Der konkrete Anschluss der Probe im Inneren des Probenkopfs ist über die 2-polige Steckverbindung mittels Adapter realisiert (Abbildung 4.4). Die Anschlusskonfiguration ist im elektrischen Schaltbild (Abbildung 4.5) zusammenfassend dargestellt.

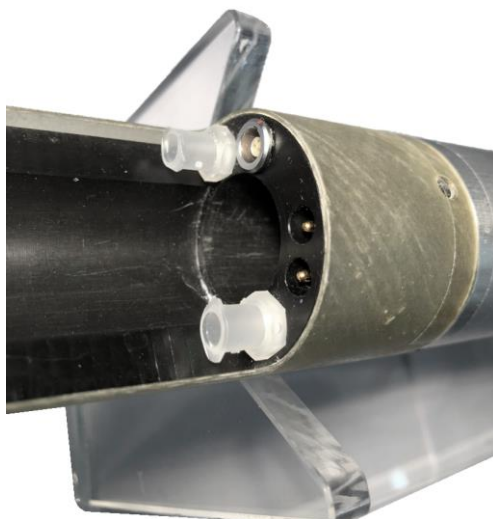


Abbildung 4.4: 2-polige Steckverbindung, an die die eingebaute Batteriezelle mittels Adapter angeschlossen wird. Die innenliegende Position ermöglicht den direkten Anschluss über die auf der Unterseite befindliche 6-polige LEMO® Steckverbindung.

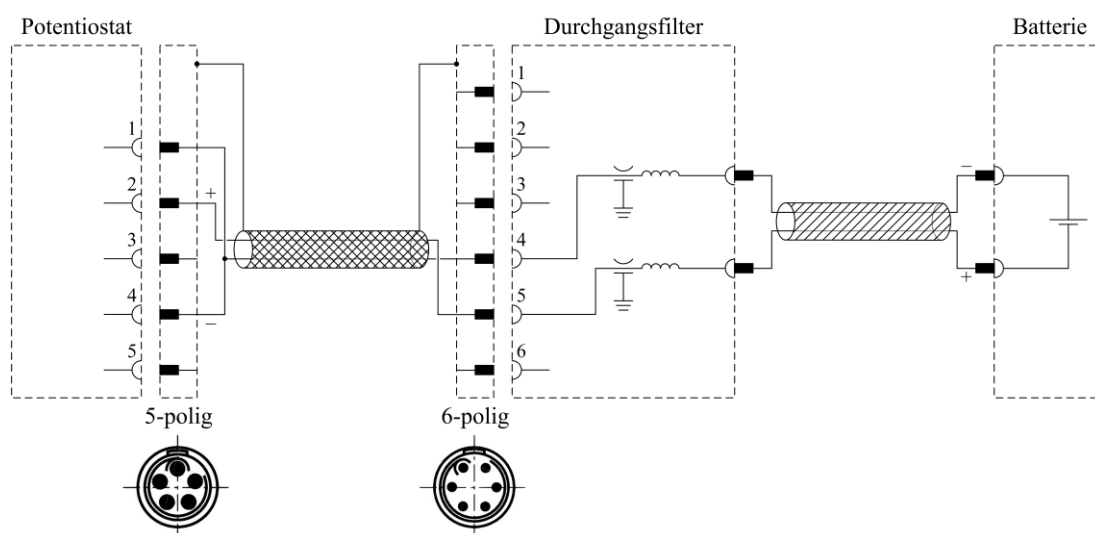


Abbildung 4.5: Elektrisches Schaltbild der Kontaktierung einer im Probenkopf eingebauten Batteriezelle. Die Belegung der mehrpoligen Steckverbindungen, die Kabelkonfiguration sowie die Lage der DurchgangsfILTER sind gekennzeichnet.

5 Lithium-Ionen Stofftransport auf Elektrodenpaarebene mittels NMR

5.1 Realisierung der Experimentalzellen und Gestaltung der Experimente

Für die Untersuchungen des Elektrolytvolumens in einer Batterie wurden zwei unterschiedliche Experimentalzellen verwendet. Zum einen wurden NMR-LIBs im Gehäuse aus Kapitel 4 realisiert. Zum anderen wurde eine elektrochemisch stabile und von WYON hergestellte LIB gemessen (Abschnitt 5.4). Zu Beginn werden Messungen an der NMR-LIB diskutiert, für die unformierte Elektrodenmaterialien von Custom Cells verwendet wurden. Als Anode wurde Graphit in Leistungskonfiguration eingesetzt, dessen Elektrodendicke geringer im Vergleich zur Energiekonfiguration ausfällt. Für das Kathodenmaterial wurde eine NMC-Elektrode, ebenfalls in Leistungskonfiguration, gewählt.

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, ergeben sich für die verwendeten Materialien besondere Anforderungen an die Handhabung. Üblicherweise können Elektroden unter Trocken- bzw. Reinraumatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Jedoch gilt dies nicht für die Elektrolyte, weshalb spätestens die Befüllung der Zelle mit Elektrolyt unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchzuführen ist. Im vorliegenden Fall wurden alle Arbeiten zur Herstellung einer Experimentalzelle unter Schutzgas getätigt. Der Elektrolyt 1 M LiPF₆ in EC/DMC (1:1, v:v) wurde von Sigma Aldrich in erhöhter Produktreinheit bestellt. Herstellerseitig wurde der Wassergehalt mit < 15 ppm und der Fluorwasserstoffgehalt < 50 ppm angegeben. Der Aluminiumbehälter wurde im Anschluss an die Lieferung entsprechend ungeöffnet in die Glovebox eingeschleust und bis zur Verwendung dort gelagert.

Der Separator Whatman® GF/D (Sigma Aldrich) hat einen mittleren Porendurchmesser von 2,7 µm, bei einer Materialstärke von 670 µm. Entsprechend des Zellgehäuses werden Separatorplättchen mit einem Durchmesser von $d = 12,5$ mm ausgestanzt. Zusammen mit den Einzelelementen des NMR-kompatiblen Zellgehäuses und den Dichtungsringen wurden sie im Trockenschrank bei Vakuum und 80 °C für 24 h gelagert. Dieser Schritt wird benötigt, um die Restfeuchte in den Materialien zu entfernen, damit diese nicht mit dem Leitsalz zu Fluorwasserstoff und Phosphorsäure reagieren kann (Gleichungen 3.3 bis 3.7). Wegen des Elektrodenabstands von maximal 10 mm wurden 12 Whatman® GF/D Separatoren gestapelt. Das Elektrodenmaterial (Custom Cells, Itzehoe, Deutschland) wird einzeln in Scheiben mit einem Durchmesser von $d_0 = 18$ mm geliefert und ist in aluminiumbeschichteter Folie unter Schutzgas eingeschweißt. Für den Einsatz in der NMR-LIB mussten sie auf den Durchmesser $d = 12,5$ mm gestanzt werden. Der Materialstreifen beinhaltet insgesamt 6 Elektroden und wurde nur in der Glovebox geöffnet.

Für den Aufbau einer Experimentalzelle mit dem konstruierten Zellgehäuse (Kapitel 4) wurden zunächst die Elektroden gestanzt, damit während der Assemblierung keine Verunreinigung auf Gehäuse- oder Separatoren gelangen. Ebenfalls sind Kupfer- und Aluminiumfolienscheiben mit einer Materialstärke < 25 µm gestanzt worden, die dem Schutz der permanenten Kontaktflächen dienen. Die Arbeitsfläche ist daraufhin zu reinigen, und alle Grobwerkzeuge sind zu entfernen. Im Anschluss wurden 12 Separatoren aus dem Vorratsbehälter entnommen sowie der zu verwendende Elektrolyt bereitgestellt. Der obere Teil des Zellgehäuses (Abbildung 4.2) wurde auf die Arbeitsfläche gestellt und mit der Kupferscheibe und der Anode bestückt. Dabei zeigte der Stromableiter in Richtung der Kontaktfläche im Inneren des Kopfteils. Danach wurden die Separatoren einzeln eingeführt und mit dem Edelstahlkompressionswerkzeug leicht zusammengedrückt (Abbildung 5.1). Letzteres diente der Volumenreduktion, da die Gesamthöhe des Separatorstapels die vorgesehene Länge für den Elektrodenabstand überschreitet.

Nach Verschrauben und entsprechendem Abdichten war die Zelle einsatzbereit. Die ersten MRI-Messungen haben Gaseinschlüsse gezeigt, die durch die wiederholte Kompression des Stapels nach Einführen jeder Lage reduziert werden konnten. Bevor die Kathode eingeführt wird, erfolgt die Elektrolytbefüllung mittels Pipette mit 1,1 mL 1 M LiPF₆ in EC/DMC (1:1, v:v).

Gaseinschlüsse können potenziell bei jeder Probenvorbereitung in der Glovebox auftreten. Dabei spielen nicht nur die unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der Separatormaterialien eine Rolle, sondern auch, wie plan die Schichten beim Einsetzen aufeinander in das Zellgehäuse gelegt wurden. Einige Iterationen der Probenvorbereitung zeigten, dass es mithilfe eines Hilfswerkzeugs gelingt, das Aufeinander-schichten der Separatoren zu optimieren. Nach der Entwicklung und Fertigung zeigte sich, dass bei Verwendung des Werkzeugs und geringfügiger Kompression des Stapels nach jedem Einlegen eines Separators Gaseinschlüsse weitestgehend vermieden werden können. Aufgrund der Tatsache, dass sich das Gegenstück beim Verschrauben des Zellgehäuses gegen den Stapel drückt, entweichen etwaige Gaseinschlüsse zusätzlich durch den radialen Spalt von 250 µm zwischen Stanzdurchmesser und Gehäuseinnenfläche in Richtung Feingewinde. Chemisch betrachtet sind die Auswirkungen der Gaseinschlüsse vernachlässigbar, da es sich dabei um das Inertgas Argon handelt, mit dem weder der Elektrolyt noch das Elektrodenmaterial reagieren. Jedoch haben sie Einfluss auf die ionischen Leitpfade und verallgemeinert auch auf die Messqualität im Hinblick auf eine spätere Quantifizierung der Signalintensitäten. Erstere sind von Bedeutung, da für spätere Experimente mit Stromfluss die ganzflächige Benetzung der Elektrodenoberfläche mit Elektrolyt entscheidend ist. Im Hinblick auf die MRI-Messqualität ist bei Gaseinschlüssen während der Probenvorbereitung mit Suszeptibilitätsartefakten zu rechnen, da sich an Materialübergängen meist die magnetische Suszeptibilität ändert. Zwar wird mit geeigneter Wahl der Pulssequenz dieser Effekt reduziert, jedoch niemals eliminiert.



Abbildung 5.1: Hilfswerkzeug aus Edelstahl bei der Herstellung von NMR-LIBs. Der Durchmesser des Stempels beträgt $d = 12,5$ mm. Die kleinen radialen Bohrungen ermöglichen zusätzlich die bedarfsgerechte Kompression des getränkten Separatorstapels.

Im Anschluss an die Elektrolytbefüllung wird die Kathode und schlussendlich die Aluminiumfolienscheiben aufgelegt. Nach Einsetzen des Dichtungsringes in die gefräste Nut erfolgt das Ansetzen des Gegenstücks mit Außengewinde (Abbildung 4.2) und das Verschrauben. Der Anpressdruck durch den gequollenen Separatorstapel reicht aus, um die Flüssigkeit homogen in den Zwischenräumen, aber auch im Gewindegang zu verteilen. Durch Bestimmung der Elektrolytmenge im Vorfeld tritt nur eine zu vernachlässigende Menge Elektrolyt beim Verschrauben aus, wodurch gleichzeitig Gaseinschlüsse vermieden werden, aber ionische Leitpfade und die Dichtigkeit gewährleistet bleiben. Nach der Reinigung der Zelle in der Glovebox erfolgt das vorsichtige und langsame Ausschleusen, da ein zu schneller Druckausgleich den Elektrolyten durch Unterdruck trotz Dichtung nach außen treiben kann. Zum Schluss

erfolgt die Reinigung der kompletten Zelle mit Isopropanol und Ethanol. Nach den Experimenten wird die Zelle unter dem Abzug geöffnet und das Elektrodenmaterial vom Separator getrennt. Dem Elektrolyt wird mindestens 48 h eingeräumt, sich im Abzug zu verflüchtigen. Abschließend werden die Materialien getrennt entsorgt. Die Gehäusekomponenten sowie noch nicht gereinigte Werkzeuge werden der mehrmaligen Reinigung im Ultraschall-/ Ethanolbad für mindestens 10 min zugeführt.

Für die Messung der Li^+ -Konzentrationsverteilung (Kapitel 5) ist eine elektrochemisch stabile Batteriezelle essenziell. Durch die Volumenausdehnung der Aktivmaterialpartikel beim Zyklisieren kann die SEI partiell brüchig werden, wodurch sich beim Zyklisieren kontinuierlich SEI bildet [93-98]. Dieser Beitrag ist allerdings gering und auch hinnehmbar natürlich, jedoch setzt der Prozess voraus, dass im Rahmen der Formierung eine chemisch hinreichend stabile SEI gebildet wurde. Zusätzlich wird für die MRI ein relativ großer Elektrodenabstand benötigt, da die in dieser Arbeit erreichte Auflösung der ^7Li -Messungen mit $200\ \mu\text{m}$ (Tabelle 5.1) bereits den Abstand in einer kommerziellen Zelle von einer Separatorfolie mit $< 50\ \mu\text{m}$ übersteigt [71]. Ein zu großer Elektrodenabstand ist bei kommerziellen LIBs prinzipiell unerwünscht, da ein Großteil des Überpotentials beim Anlegen einer externen Spannung bzw. Treiben eines Konstantstroms in der Ausbildung des Ionenkonzentrationsgradienten im Elektrolytvolumen resultiert.

Das in Kapitel 4 beschriebene Gehäuse für elektrochemische Systeme bietet ausreichend chemische Beständigkeit, allerdings ließ sich die Kontaktierung der Stromableiter nur mit $300\ \mu\text{m}$ dickem Kupfer und Aluminiumblechen realisieren. Bei gleichzeitiger Verringerung des Elektrodenabstands erhöhen sich die MRI-Suszeptibilitätsartefakte, u. a. aufgrund der Verkleinerung des abzubildenden Volumens. Darüber hinaus entstehen während der Formierung gasförmige Reaktionsprodukte [95, 99, 100], die aus dem Zellgehäuse ausgeleitet bzw. entfernt werden müssen. Eine Verwendung des entwickelten Batteriegehäuses hätte zur Folge, dass die präparierte Zelle aus der Glovebox ausgeschleust, extern formiert und erneut eingeschleust werden müsste. In der Glovebox würde die Zelle geöffnet und neu präpariert werden müssen. Zudem wäre das entweichende Gas sachgemäß zu entsorgen.

Der Schweizer Batteriehersteller WYON mit Firmensitz in Appenzell Steinegg fertigt serienmäßig formflexible LIB, deren Gehäuse gänzlich aus Kunststoff bestehen. Die Zellen, die in Zusammenarbeit modifiziert wurden, eignen sich für NMR-Messungen (Abbildung 5.2). Die entstandenen WYON-Zellen wurden mit einem angepassten Parametersatz mittels 3 Vollzyklen formiert und anschließend verschlossen.

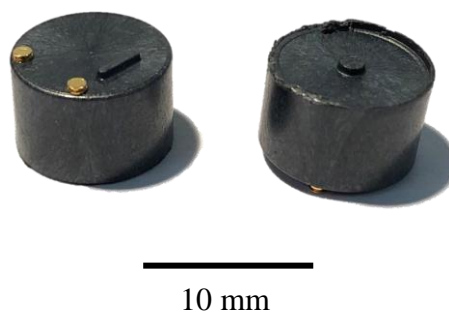


Abbildung 5.2: Eine von WYON hergestellte LIB auf LCO-Basis gegen Graphit. Die Kontakte der Stromableiter sind goldfarben auf der Oberseite der Zelle zu erkennen. Ebenso befindet sich dort eine stegförmige Markierung des Pluspols (links). Auf der Unterseite in der Mitte und am Rand sind Rückstände der Pressung zu sehen (rechts).

Die Batteriezelle besteht aus einer Graphitanode und einer LCO-Kathode, die im Rahmen des Fertigungsprozesses von Celgard®-Separatorfolie umschlossen wird. Für den geforderten Elektrodenabstand wurden zwei Whatman® Separatoren verwendet. Der Elektrolyt besteht aus den organischen Lösemitteln EC/EMC/DMC (geschützte Rezeptur von WYON). Als Leitsalz wurde LiPF_6 verwendet. Der Außendurchmesser betrug ca. $d = 9$ mm, die Höhe der zylinderförmigen Zelle ist $h = 5,6$ mm. Mittels μCT -Messungen beim Hersteller (Abbildung 5.3) wurde die Zelle nach der Fertigung auf Gaseinschlüsse überprüft.

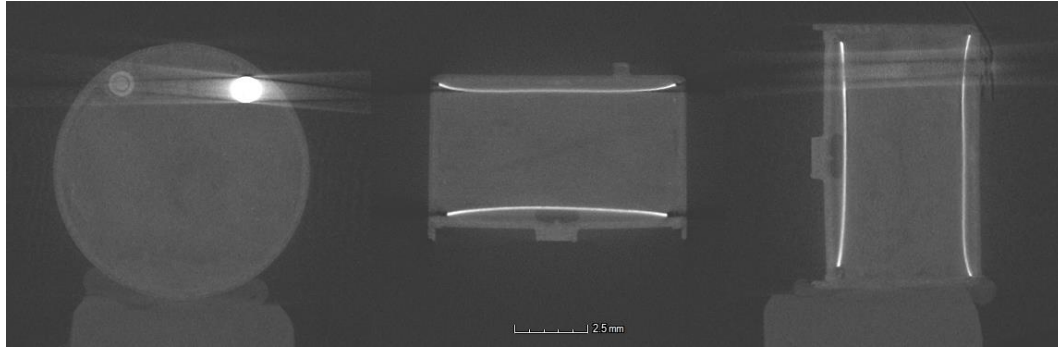


Abbildung 5.3: Axiale, sagittale und koronale μCT -Bilder des Herstellers bestätigen ein Elektrolytvolumen ohne Gaseinschlüsse zwischen dem Elektrodenpaar. Die hellen Bereiche werden durch die metallischen Kontaktierungen der Stromableiter verursacht.

Das sich aufgrund der verwendeten Materialien ergebende Spannungsfenster beträgt $U \in [3,0; \dots; 4,3]$ V bei einer Nennkapazität von $C_r = 1,6$ mAh bei $C/5$. Diese ergibt sich rechnerisch aus der Elektrodengeometrie und der flächenspezifischen Kapazität des Kathodenmaterials. Vor der Charakterisierung der Ionenkonzentrationsgradienten wurde ein Zyklus mit $I_0 = 500$ μA durchgeführt, was einer C-Rate von $C/3$ entspricht. Diese Nennkapazitätsbestimmung ergab eine reale Nennkapazität von $C_{\text{real}} = 5,6 C = 1,56$ mAh bei Raumtemperatur und $C/3$. Die Diskrepanz lässt sich zum einen durch den Verlust von Lithium während der Formierung erklären [1, 101, 102], aber auch durch den etwas höher angesetzten Entladestrom im Vergleich zu den Herstellerangaben. Im Nachgang der Experimente konnte allerdings eine erhöhte zyklische Alterung festgestellt werden, die sicher auch eine erhöhte kalendarische Alterung begleitet. Beides ist hinsichtlich des experimentellen Status der Zelle nicht ungewöhnlich.

5.2 Messparameter

Für die MRI-Experimente zur Charakterisierung der LIBs wurde die MSME-Pulssequenz auf einem Bruker 200 MHz Avance III HD-Spektrometer verwendet. Die Resonanzfrequenz für ${}^7\text{Li}$ beträgt bei $B_0 = 4,7\text{ T}$ 77,75 MHz und für ${}^1\text{H}$ 200,065 MHz. Ein MICWB40 Probenkopfträger (Abbildung 4.3) wurde zusammen mit den Birdcages für ${}^7\text{Li}$ und ${}^1\text{H}$ eingesetzt, die einen maximalen Probendurchmesser von $d = 25\text{ mm}$ erlaubten. Für die Ortskodierung standen beim vorhandenen Gradientensystem *micro2.5* Feldgradienten mit einer maximalen Gradientenstärke von $1,5\text{ T m}^{-1}$ zur Verfügung. Die Ansteuerung des Spektrometers und die Experimentrealisierung fand mittels der Herstellersoftware ParaVision 6 statt.

Die digitale Ortsauflösung der ${}^7\text{Li}$ -Messungen wurden zu $200\text{ }\mu\text{m}$ gewählt, um die zeitabhängigen Prozesse adäquat zeitaufgelöst zu erfassen. Darüber hinaus ist das komplette zylindrische Elektrolytvolumen in transversaler Ebene entweder 1D oder 2D unter Schichtselektion gemittelt gemessen worden, um das SNR zusätzlich zur Mittelung über mehrere Experimente ($N_{\text{acc}} = 128$) zu erhöhen. In Tabelle 5.1 sind die Messparameter zusammengefasst. Zusätzlich dazu wurden bei den 2D-Messungen (Abbildung 5.4) über 16 separat akquirierte Echos der MSME gemittelt. Die Repetitionszeit T_R wurde unter Berücksichtigung der Messzeit und der longitudinalen Relaxationszeit T_1 gewählt. Sie wurde für den verwendeten Elektrolyt 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1,v:v) zu $T_1 \approx 1\text{ s}$ bestimmt. Daher wird der Richtwert zur Festlegung der Repetitionszeit $T_R = 5 \cdot T_1$ eingehalten. Die Echozeit wurde aufgrund der transversalen Relaxation klein gehalten. Die Messzeit der Experimente T_A variiert aufgrund der unterschiedlichen Dimensionalitäten.

Tabelle 5.1: Übersicht der Messparameter für die ortsaufgelösten 1D und 2D ${}^7\text{Li}$ NMR-Messungen an der WYON-Zelle und der NMR-LIB

| Parameter | 1D | | 2D |
|---|------|---------|-----------|
| | WYON | NMR-LIB | NMR-LIB |
| N_{acc} | | | 128 |
| T_R [s] | | 5 | 4,6875 |
| τ_E [ms] | 2,0 | 2,7 | 3,2 |
| FOV [mm] / [mm x mm] | 8 | 15 | 18 x 18 |
| ST [mm] | 10 | 15 | 18 |
| Anzahl digitaler Punkte [px] | 40 | 75 | 90 |
| Ortsauflösung [μm] / [μm x μm] | | 200 | 200 x 200 |
| T_A [h] | | 0,178 | 15,0 |

5.3 1D- und 2D-orts aufgelöste NMR an elektrisch offenen Experimentalzellen

Bevor zeitveränderliche Prozesse an den experimentellen LIBs betrachtet werden, wurde das System im statischen Zustand bei offenem Stromkreis gemessen, um die Probe einerseits auf potenzielle Gaseinschlüsse und andererseits die Abdichtung an den Bohrungen zu überprüfen. Bezüglich der Untersuchung der Bohrungen auf deren Dichtigkeit ist anzumerken, dass diese primär der Sicherheit dient. Die Stromableiter der Elektroden müssen mit elektrisch leitfähigem Material kontaktiert werden, um externes elektrisches Potential an die Experimentalzelle anzulegen. Beim Assemblieren der Zelle und Einschrauben des unteren Abschnitts des Gehäuses wird überstehender Elektrolyt in den Gewindengang gepresst und kann bis zur Position des Berührens des O-Rings austreten. Die benötigte Menge wurde iterativ ermittelt, so dass so wenig Elektrolyt wie möglich beim Verschrauben austrat und in den Porenraum gelangte. Der Kompromiss galt einer ausreichenden Menge zur Sicherstellung intakter ionischer Leitpfade, der Vermeidung von Gaseinschlüssen und eines geringen Innendrucks durch die eine verbleibende Menge Elektrolyt nach Abdichtung. In den orts aufgelösten 1D- und 2D-NMR ^7Li -Messungen (Abbildung 5.4) ist zu erkennen, wie wenig Elektrolyt sich im Gewindengang befindet. Bei den gewählten FOVs der 1D-Messungen liegt der Gewindengang etwa bei $z < 1\text{ mm}$ und bei 2D-Messungen $z < 4\text{ mm}$.

Es ist eine homogene Verteilung des Elektrolyten entlang z zu beobachten. Durch geringe Unterschiede in der Signalintensität lassen sich in Abbildung 5.4b die Separatorlagen gut erkennen. Die Anode ist mit niedriger Signalintensität bei $z = 14\text{ mm}$ sichtbar, wohingegen sich die Kathode bei $z = 4\text{ mm}$ befindet und im Bild eher diffus erscheint. Ober- und unterhalb der Elektroden sind die Bohrungen zu sehen, in denen sich wie im Gewindengang – aus der geringen Signalintensität schließend – nahezu kein Elektrolyt befindet. Abweichend zu Tabelle 5.1 betrug die Ortsauflösung für diese Messung in Abbildung 5.4a 70 Pixel, $T_R = 10\text{ s}$ und $N_{\text{acc}} = 64$. Im Allgemeinen bestätigen diese Messergebnisse die Probenvorbereitung und das Vorgehen beim Zusammenbau der Experimentalzelle, was gute Voraussetzungen für die Messungen zeitveränderlicher Prozesse schafft. Die Normierung der Signalintensität in Abbildung 5.4a wurde mit $S_0 = 226,14$ durchgeführt, was der maximalen Signalintensität des 1D-Experiments entsprach.

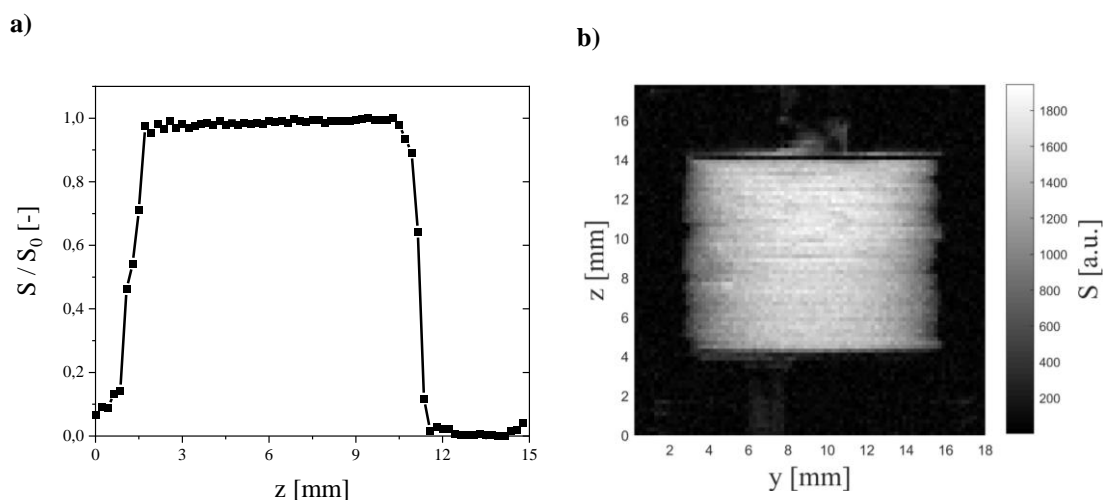


Abbildung 5.4: a) 1D und b) 2D ^7Li MRI-Messungen der eigens entwickelten Experimentalzelle zur Messung der Elektrolytverteilung, zum Ausschluss von Gaseinschlüssen und zum Nachweis einer geringen Menge Elektrolyt im Gewindengang. Die Messungen wurden an Proben durchgeführt, in denen die folgenden Aktivmaterialien verwendet wurden: 1D: NCA / LCO gegen Graphit und 2D: NMC gegen Graphit (entnommen aus [103]).

5.4 Konzentrationsgradienten im Elektrolytvolumen der WYON-Zelle

5.4.1 Sequenz der Lade- und Entladezyklen

Mit der experimentell bestimmten Nennkapazität lassen sich die Stromstärken zu den gewählten C-Raten bestimmen. Dabei sind die Messeinstellungen aus Kapitel 5.2 zu berücksichtigen, da die zeitliche Auflösung die Messung der Änderung der Ionenkonzentrationsverteilung erlauben soll. Mit einer Messzeit von ca. 10 min können bei einer Stromrate von 1C sechs Profile gemessen werden. Aufgrund der benötigten zeitlichen Auflösung und auch aus Gründen des Schutzes der Elektrodenmaterialien gegen eine zu starke Belastung durch hohe Stromstärken, wird $1C \cong 1,5 \text{ mA}$ als maximale Stromstärke gesetzt. Die anderen Stromstärken der Stromraten C/2, C/3, C/5, C/10 und C/20 ergeben sich nach Gleichung 5.1.

$$X = \frac{I_0(XC)}{C_{\text{real}}} \xrightarrow{\text{z.B.}} I_0(C/20) = \frac{1}{20 \text{ h}} \cdot 1,56 \text{ mAh} \approx 75 \mu\text{A} \quad (5.1)$$

Die Konzentrationsprofile wurden bei sechs unterschiedlichen Stromstärken gemessen. Die höchste Stromstärke wurde zuletzt angelegt, um einen eventuell auftretenden Funktionsverlust ans Ende des Experiments zu legen (Abbildung 5.5). Zu hohe Stromstärke zu Beginn des Experiments und dadurch resultierende irreversible Schäden gilt es für eine Charakterisierung der Konzentrationsgradienten auszuschließen.



Abbildung 5.5: Reihenfolge der Stromstärken $I_0(XC)$, bei denen jeweils die 1D-Konzentrationsprofile gemessen werden.

Der Grund, die Reihenfolge derart festzulegen, liegt darüber hinaus bei der Empfehlung des Herstellers. Hintergrund ist die ohnehin existente Limitierung des Ladestroms auf nominell 1C und des Entladestroms auf 2C bei konventionellen Batteriezellen dieser Serie. Darüber hinaus sind zweistündige Ruhephasen in die Lade- und Entladesequenz integriert worden (Abbildung 5.6), in denen die OCV gemessen wird.

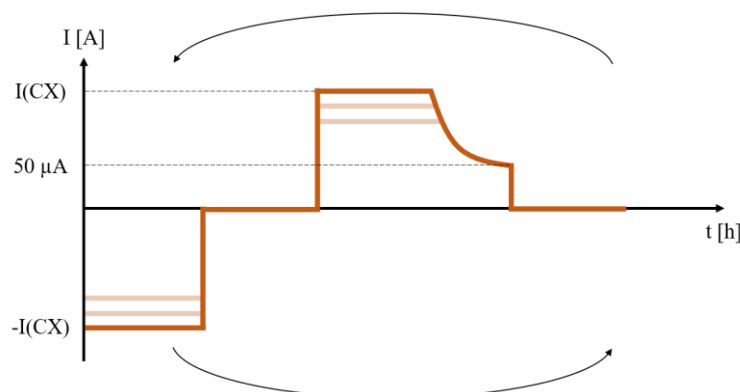


Abbildung 5.6: Lade- und Entladesequenz inkl. zweistündiger Ruhephase. Nach Ablauf der Sequenz beginnt eine erneute Entladung mit neuer Stromstärke. Das gesamte Experiment besteht insgesamt aus sechs Stromstärken.

Die Ruhephasen erlauben den Ausgleich der Konzentrationsgradienten im Elektrolytvolumen. Im Idealfall beginnt der darauffolgende Entlade- bzw. Ladevorgang im Konzentrationsgleichgewicht. Für den Fall, dass vorzeitig ein neuer Sequenzabschnitt startet, kann unter Umständen nicht der maximale Konzentrationsgradient für die jeweilige Stromstärke gemessen werden, bevor die Entlade- bzw. Ladeschlussspannung erreicht wurde. Die gesamte Sequenz des Experiments umfasst ein Entladen mit Konstantstrom, gefolgt von einer Ruhephase. Das darauffolgende CC-Laden wird, wie für LIBs üblich, mit einer CV-Phase abgeschlossen und geht in die jeweilige Ruhephase über. Für jeden neuen Abschnitt der Sequenz werden damit gleiche Ausgangsbedingungen hinsichtlich der Startkapazität geschaffen. Die Stromstärken der CC-Phasen sind dabei symmetrisch. Lade- und Entladeschlussspannung liegen bei 4,3 V bzw. 3,0 V. Das Abbruchkriterium für die CV-Phase liegt bei $i \leq 50 \mu\text{A}$.

5.4.2 Konzentrationsgradienten in Abhängigkeit von der Stromstärke

Im ersten Abschnitt der CCCV-Sequenz (Abbildung 5.6) wird die LIB entladen, weshalb ein negativer Gradient hin zu höheren z -Werten, d. h. hin zur Kathode, zu erwarten ist. Umgekehrt wird ein positiver Gradient für den Ladevorgang erwartet. Das ^7Li MRI-Intensitätsgefälle $\Delta S(z, t) / \Delta z$ spiegelt dabei die Konzentrationsverteilung der Li^+ -Ionen im Elektrolyten wider (Abbildung 5.7). Die Positionen der Elektroden lassen sich erkennen, da sich im Profil der Ausgangssituation die Intensität $S(z, t = 0)$ von 0 a.u. auf $\approx 3,0 \cdot 10^4$ a.u. (Anode: $z = 2$ mm) bzw. von $3 \cdot 10^4$ auf 0 a.u. (Kathode, $z = 6$ mm) ändert, was einen Elektrodenabstand von 4 mm erkennen lässt. Mit einer Ortsauflösung von $200 \mu\text{m}$ entlang eines Ausschnitts von 8 mm (Kapitel 5.2) ergeben sich etwa 20 Punkte entlang des Elektrodenabstandes. Vor dem Start der Sequenz ist eine homogene Verteilung der Li^+ anhand der im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konstanten Signalamplitude zu erkennen.

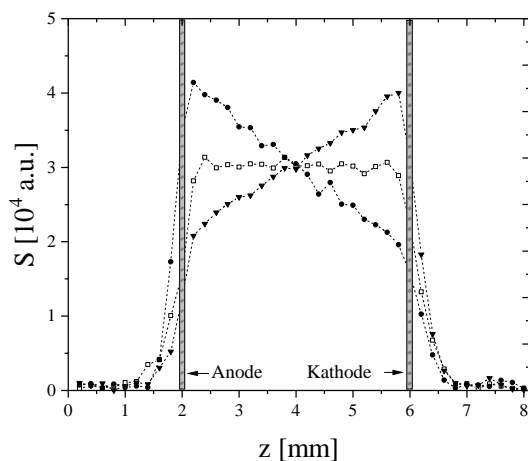


Abbildung 5.7: ^7Li -Profile, gemessen an der LIB von WYON während der CCCV-Sequenz mit $C/2 = 750 \mu\text{A}$. Gezeigt sind die Profile in der Ausgangssituation (\square) und bei den maximalen Gradienten für Entladung (\bullet) und Ladung (\blacktriangledown). Bei $z = 2$ mm ist die Anode, bei $z = 6$ mm die Kathode lokalisiert.

Für die Datenprozessierung wird ein Teilbereich des Elektrolytvolumens entlang z definiert. Zum einen ist dieser Schritt aufgrund der limitierten 1D-Ortsauflösung der Profile $S(XC, z, t)$ notwendig. Zu erkennen ist dieser Einfluss in den Bereichen der Elektroden, da die 1D-Ortsauflösung mit $200 \mu\text{m}$ gegenüber den Abmessungen der Batterie verhältnismäßig grob gewählt ist. Das gemessene FOV von $z_i \in [0; \dots; 8,0]$ mm mit $i \in [1; \dots; 40]$ wird für die Bestimmung des Konzentrationsgradienten um 10 bzw. 11 Randpixel auf

$z_i \in [2,2; \dots; 5,8]$ mm mit $i \in [11; \dots; 29]$ reduziert. Zum anderen wird eine ROI definiert, um die Intensitätswerte auf eine Referenzintensität $S_0(XC)$ zu normieren, damit am Ende die relative Änderung während der CCCV-Sequenz bei unterschiedlichen Stromstärken verglichen werden kann. Diese Referenz wird für jede Stromrate neu berechnet und variiert durch die Ruhephase und die damit verbundene Rückkehr in einen dem Ausgangszustand ähnlichen Zustand. Die Berechnung von $S_0(XC)$ erfolgt mittels Gleichung 5.2.

$$S_0(XC) = \frac{1}{19} \cdot \sum_{i=11}^{i=29} S(XC, z_i, t = 0) \quad (5.2)$$

Die Werte für die Referenzintensität $S_0(XC)$ je nach C-Rate sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Darin finden sind auch die Zeitintervalle t_{exp} der CCCV-Sequenzdurchläufe zu finden, die für die Normierung der Experimentzeiten in Abbildung 5.8 verwendet wurden.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die normierten Intensitätswerte $S(XC, z, t) / S_0$ an lediglich zwei Punkten der Profile als Funktion der Experimentzeit betrachtet: $z = 2,2$ mm und $z = 5,8$ mm, d. h. nahe der Anode bzw. Kathode (Abbildung 5.8). Ein weitere Grund ist, dass im Elektrolytvolumen direkt an den Elektroden die Konzentrationsänderung bei Ladungstransport zuerst auftritt. Dass die normierten Intensitätswerte bei $t / t_{\text{exp}} = 0,5$ bzw. $= 1$ von $S(XC, z, t) / S_0 = 1$ abweichen, beruht auf einer Kombination aus der Bestimmung von $S_0(XC)$ bei noch nicht vollständig abgeschlossener Rückkehr ins Ionenkonzentrationsgleichgewicht und der limitierten Messgenauigkeit nahe den Elektroden. Die Spreizung zwischen den normierten Intensitätswerten nahe der Anode ($z = 2,2$ mm) und der Kathode ($z = 5,8$ mm) ist deutlich zu erkennen und symmetrisch im Rahmen der Messgenauigkeit. Sie kann – bis auf weiteres ohne Quantifizierung – als Konzentrationsgradient verstanden werden. Der zunehmende Abstand beider normierten Intensitätswerte bei $z = 2,2$ mm und $z = 5,8$ mm zu $S(XC, z, t) / S_0 = 1$ korreliert mit dem Ladungstransport und bricht ab, wenn die Entladeschlussspannung erreicht ist.

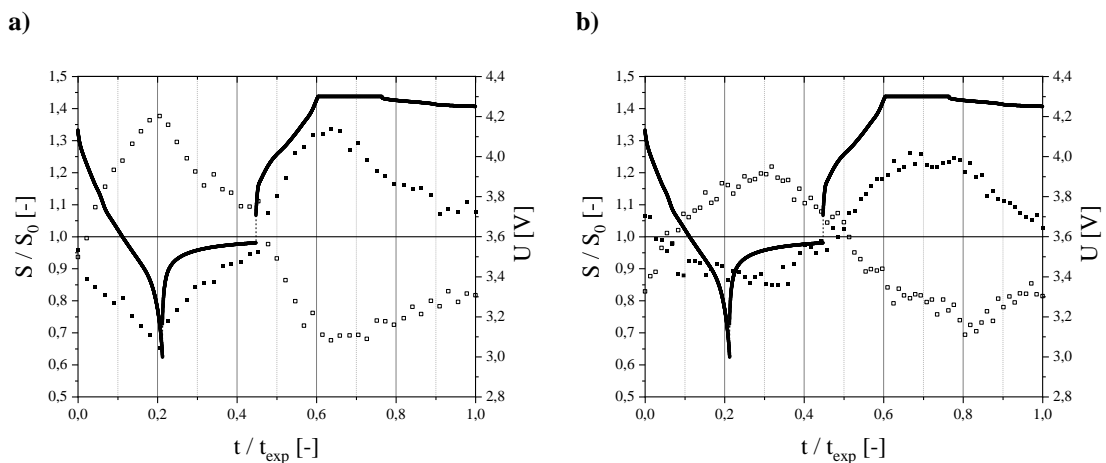


Abbildung 5.8: Normierte Intensitätsänderung $S(XC, z, t) / S_0$ für $z = 2,2$ mm (□) und $5,8$ mm (■) als Funktion der normierten Experimentzeit t / t_{exp} während einer Entladung, Ladung und den Ruhephasen mit a) C/2 und b) C/5. Aus der Spreizung zwischen den beiden Intensitätswerten können Konzentrationsgradienten abgeleitet und mit der extern gemessenen Spannung $U(t / t_{\text{exp}})$ (●) zeitlich verknüpft werden.

Außerdem zeigt die extern gemessene Zellspannung als Funktion der Experimentzeit $U(t / t_{\text{exp}})$ einen, mit der Spreizung weitestgehend konsistenten Verlauf. Bei Entladung findet der Ladungstransport in Richtung der Kathode statt, weshalb zum einen Die Zellspannung abnimmt und sich der Konzentrationsgradient ausbildet. Nach Erreichen der Entladeschlussspannung findet in der Ruhephase der Ausgleich des Gradienten statt, bevor sich in der CCCV-Phase der Gradient mit umgekehrtem Vorzeichen ausbildet und die Spannung steigt. Die Vorzeichenumkehr von $S(XC, z, t) / S_0$ für beide Positionen ist in Form des Wechsels über bzw. unter $S(XC, z, t) / S_0 = 1$ für $S(z = 2,2 \text{ mm})$ bzw. $S(z = 5,8 \text{ mm})$ zu beobachten. Die Spreizung nimmt ebenfalls bis zum Erreichen der Ladeschlussspannung zu. In der CV-Phase nimmt der Konzentrationsgradient ab, bevor der Ladeschlussstrom von $50 \mu\text{A}$ erreicht wurde. Dieser Sachverhalt ist auch bei kleinen C-Raten zu erkennen (Abbildung 5.8b). Darüber hinaus lassen sich bei kleineren Stromraten mehrere Asymmetrien erkennen: **i)** der maximale und minimale Intensitätswert beim Erreichen der Entladeschlussspannung sind nicht mehr symmetrisch zu $S(XC, z, t) / S_0 = 1$ und **ii)** die Änderung von $S(XC, z, t) / S_0$ unterscheidet sich ab einer bestimmten Spannung deutlich. In Abbildung 5.8 ist bei einer Stromrate von $C/2$ kein signifikanter Unterschied im maximalen / minimalen Intensitätswert zu erkennen. Grund hierfür ist die Geschwindigkeit des Ladungstransports, hervorgerufen durch die hohe Stromstärke und die damit verbundene Ausprägung der Senke an der positiven Elektrode. Für geringere Stromraten, i.e. $\leq C/5$, wurde beobachtet, dass der maximale bzw. minimale Intensitätswert auf der Anodenseite stärker ausgeprägt ist als auf der Kathodenseite (Tabelle 5.2). Im Falle der Entladung befindet sich das Maximum für $S(XC, z, t) / S_0$ bei $z = 2,2 \text{ mm}$ und das Minimum bei $z = 5,8 \text{ mm}$. Während der Ladung gilt dieser Sachverhalt genau umgekehrt.

Tabelle 5.2: Extremwerte der Intensitäten für die beiden elektrodennahen Punkte, entsprechend des Ablaufs der Stromstärkensequenz sortiert (Abbildung 5.5).

| C-Rate XC | Entladen | | Laden | |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | max $S(XC, z, t) / S_0$ [-] | min $S(XC, z, t) / S_0$ [-] | max $S(XC, z, t) / S_0$ [-] | min $S(XC, z, t) / S_0$ [-] |
| C/2 | 1,38 | 0,65 | 1,34 | 0,68 |
| C/3 | 1,30 | 0,75 | 1,27 | 0,67 |
| C/5 | 1,22 | 0,85 | 1,26 | 0,69 |
| C/10 | 1,14 | 0,91 | 1,17 | 0,75 |
| C/20 | 1,08 | 0,93 | 1,15 | 0,79 |
| 1C | 1,35 | 0,69 | 1,23 | 0,75 |

Während der Entladung mit $C/5$ beträgt $\max(S / S_0) = 1,22$ wohingegen $\min(S / S_0) = 0,85$ ist. Daraus lässt sich das relative Verhältnis der Abweichung zu $S / S_0 = 1$ zu $1,47$ bestimmen. Gegenübergestellt ergibt sich bei der Entladung mit $C/2$ dieses Verhältnis zu $1,09$. Daraus kann eine stärkere Asymmetrie der Konzentrationsgradienten bei geringen Stromraten abgeleitet werden, die in Zusammenhang mit dem verwendeten Aktivmaterial und der mechanischen Belastung bei Interkalation steht. Zudem ist festzuhalten, dass Migration und Diffusion bei geringen Stromraten an Bedeutung gewinnen, wodurch sich nicht nur eine Veränderung der gleichmäßigen Auslenkung auf Anoden- und Kathodenseite, sondern auch eine Verschiebung des Symmetriepunkts des Elektrodenabstands ergibt. Diese ist durch das Ausbilden einer Vorzugsrichtung der Migrationsbewegung entlang des elektrischen Feldes hervorgerufen. Die charakteristischen Veränderungen der OCV in Abhängigkeit vom verwendeten

Aktivmaterial werden im Allgemeinen bei geringen Stromraten deutlicher erkennbar. Der angesprochene Spannungsbereich befindet sich beim Zyklus mit $C/5$ fürs Entladen bei ca. $U = 3,9$ V und fürs Laden bei ca. $U = 4,1$ V, was einem SOC von ca. 80 % gleicht (Abbildung 5.8). In diesem Bereich fällt auf, dass sich die zeitliche Änderung des Intensitätswerts für Anode und Kathode unterscheidet. An der Kathode ist ein Abflachen zu erkennen, wohingegen an der Anode $\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{S}{S_0} \right) > 0$ bzw. < 0 bleibt, je nach Entladen bzw. Laden. Ein ungleiches Interkalationsverhalten der Elektroden bei geringen Stromraten ist die am naheliegendste Erklärung. Insbesondere beim Ladevorgang ist dieser Sachverhalt stärker ausgeprägt. Für geringere C-Raten ist die Veränderung des Monotonieverhaltens von $\Delta S / S_0$ ebenfalls zu beobachten, wenngleich dort die Auswertung fehleranfälliger wird, da sich die relative Änderung nahe des Rauschniveaus bewegt.

In einem zweiten Ansatz der Dateninterpretation werden die Messpunkte der normierten Intensität $S(XC, z, t) / S_0$ zwischen $z = 2,2$ mm und $z = 5,8$ mm linear als Funktion des Orts z modelliert (Gleichung 5.3). Damit können die ^7Li 1D-Profile als Funktion der Stromrate, der Zeit und des Orts direkt verglichen werden. Das Ergebnis der Modellierung $S_{\text{Modell}}(XC, z, t)$ besteht aus der Steigung $\frac{\Delta(S(XC, z, t) / S_0)}{\Delta z}$ und der extrapolierten Intensität $\tilde{S}(z = 0)$ (y-Achsenabschnitt der linearen Modellierung).

$$S_{\text{Modell}}(XC, z, t) = \frac{\Delta(S(XC, z, t) / S_0)}{\Delta z} \cdot z + \tilde{S}(z = 0) \quad (5.3)$$

Der Fokus liegt an dieser Stelle jedoch nicht auf der akkuraten Modellierung der Ionenkonzentration, sondern vielmehr auf der Gegenüberstellung der Beobachtungen bei unterschiedliche Stromraten. Gerade bei geringen Stromraten, wie beispielsweise $< C/2$, ist der Gradient wenig ausgeprägt und die Modellierung damit statistisch unsicher. Aus diesem Grund werden zur Rauschunterdrückung die Steigungsdaten $\frac{\Delta(S(XC, z, t) / S_0)}{\Delta z}$ durch eine gleitende Mittelwertbildung (engl. moving average) über fünf Punkte entlang t / t_{exp} geglättet (Abbildung 5.9). Dabei wird der gleitende Mittelwert von $\frac{\Delta(S(XC, z, t) / S_0)}{\Delta z}$ im Folgenden mit $\Delta S_{\text{MA}}(t / t_{\text{exp}}) / \Delta z$ bezeichnet und erleichtert den Vergleich der Konzentrationsgradienten bei unterschiedlichen Stromstärken.

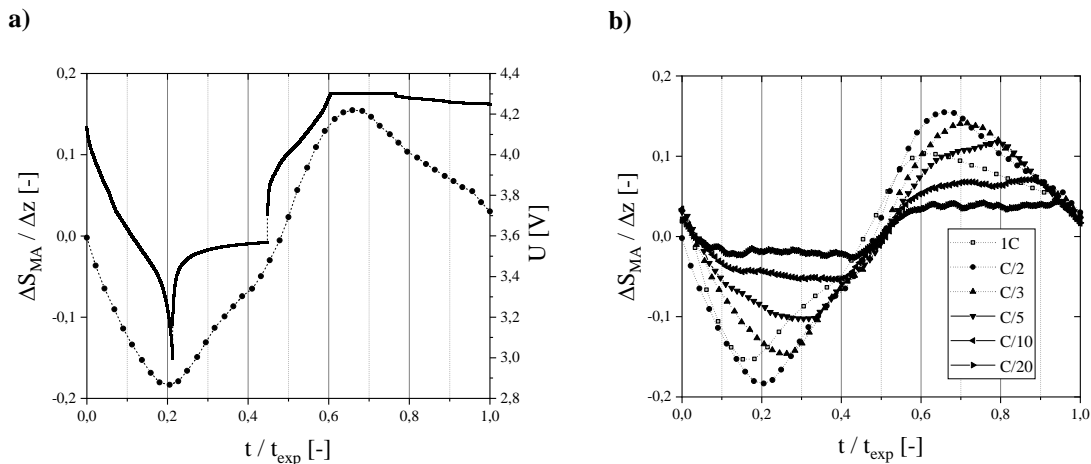


Abbildung 5.9: **a)** $\Delta S_{\text{MA}}(t / t_{\text{exp}}) / \Delta z$ (●) im Bereich $z \in [2,2; \dots; 5,8]$ mm und Zellspannung $U(t / t_{\text{exp}})$ (■) für $C/2$ als Funktion der normierten Zeit t / t_{exp} . **b)** $\Delta S_{\text{MA}}(t / t_{\text{exp}}) / \Delta z$ für die untersuchten C-Raten. Die Li^+ -Konzentrationsgradienten nehmen als Funktion der C-Rate ab, wobei 1C separat zu betrachten ist. Die gestrichelten Linien dienen der besseren Übersichtlichkeit.

Für die erste der untersuchten Stromraten $C/2$ ist die Zellspannung während der Experimentsequenz zusammen mit der Intensitätsänderung $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$ im Bereich $z \in [2,2; \dots, 5,8]$ mm dargestellt (Abbildung 5.9a). Zu Beginn befindet sich das System in der Ruhephase, weshalb der Konzentrationsgradient bei $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z = 0$ liegt. Mit zunehmender Entladedauer sinkt die Zellspannung entsprechend der OCV-Charakteristik, und der Konzentrationsgradient bildet sich aus. Der maximale Gradient tritt zeitgleich mit dem Erreichen der Entladeschlussspannung auf, wobei auf die Zeitunschärfe durch gleitenden Mittelwert und Messdauer hinzuweisen ist. Anschließend steigt $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$ wieder, da sich während der Ruhephase der Konzentrationsunterschied entsprechend des 2. *Fick'schen Gesetz* ohne treibende Kraft ausgleicht. Während der darauffolgenden Konstantstromladung mit $C/2$ steigt $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$ und erreicht sein Maximum bei 0,167 in der ersten Hälfte der CV-Phase (Abbildung 5.9b). Bei den anderen Stromstärken ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Interessant ist das Verhalten für 1C: dort ändert sich auch bereits während der CV-Phase die Monotonie von $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$. Der Erwartung entsprechend, sinkt mit abnehmender Stromstärke der Betrag des maximalen Konzentrationsgradienten (Tabelle 5.3). Ab einer Stromrate $\leq C/5$ verringert sich bereits während der Lade- bzw. kurz vor der CV-Phase $\frac{\partial}{\partial t}(\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z)$. Sobald die Ruhephasen beginnen, steigt die Zellspannung wieder an. In den ^7Li -Intensitätsmessungen und den daraus abgeleiteten Werten für $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$ während der Ruhephasen kann festgestellt werden, dass sich die Änderungen für alle Stromraten qualitativ ähnlich verhalten. Der Ausgleich des Konzentrationsgradienten mittels Diffusion wird nur durch die geometrische Hinderung durch den Separator verringert. Bei ausreichend langer Ruhephase wird eine konstante Ionenkonzentration zwischen den Elektroden erreicht, was $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z = 0$ bedeutet. $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z \neq 0$ bei $t/t_{\text{exp}} = 1$ bzw. bei $t/t_{\text{exp}} = 0$ in den nachfolgenden Messungen bei anderen C-Raten bedeutet, dass die Ruhephase mit zwei Stunden, zu kurz bemessen war.

Tabelle 5.3: Übersicht über die Experimentparameter und -ergebnisse der CCCV-Sequenz. Aus der Modellierung der Profile ergeben sich die maximalen und minimalen Konzentrationsgradienten für Laden und Entladen.

| C-Rate XC | S_0 (XC) [10^4 a.u.] | t_{exp} [h] | max $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$ [-] | min $\Delta S_{\text{MA}}(t/t_{\text{exp}})/\Delta z$ [-] |
|----------------------------|---|--|---|---|
| C/2 | 3,01 | 8,21 | 0,167 | -0,197 |
| C/3 | 3,04 | 9,89 | 0,145 | -0,156 |
| C/5 | 3,01 | 13,46 | 0,124 | -0,108 |
| C/10 | 3,03 | 22,26 | 0,073 | -0,058 |
| C/20 | 3,02 | 39,82 | 0,048 | -0,032 |
| 1C | 3,03 | 6,17 | 0,110 | -0,178 |

Mittels der ^7Li MRI-Intensitätsprofilen wurde die Ionenverteilung während des Ladungstransports mit variabler Stromstärke quantifiziert. Dabei können Lade- und Entladevorgang abgebildet und mit Prozessen auf der Elektrodenskala verknüpft werden. Eine asymmetrische Ionenkonzentrationsverteilung, oder eine unterschiedlich ausgeprägte Änderung des Konzentrationsgradienten ist für eine Untersuchung der optimalen Betriebsparameter einer LIB, d. h. bezüglich maximaler Entlade- bzw. Ladeströme, von großem Interesse.

5.5 1D-orts aufgelöste Relaxationsstudie an der NMR-LIB

Neben der Ionenkonzentration während der Ladezyklen kann ein weiterer Aspekt der Charakterisierung des Elektrolyts in LIBs mittels NMR adressiert werden. Die Relaxationsrate R_2 beschreibt, wie schnell die transversale Komponente der Magnetisierung nach einem oder mehreren RF-Pulsen in den Gleichgewichtsstand der kompletten Unordnung (Kohärenzverlust) zurückkehrt. Die Möglichkeit, orts aufgelöst zu messen, bietet den Vorteil, zeitlich und örtlich veränderliche Prozesse zu beobachten. Die Ergebnisse der Relaxationsstudie sind in [103] veröffentlicht.

5.5.1 Motivation für die Untersuchung der Relaxationsrate

Für einen langfristig reversiblen Interkalationsprozess an der Anode wird neben anderem eine stabile SEI benötigt [1, 4]. Die ionendurchlässige SEI verändert sich während der Lebensdauer einer LIB, beispielsweise durch die Volumenausdehnung der Aktivmaterialpartikel. Sie bildet sich lokal und kontinuierlich neu. Die SEI wird initial durch die Formierung mit ein oder mehrere Zyklen bei geringer Stromstärke erzeugt. Die Anzahl der Zyklen sowie die Ausprägung der Formierung hängen von Aktivmaterial und Elektrolyt ab, wobei die Hersteller erfahrungsbasierte Prozeduren entwickelt haben. Im Allgemeinen wird die Formierung direkt nach der Elektrolytbefüllung einer Zelle durchgeführt, um weiteren Veränderungen der Zelle vorzubeugen. Diese werden durch die niedrige Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode verursacht, da unter- bzw. oberhalb eines bestimmten Spannungsbereichs die chemische Stabilität nicht mehr gewährleistet ist [4, 95]. Die Konsequenz ist eine Veränderung der Grenzschicht- und Elektrolytzusammensetzung, wobei u. a. Lösemittelmoleküle und die Ionen des Leitsalzes in die Reaktionen involviert sind. Mittels ^1H - und ^7Li -NMR wird daher untersucht, wie sich der Elektrolyt in einer Experimentalzelle ändert, wenn zuvor **keine** Formierung durchgeführt wurde. Dazu werden 1D-Profile gemessen, wobei jede MSME-basierte Messung 16 Echos umfasst. Dadurch wird eine 1D-orts aufgelöste Messung der Relaxationsrate ermöglicht. Zusätzlich wird die OCV gemessen und mit den NMR-Ergebnissen korreliert.

5.5.2 Signalabnahme in eindimensionalen Intensitätsprofilen

Die Orientierung der Elektrodenanordnung entspricht der Einführung aus Abbildung 4.2. Im Gegensatz zur LIB von WYON befindet sich die Anode bei $z = 12$ mm und damit oberhalb der Kathode bei $z = 2$ mm. Es wurden insgesamt 1380 $^7\text{Li}^+$ 1D-Profile entlang z , d. h. rechtwinklig zu den zylindrischen Elektroden gemessen, um die Elektrolytveränderung aufgrund der fehlenden Formierung zu charakterisieren (Abbildung 5.10). Die zeitliche Auflösung liegt bei 10 min und ist hauptsächlich durch die Repetitionszeit $T_R = 5$ s und die Anzahl der akkumulierten Experimente $N_{\text{acc}} = 128$ bestimmt. Jedes Experiment besteht aus 16 separat akquirierten Echos, jeweils mit der Echozeit $n \cdot \tau_E$ mit $n \in [1; 16]$ und $\tau_E = 2,7$ ms. Die zeitliche Mittelung der Profile über 10 min mittelt selbstredend die Intensitätsänderung über diesen Zeitraum. Jedoch ist die Prozessgeschwindigkeit weitaus langsamer als die Zeit für eine Messung, weshalb dieser Effekt als vernachlässigbar betrachtet wird. Die automatisierte Auswertung der Daten wird mittels einer Methode zur zeitlich veränderlichen Profilanalyse als Funktion der Zeit realisiert [104]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in Abbildung 5.10 nur jedes 60te Profil und jeweils nur das erste Echo im Bereich von $t \in [0; 250]$ h gezeigt. Die gesamte Experimentzeit betrug $t_{\text{exp}} = 523$ h.

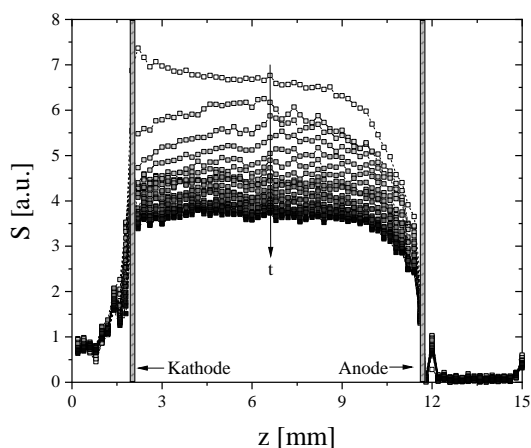


Abbildung 5.10: ${}^7\text{Li}$ 1D-Profile der NMR-LIB jeweils des ersten MSME-Echos mit $\tau_E = 2,7$ ms. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, ist nur jedes 60te Profil gezeigt, ebenso wie Verbindungsstriche zwischen den Datenpunkten eingefügt. Die Signalintensität nimmt während der Experimentzeit $t \in [0; 250]$ h ab. Zusätzlich sind die Positionen der Elektroden markiert (mit Änderungen entnommen aus [103]).

Die 1D-Profile des ersten Echos weisen auf unterschiedliche Prozesse mit verschiedenen Zeitskalen hin. Gerade im unmittelbaren Bereich der Elektroden sind bereits zu Beginn des Experiments Intensitätsgradienten zu erkennen. Diese sind nicht auf lokale und zeitunabhängige Suszeptibilitätsartefakte zurückzuführen, da sich die Vorzeichen der Gradienten mit der Zeit ändern und mit einer Spinechosequenz gemessen wurde.

Die Intensität des ersten Profils (Abbildung 5.10) steigt von der Mitte bei $z = 6,6$ mm von dem Wert $S = 6,8$ a.u. in Richtung der Kathode auf $S = 7,4$ a.u. und sinkt in Richtung Anode auf $S = 3,4$ a.u. Als Funktion der Zeit nimmt $S(z, t)$ über die gesamte Dauer des Experiments ab, jedoch wird die integrale Änderungsamplitude geringer. Zusätzlich fallen Veränderungen der Gradienten in Richtung der Elektroden auf: Der zunächst positive Gradient in Richtung der Kathode nimmt im Verlauf des Experiments ab und ändert sogar ab ca. $t = 2$ h das Vorzeichen. Der Gradient in Richtung der Anode gleicht sich hin zur konstanten Intensitätsverteilung entlang z allmählich an, wenn auch im Bereich von $z \in [10; 12]$ mm eine Intensitätsabnahme bestehen bleibt. Physikalisch betrachtet können weder metallisches Lithium noch Lithiumionen den Beobachtungsraum verlassen, es sei denn, es liegt eine Leckage vor. Allerdings galt dies als strenges Konstruktionskriterium, und zudem wurde auf Dichtigkeit im Umfeld des Experiments geprüft. Daher kann eine solche Erklärung für die Intensitätsabnahme ausgeschlossen werden. Nichtsdestotrotz zeigen die Profile eine zeitabhängige Li^+ -Signalabnahme im Elektrolytvolumen, was in der Konzentration oder aber in den NMR-Eigenschaften der Ionen selbst begründet sein kann. Letzteres könnte auf transversale Relaxation durch Fluktuationen der quadrupolaren und der Hyperfeinwechselwirkungen zurückzuführen sein, weniger auf die der dipolaren Kopplung. Aus diesem Grund wurden die Relaxationsraten R_2 gemessen und analysiert.

5.5.3 Orts- und zeitaufgelöste Relaxationsraten

$R_2(z, t)$ für ${}^7\text{Li}$ wurde aus den 16, jeweils separat in den 1D MSME-Experimenten akquirierten Echos bestimmt. Die Abnahme der Signalintensität in den Profilen wird entlang der *Bloch-Gleichungen* (Gleichung 2.3 und 2.4) modelliert (Abbildung 5.11a). Zu Beginn des Experiments war R_2 entlang z im Bereich von $R_2 \in [1; 4] \text{ s}^{-1}$ quasi konstant. $R_2(z, t)$ nahm dann mit t deutlich zu. Nach $t > 6 \text{ h}$, d. h. nach dem Zeitpunkt der Umkehrung der Zellspannung, wird der Anstieg von R_2 in der Nähe der Kathode dominant, zur Anode hin werden vergleichsweise kleinere Werte beobachtet. Ab $t = 523 \text{ h}$ wird ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Zusammenfassend zeigen die Daten einen deutlich ausgeprägten Anstieg von $R_2 \approx 1 \text{ s}^{-1}$ bis zu $R_2 \approx 100 \text{ s}^{-1}$. Bis $t = 80 \text{ h}$ fällt der Anstieg mit dem monotonen Absinken der Leerlaufspannung zusammen, die sich nach ca. 80 h dem Spannungsminimum von $U = -2,023 \text{ V}$ nähert (Abbildung 5.11b). Eine detaillierte Analyse von $R_2(z, t)$ ergab eine nahezu konstante und homogene Verteilung entlang z bis zur Polaritätsumkehr der Zellspannung bei ca. $t = 6 \text{ h}$. Von dort aus nimmt die Relaxationsrate für alle z -Werte zu, während sie bei kleinen z markante Änderungen zeigt. Nach $t = 11 \text{ h}$ ist $\frac{\partial}{\partial t} R_2(z, t)$ für kathodennahe z -Werte deutlich, während $U \approx -1,8 \text{ V}$.

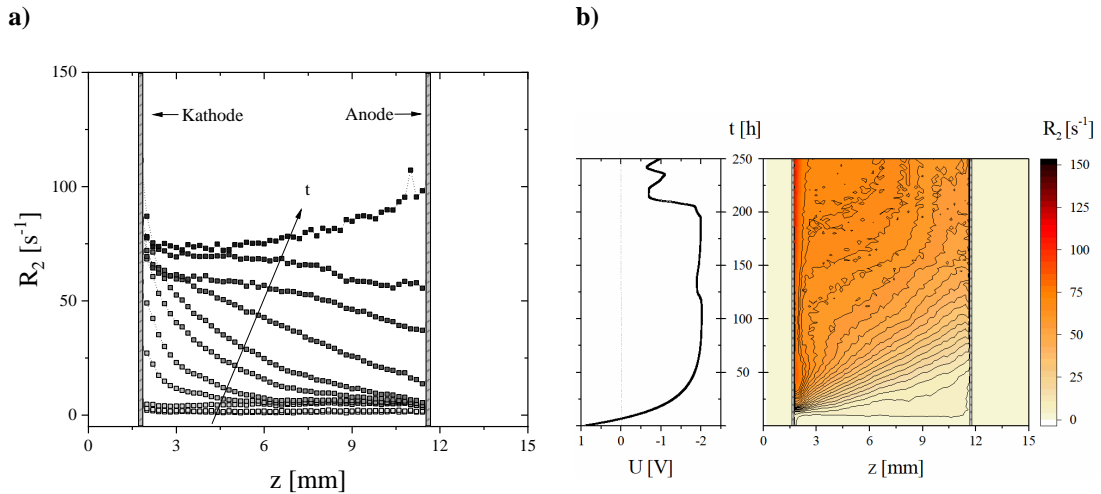


Abbildung 5.11: **a)** Profile der ${}^7\text{Li}$ transversalen Relaxationsrate $R_2(z, t)$ entlang z und implizit als Funktion der Zeit t . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind elf ausgewählte Profile dargestellt: $t = 0 \text{ h}, 5 \text{ h}, 11 \text{ h}, 16 \text{ h}, 21 \text{ h}, 32 \text{ h}, 43 \text{ h}, 68 \text{ h}, 115 \text{ h}, 244 \text{ h}$ und 523 h . Die Elektrodenpositionen sind durch die Balken angedeutet. **b)** Konturplot von $R_2(z, t)$, der eine signifikante Zunahme von R_2 über das gesamte Elektrolytvolumen zeigt. Gleichzeitig wurde die Leerlaufspannung gemessen und mittels der gemeinsamen Zeitachse mit $R_2(z, t)$ gekoppelt. Die Spannung fällt auf das Minimum $U = -2,023 \text{ V}$ und nach ca. 6 h ist eine Polaritätsinversion zu beobachten, die zeitlich mit dem Beginn der starken Änderung von $R_2(z, t)$ zusammenfällt (mit Änderungen entnommen aus [103]).

Die Zellspannung nimmt im Zeitintervall $t \in [0; 100] \text{ h}$ bis zu einem Plateauwert von $U \approx -2,0 \text{ V}$ quasi-exponentiell ab. Die Funktion

$$U(t) = 2,914 \text{ V} \cdot \exp(-0,0561 \text{ h}^{-1} \cdot t) - 2,030 \text{ V} \quad (5.4)$$

beschreibt die Spannung $U(t \leq 100 \text{ h})$ mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,999$ und mit einem mittleren quadratischen Fehlerquadrat (engl. root mean square error, RMSE) von $\text{RMSE} = 0,7 \%$ in Gleichung 5.4 gut. Die exponentiell modellierte Abnahme der Zellspannung kann mit der kontinuierlichen Passivierung beider Elektroden und der chemischen Zersetzung der Elektrolytlösungsmittel in Verbindung gebracht werden [1, 4, 5].

Aus der gemessenen, negativen Spannung werden lediglich Rückschlüsse auf die Potentiale an den Elektroden gezogen, da die Messung einer Referenzspannung mit dem in dieser Arbeit verwendeten Zellgehäuse nicht möglich war. Hohe Potentiale an der Anode verursachen unter anderem Oxidationsreaktionen des Kupferstromkollektors und eine Zersetzung der Elektrolytlösungsmittel in Radikale und Gase [95]. Niedrige Potentiale an der Kathode ermöglichen im Allgemeinen eine elektrophoretische Abscheidung von Kupferionen auf dieser Seite der elektrochemischen Zelle. Jedoch hätte die Abscheidung zu Gradienten von R_2 auf der Anodenseite geführt, was nicht eindeutig beobachtet werden konnte. Der Gradient von R_2 um $z = 2$ mm hin zu höheren z deutet auf einen Prozess hin, der an der Kathode stattfindet. Zusätzlich reagieren Produkte aus Nebenreaktionen mit Elektrolytzersetzung zu Substanzen wie HF oder CO_2 [95, 105-111].

Die Zellspannung ist ein makroskopisches Maß für die in der elektrochemischen Zelle ablaufenden Prozesse, im Folgenden wird die mikroskopische Sichtweise der ^7Li -NMR dieser Prozesse diskutiert. Die Signalabnahme in den 1D-Profilen (Abbildung 5.10) ist möglicherweise auf zwei Ursachen zurückzuführen. Eine erste Möglichkeit ist eine drastische Zunahme der transversalen Relaxationsrate aufgrund der Bildung oder Verlagerung von (superpara-)magnetischen Teilen der elektrochemischen Zelle. Darunter fallen hauptsächlich Bestandteile des Kathodenaktivmaterials, deren Bestandteile Ni und Co in Reinform als magnetische Materialien bekannt sind. Cu^{2+} als mögliches Degradationsprodukt des Stromableiters auf der Anodenseite ist ebenfalls paramagnetisch und wird aus diesem Grund allgemein in der NMR / MRI als Kontrastmittel eingesetzt. Zudem sind Fluktuationen der quadrupolaren Wechselwirkung als hocheffiziente Relaxationspfade bekannt. Eine zweite Ursache für die Abnahme der Signalintensität kann die Bildung anderer chemischer Li-Verbindungen, unter anderem von Li^0 sein. Vor diesem Hintergrund wurden während der Experimentauslegung zusätzliche Messungen von ^7Li -Spektren integriert. Ein positiver Effekt dabei war, dass numehr erste Datenpunkte für die integralen Spektren bereits nach $50 \mu\text{s}$, der Totzeit des Probenkopfs, akquiriert werden können, anstelle der gewählten $2,7 \text{ ms}$ Echozeit bei der MSME-Pulssequenz. Die Echozeit ist jedoch dominant für die Ortsauflösung bestimmt. Es wurden die Intensitäten der Spektren und jene der Profile extrapoliert auf die Echozeit $\tau_E = 0 \text{ ms}$ verglichen. Das Verhältnis der integrierten Signalintensität in der NMR-Spektroskopie wurde zu $\frac{S(t=258,4 \text{ h})}{S(t=0 \text{ h})} \approx 70 \%$ bestimmt, wobei die Akquisitionsparameter konstant gehalten wurden. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Ergebnissen aus den 1D ^7Li -Profilen überein (Intensitäten extrapoliert auf $\tau_E = 0 \text{ ms}$): $\frac{S(t=258,2 \text{ h})}{S(t=0 \text{ h})} \approx 65 \%$ (Abbildung 5.10). Dieser Verlust an ^7Li -Signalintensität impliziert, dass andere chemische Li-Verbindungen gebildet worden sein mussten. Dabei wurde schon die beobachtete Zunahme der Linienbreite bei der Linienintegration berücksichtigt. Die volle Linienbreite bei 50 % der maximalen Signalintensität (engl. full width at half maximum, FWHM) für das erste ^7Li NMR-Spektrum betrug $\text{FWHM} = 0,86 \text{ ppm}$. Die ^7Li -Linie für die LiPF_6 -Elektrolytspesies verbreitert sich bis zu einem Maximum von $\text{FWHM} = 1,44 \text{ ppm}$, allerdings waren keine zusätzlichen Peaks in einem Bereich der chemischen Verschiebung von $\delta_c = \pm 6000 \text{ ppm}$ zu beobachten. Aus anderen NMR-Experimenten an Nanopartikeln wurde die Erkenntnis gewonnen, dass diese Strukturen bis zu mehreren MHz Linienbreite führen können [112]. Daher wird aus den Beobachtungen geschlossen, dass ungeordnete Strukturen oder magnetische Strukturen wie NMC, die Li^+ oder Li^0 enthalten, zu sehr großen Linienbreiten und damit gleichzeitig zu niedrigen Signalamplituden führen. Diese Signalbeiträge verschwinden im unvermeidlichen experimentellen Rauschen und sind die wahrscheinlichste Erklärung für die Beobachtung der 30-prozentigen Abnahme des ^7Li -Signals.

Die andere Beobachtung, auf die noch näher eingegangen werden muss, ist der drastische Anstieg von R_2 . Zwei wesentliche Mechanismen sind, wie bereits erwähnt, zu diskutieren: quadrupolare und Hyperfeinrelaxation. Mit $Q = -4,01 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$ zeigt ^7Li eine nicht zu vernachlässigende Empfindlichkeit gegenüber der quadrupolaren Relaxation, so dass eine weitere Studie zur Klärung der Frage notwendig ist:

Da ^1H mit Kernspin $I = 1/2$ im Gegensatz zu ^7Li mit $I = 3/2$ unempfindlich gegen quadrupolare Wechselwirkungen ist, wurde gegen Ende des Experiments bei $t = 523$ h zusätzlich ^1H NMR-Relaxation gemessen.

Bei der Versuchsanordnung werden nur die Lösungsmittelmoleküle im Elektrolyten und ihre Signale gemessen, d. h. EC und DMC (Abbildung 5.11a). Auch hier wurde eine weitestgehend konstante Verteilung von $R_2(^1\text{H})$ entlang z mit Werten von $R_2(^1\text{H}) \in [90; 100] \text{ s}^{-1}$ beobachtet, mit leicht positivem Gradienten in Richtung der Anode. In reinem Elektrolyt dagegen liegt $R_2(^1\text{H})$ in der Größenordnung von 0,5 bis 2 s^{-1} . Zum Vergleich betrug die ^7Li -Relaxationsrate bei $t = 523$ h $R_2(^7\text{Li}) \in [80; 100] \text{ s}^{-1}$ mit gleicher Tendenz des positiven Gradienten zur Anode hin (Abbildung 5.12). Der qualitativ ähnliche Verlauf der orts aufgelösten transversalen Relaxationsrate für ^1H und ^7Li deutet darauf hin, dass die ^7Li -Relaxation wie die ^1H -Relaxation durch die Hyperfeinrelaxation kontinuierlich verstärkt wird. Der Beitrag der Quadrupolrelaxation erscheint wenig ausgeprägt. Dieser Effekt wird in der NMR als paramagnetische Relaxationsverstärkung (engl. paramagnetic relaxation enhancement PRE) bezeichnet: (superpara-) magnetische Partikel verstärken vor allem die transversale Relaxation über ihre fluktuierenden Magnetfelder [42, 113]. Es sollte erwähnt werden, dass die Relaxationsverstärkung direkt proportional zur Konzentration ist, vorausgesetzt, eine einzelne Komponente oder Spezies trägt zur Relaxationsverstärkung bei.

Die Messungen deuten darauf hin, dass (superpara-) magnetische Verbindungen, Ionen, (Nano-)Partikel oder andere Anteile sich zunehmend im Elektrolytvolumen verteilen. Höchstwahrscheinlich stammen sie aus dem Aktivmaterial der Kathode, das bekanntermaßen und vor allem durch die Nickel- und Kobaltanteile das Potential für (Superpara-) Magnetismus hat, was auch durch den Gradienten von $R_2(^7\text{Li}, z, t)$ verdeutlicht wird (Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12). Neben dem Konzentrationsgradienten dieser Materialien entlang z , der sich in den R_2 -Profilen zeigt, stellt das hohe Potential an der Anode eine zusätzliche Triebkraft für die Umlagerung im gesamten Elektrolytvolumen dar. Der Anstieg von R_2 entlang z am Ende ($t = 523$ h) wird durch die kontinuierliche Akkumulation von paramagnetischem Kathodenmaterial erklärt, während die Spannung negativ bleibt.

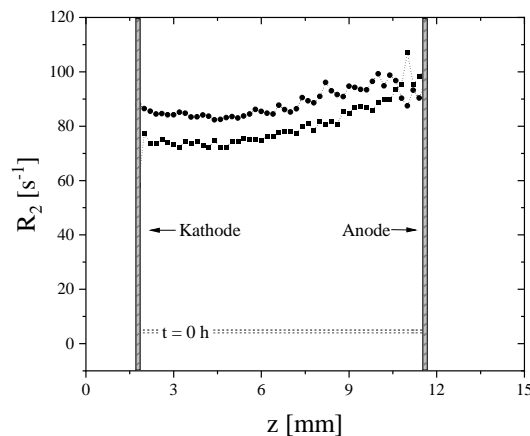


Abbildung 5.12: Transversale ^7Li - (■) und ^1H -Relaxationsrate (●) $R_2(z, t)$ entlang z für $t \approx 523$ h. Die qualitative Ähnlichkeit der Relaxationsprofile der beiden Kerne deutet auf eine paramagnetische Relaxationsverstärkung hin (mit Änderungen entnommen aus [103]).

NMR ermöglicht also mittels der Relaxationsanalyse neue orts- und zeitaufgelöste Erkenntnisse in Bezug auf den wichtigen Schritt der Formierung. Zum einen ergibt sich dadurch, den Elektrolyten hinsichtlich seiner Beschaffenheit während des Formierungsprozesses zu charakterisieren. Die Korrelation der Spannungsinversion mit dem Beginn des Anwachsens der Relaxationsrate ermöglichen es, neue Spannungsbereiche für Elektrolyt und Elektrodenstabilität zu erkunden. Die zeit- und orts aufgelöste Messung von R_2 bietet darüber hinaus eine weitere Möglichkeit, die Alterungsmechanismen von LIBs zu *in situ* untersuchen.

5.6 Modellierung der Ionenkonzentration

Die NMR-LIB wurde mittels *in situ* 1D ^7Li -Profilen während einer CCCV-Sequenz im Anschluss an die in Kapitel 5.5 diskutierte Relaxationsstudie während der OCV-Phase untersucht (Abbildung 5.13). Die Ergebnisse der Modellierung der Konzentrationsgradienten der NMR-LIB sind in [103] veröffentlicht.

Der Schwerpunkt lag dabei auf den zu beobachtenden Konzentrationsgradienten während des Ladens mit Konstantstrom, wobei die Auswirkungen der fehlenden passivierenden Formierung bereits demonstriert wurden. Wie bereits in anderen Experimenten gezeigt wurde, hängt der Li^+ -Konzentrationsgradient im Elektrolytvolumen von der Amplitude des Ladestroms [15] und der Temperatur [12] ab und wurde mittels ^7Li -, ^{19}F - oder ^{31}P -MRI studiert [11, 12, 14, 15, 22, 37, 114]. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten wurden die vorliegenden Konzentrationsprofile während der CCCV Ladung mit einem ^7Li MRI-Birdcage gemessen, der für das Gehäuse der NMR-LIB aus Kapitel 4 einen Elektrodendurchmesser von $d = 12,5$ mm erlaubt. Für die CCCV-Ladung wurde der Galvanostat / Potentiostat mit $60 \mu\text{A}$ als Stromsollwert während der CC-Phase parametrisiert, was beim Elektrodendurchmesser einer Stromdichte von $0,5 \text{ A m}^{-2}$ entspricht. Die Ladeschlussspannung für den Übergang in die CV-Phase wurde auf einen typischen Wert für NMC-Kathoden zu $U = 4,1 \text{ V}$ festgelegt. Eine Stromgrenze von $5 \mu\text{A}$ wurde als Schwellwert für den Übergang in die OCV-Phase gesetzt. Mit den gleichen NMR-Parametern wie zuvor wurden über 48 h hinweg Profile während der CCCV und OCV-Phasen gemessen. Die Zeit für eine Messung betrug erneut ca. 10 min. Ab ca. 11,6 h begann die OCV Phase. Die Modellierung der Konzentrationsprofile der NMR-LIB mit einem Elektrodenabstand von 10 mm (Abbildung 5.13) wurde mittels MATLAB[®] R2019b durchgeführt. Das FOV und damit die Position der Elektroden hat sich in Abbildung 5.13 gegenüber Abbildung 5.10 leicht verändert, was durch den Wiedereinbau der NMR-LIB in den Probenkopf zu erklären ist. Die physikalisch interessante Größe ist die zeit- und ortsveränderliche ^7Li -Konzentration, die mit Gleichung 5.5 aus den 1D-Profilen abgeschätzt werden kann.

$$c(z, t) = \frac{S(z, t)}{S_0} \cdot c_0 \quad (5.5)$$

Die Lithiumsalzkonzentration wurde mit $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ LiPF_6 entsprechend der Herstellerangabe angenommen. Die gemessene Signalintensität $S(z, t)$ in den 1D-Profilen wurde auf S_0 normiert, wobei S_0 als mittlere Intensität über $n = 44$ Datenpunkte im ersten Profil definiert wurde. Es ist festzuhalten, dass eine exakte Beziehung der Signalintensität zur Ionenkonzentration die Kenntnis der konzentrationsabhängigen Relaxationsraten $R_1(c, t)$ und $R_2(c, t)$ des untersuchten Systems erfordert. Die Umrechnung der Intensitäten in Konzentrationen in Gleichung 5.5 ist daher als Indikation zu sehen, wie stark sich die Lithiumkonzentration bei einem definierten Ladestrom unter den genannten Versuchsbedingungen ändert. Sie kann ohne vorherige Bestimmung der zeitabhängigen Relaxation nicht quantitativ mit anderen Experimentergebnissen verglichen werden. Die Konzentrationsmaxima an der Kathoden- und Anodenseite bei $t = 11,6 \text{ h}$ betragen $c_{\text{Kathode}} = 1,11 \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $c_{\text{Anode}} = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$, die im Vergleich zu ähnlichen Arbeiten bei vergleichbarer Stromstärke größer als erwartet sind [11, 14]. Nichtsdestotrotz stimmen die Konzentrationswerte selbst bei einer so niedrigen Stromdichte von $j = i / A = 0,5 \text{ A m}^{-2}$ unter Annahme einer deutlich reduzierten ladungstragenden Oberfläche, die durch die fehlerhafte Passivierung im Vorfeld hervorgerufen wurde. Grundlage für die Modellierung der Ionenkonzentration als Funktion der Zeit $\frac{\partial c(z, t)}{\partial t}$ ist in dieser Arbeit die *Nernst-Planck-Gleichung* (Gleichung 3.14). Der Elektrolytdiffusionskoeffizient D_E wurde für den verwendeten Elektrolyten in separaten ^7Li und ^{19}F PFG-NMR Experimenten bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen und über das harmonische Mittel der beiden Ionendiffusionskoeffizienten analog zum Vorgehen in [15, 50, 114] zu $D_E = 3,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet.

Porosität ε und Tortuosität τ müssen berücksichtigt werden, da Glasfaserseparatoren verwendet wurden, die die Diffusion beeinflussen und deren Auswirkung sich über den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{E,\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_E$ beschreiben lässt. Es wurden herkömmliche Werte für ε des verwendeten Separatormaterials gewählt [72, 115], während τ ebenfalls experimentell in separaten ^7Li PFG-NMR-Experimenten zu $\tau = 1,2$ ähnlich der Abschätzung in [80] bestimmt wurde. Das Ergebnis liegt in einem plausiblen Bereich und belief sich auf $\frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{0,8}{1,2} = 0,67$, woraus sich der effektive Diffusionskoeffizient $D_{E,\text{eff}} = 2,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt. Der Migrationsteil wird durch den Strom i und die Elektrodenfläche A mit dem Elektrodendurchmesser $d = 12,5 \text{ mm}$ modelliert. Die Übertragungszahl t^+ berücksichtigt das Verhältnis des Li^+ -Beitrags zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und wurde konzentrationsunabhängig mit $t^+ = 0,30$ parametrisiert [15]. F ist die Faraday-Konstante.

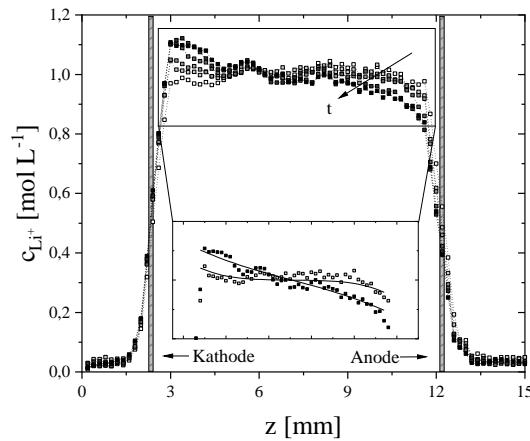


Abbildung 5.13: Li^+ -Konzentrationsprofile entlang des Elektrodenabstandes z während der CCCV-Ladung bei $t = 0; 1,8; 3,8; 5,9; 8,9$ bzw. $11,6 \text{ h}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur sechs Profile dargestellt, die mittels eines gleitenden Mittelwert über 5 Punkte entlang z geglättet wurden und mittels Strichen verbunden dargestellt sind. Die Position der Elektroden wird durch die grauen Balken gekennzeichnet. Die Modellierung mittels der *Nernst-Planck-Gleichung* (Einsatz, durchgezogene Linien) beschreibt die Messdaten gut, wie die beiden Konzentrationsprofile bei $t = 1,8$ und $11,6 \text{ h}$ dort zeigen (mit Änderungen entnommen aus [103]).

Der Gleichgewichtszustand aus Migration und Diffusion (Gleichung 5.6)

$$-D_{E,\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{i(1-t^+)}{FA}, \quad (5.6)$$

der während der CV-Phase fast erreicht wurde, zeigt sich durch $\frac{\partial c}{\partial t}$ um $t = 11,6 \text{ h}$. Dabei nähert sich der Gradient der Konzentration als Funktion der Zeit t null an [12, 15] (Abbildung 5.13). Der CC-Grenzwert von $U = 4,1 \text{ V}$ und der CV-Grenzwert von $i = 5 \mu\text{A}$ wurden bei $t = 9,4 \text{ h}$ bzw. $11,5 \text{ h}$ erreicht. Gleichung 3.14 beschreibt die experimentellen Daten, wenn der Wert der aktiven, stromführenden Oberfläche empirisch um den Faktor $1/60$ skaliert wird. Bei dem Versuch eines zweiten CCCV-Zyklus an dieser Stelle wurde der CC-Schwellwert von $U = 4,1 \text{ V}$ direkt nach Anlegen des Konstantstroms erreicht, was bedeutet, dass eine vollständige Deaktivierung der Elektroden innerhalb des vorgegebenen Spannungsfensters erfolgt war. Ein weiterer Hinweis auf die fehlerhafte Passivierung während der Relaxationsstudie ergab sich zudem beim Öffnen der Zelle. Ein hoher Innendruck konnte beobachtet werden, als der Elektrolyt im ersten Moment des Öffnens von der Dichtfläche radial sprühte. Außerdem wurde eine weitreichende Ablösung des Aktivmaterials der Kathode und eine rötliche Verfärbung beobachtet, die

mit zunehmender Sättigung zur Kathode hin möglicherweise auf Kupferionen hinweist. Letzteres wird auf eine allgemeine Degradation des Kupferstromkollektors bei dem hohen elektrischen Potential an der Anode in Kombination mit der umgekehrten Zellspannung zurückgeführt, die einem elektromagnetischen Feld entspricht, das positiv geladene Ionen in Richtung der Kathode zwingt.

Die Kombination der sehr ausgeprägten Änderung der transversalen Relaxationsrate $R_2(^7\text{Li}, z, t)$ im Elektrolytvolumen (Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11) sowie die Beobachtungen im anschließenden einmaligen CCCV-Zyklus (Abbildung 5.13) führen zur Schlussfolgerung, dass makroskopische Messgrößen, z. B. Spannung und mögliche Spannungsinversion, mit Hilfe der NMR mit Erkenntnissen auf der Mikroskala korreliert werden können. Über die transversale Relaxationsrate wurde die Änderung der Elektrolytzusammensetzung und die Zersetzung des Elektrodenmaterials bzw. des Cu-Stromableiters auf mikroskopischer Ebene experimentell beobachtet. Die fehlerhafte Passivierung wird durch die großen Konzentrationsgradienten (Abbildung 5.13), die während eines CCCV-Zyklus gemessen wurden, deutlich. Die Reaktionskinetik in verschiedenen elektrochemischen Systemen kann daher perspektivisch mit dem beschriebenen Versuchsaufbau untersucht werden.

Im Folgenden wird die Ionenkonzentration der LIB von WYON während der OCV-Phase nach einer CC-Entladung mit dem Ziel modelliert, den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{E,\text{eff}}$ zu bestimmen. Diese Vorgehensweise wird herangezogen, da nicht immer vorausgesetzt werden kann, dass die Elektrolytzusammensetzung bekannt ist und zudem der Elektrolytdiffusionskoeffizienten D_E mittels PFG-NMR bestimmt wurde. Hintergrund ist u. a. die vom Hersteller oft nicht offengelegte Rezeptur des verwendeten Elektrolyts. Darüber hinaus trifft die Berechnung von D_E über die Diffusionskoeffizienten aus ^7Li und ^{19}F PFG-NMR Experimenten nur bei Annahme einer sehr verdünnten Lösung und der Vernachlässigung von transient neutralen Ionencluster zu. Als solche werden Ionen bezeichnet, die aufgrund der dynamischen Bewegung des Gegenions durch dessen Nähe, kurzweilig und lokal, elektrisch neutral wirken. Es muss berücksichtigt werden, dass nur geladene Teilchen in ihrer translatorischen Bewegung vom elektrischen Feld beeinflusst werden, wohingegen Ionen und neutrale Cluster bei Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten migrieren [13, 16, 114]. Hinsichtlich des Separators ergibt sich ein ähnlicher Sachverhalt: entweder sind die eingesetzten Materialien nicht bekannt, oder die Werte für die Porosität ε und Tortuosität τ sind unbekannt. Ebenfalls ist die Bestimmung dieser Parameter mit Unsicherheiten behaftet. Die geometrische Hinderung im Separator wird weitestgehend über die *Bruggeman-Beziehung* abgeschätzt [58-61].

Durch die Schwierigkeiten in der direkten Bestimmung der Struktur- und Transportparameter werden die Vorteile der Extraktion des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{E,\text{eff}}$ aus den Konzentrationsprofilen ersichtlich. Nach dem Entladen bzw. Laden liegt ein Konzentrationsgradient über den Elektrodenabstand vor, der im Verlauf der OCV-Phase wieder abnimmt. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Gradient abgebaut wird, ist nach dem 2. *Fick'schen Gesetz* durch $D_{E,\text{eff}}$ bestimmt. Darin werden die Strukturparameter des Separators bereits berücksichtigt. Aus Messungen der Ionenkonzentration und deren Änderung kann $D_{E,\text{eff}}$ abgeschätzt werden (Abbildung 5.14). Wie zuvor bei der NMR-LIB wird die gemessene ^7Li -Signalintensität auf S_0 normiert. Für die dargestellte C/2-Rate ist $S_0 = 3,01 \cdot 10^4$ a.u. (Tabelle 5.3). Mit Gleichung 5.5 und der Anfangskonzentration $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (Herstellerangabe WYON) wird $c(z, t)$ bestimmt. Inwiefern die Modellierung mit einer unbekanntem Anfangskonzentration c_0 gelingt, wurde an dieser Stelle nicht berücksichtigt. Zum einen kann sie als Optimierungsparameter eingehen, und zum anderen lässt sich auch mit normierten Signalintensitäten die Ausgleichskinetik des Konzentrationsgradienten beschreiben. Wie zuvor bei der Untersuchung der Konzentrationsgradienten bei unterschiedlichen C-Raten (Abbildung 5.8) werden die zwei elektrodennahen Punkte bei $z = 2,2$ und $5,8 \text{ mm}$ hinsichtlich der Modellierung betrachtet. Dazu werden die Messwerte über der Zeit aufgetragen, normiert auf Dauer der Ruhephase von $t_0 = 2 \text{ h}$ zwischen $t \in [1,811; \dots; 3,811] \text{ h}$ (Abbildung 5.15a). Der letzte Punkt liegt nicht bei $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ und $t/t_0 = 1$, da im Nachhinein – wie bereits beschrieben – festgestellt wurde, dass die Dauer der Ruhephase zu kurz bemessen war. Für die Modellierung wurden Zeitpunkte gewählt, die entsprechend der

OCV-Kennlinie bei $i = 0$ A lagen. Die inverse Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{E,eff}$ aus den gemessenen Konzentrationsprofilen der LIB von WYON wurde mit COMSOL® und dem Multi-Physics-Modelling Paket in Zusammenarbeit mit Philipp Seegert vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) des KIT realisiert (Abbildung 5.15). Mittels des implementierten Optimierungsverfahrens berechnet COMSOL® für einen bestimmten Wert von $D_{E,eff}$ die Änderung der Konzentration und die daraus resultierenden Konzentrationsprofile für die jeweiligen Zeitschritte. Optimiert wird dabei auf die mittleren Fehlerquadrate der Abweichung zwischen gemessenem und modelliertem Konzentrationsprofil unter iterativer Anpassung. Das Ergebnis war ein effektiver Diffusionskoeffizient von $D_{E,eff} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

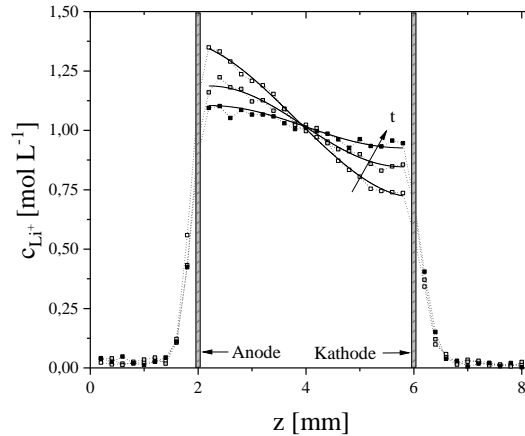


Abbildung 5.14: ${}^7\text{Li}$ -Konzentrationsprofile der OCV-Phase bei $t = 1,86$; $2,61$ und $3,55$ h nach dem Laden mit der Stromstärke $i = 750 \mu\text{A}$ (entspricht $C/2$). Die durchgezogenen Linien beschreiben die Ergebnisse aus der Modellierung nach Gleichung 3.14, wodurch sich der effektive Diffusionskoeffizient zu $D_{E,eff} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmen lässt.

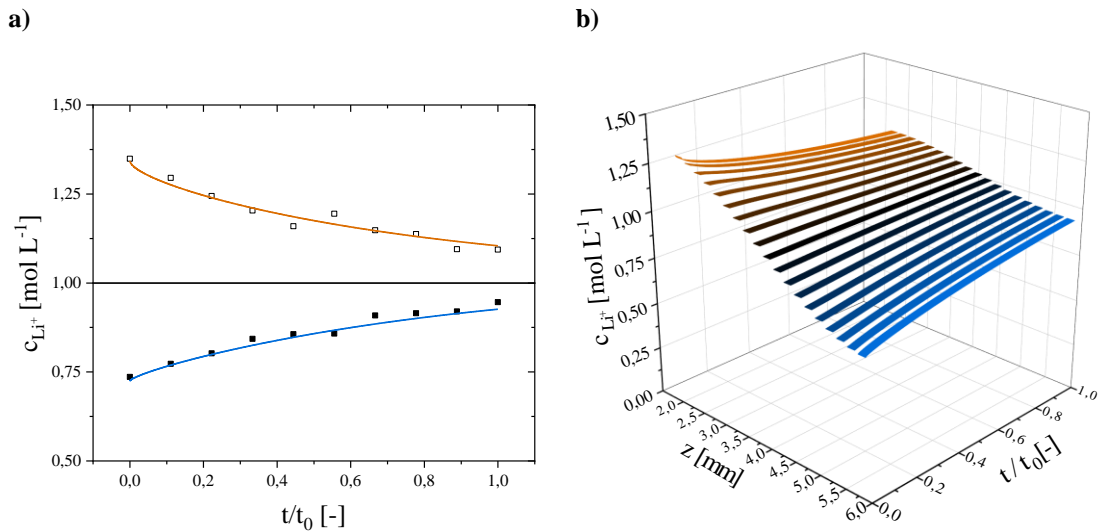


Abbildung 5.15: **a)** Elektrodennahe Konzentrationswerte der LIB von WYON bei $z = 2,2$ mm (\square) und $z = 5,8$ mm (\blacksquare) als Funktion der Zeit t normiert auf die Dauer der Ruhephase $t_0 = 2$ h. Die Ergebnisse der Modellierung sind durch die durchgezogenen Linien repräsentiert und beschreiben die Messdaten sehr gut. **b)** Modellierungsergebnisse der Li^+ -Konzentration für alle z und t -Werte.

6 Charakterisierung der Diffusion in Elektrolyten

6.1 Probenvorbereitung der Elektrolyte

Für die Charakterisierung von Elektrolyten, die in LIBs verwendet werden, fiel die Auswahl auf LiPF_6 -basierte Systeme in organischen Lösemitteln. Diese sind in kommerziellen und auch experimentellen Systemen weit verbreitet und stehen damit im Fokus intensiver Untersuchungen. Dadurch sind beispielsweise rheologische Eigenschaften, wie die Viskosität, für die Elektrolytlösungen verfügbar, die in die Modellierung der Diffusionskoeffizienten miteinbezogen werden. Das Leitsalzes besitzt eine hohe Reaktionsfreudigkeit der Wasser (Luftfeuchtigkeit) und mit dem Borosilikatglas der NMR-Röhrchen [116, 117]. Deshalb werden PTFE-Tube-Liner von Deutero innerhalb der Glovebox verwendet, um die Elektrolytproben herzustellen und langzeitstabil lagern zu können (Abbildung 6.1). Der Tube-Liner besteht aus einem PTFE-Röhrchen, das über einen PTFE-Stopfen abgedichtet und ins NMR-Röhrchen eingeführt wird.

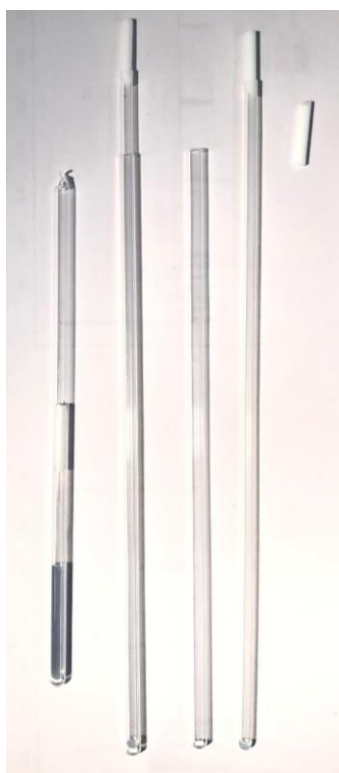


Abbildung 6.1: Komponenten zur Herstellung einer Elektrolytprobe (links). Das PTFE-Röhrchen wird auf 8 cm gekürzt und mit Elektrolyt befüllt. Der PTFE-Stopfen verschließt die „Probenkartusche“, die in das 5 mm NMR-Röhrchen eingeführt wird. Zur Vermeidung von Reaktionen mit Bestandteilen der Umgebungsluft wird aus Sicherheitsgründen das Glasröhrchen nach dem Ausschleusen abgeschmolzen.

Über die zusätzliche Kürzung des PTFE-Röhrchens konnte erreicht werden, dass sich die resultierende Probenkartusche vollständig im NMR-Glasröhrchen befindet. Hintergrund dieser Notwendigkeit war das Abschmelzen des Glasröhrchens, das sich dem Ausschleusen aus der Glovebox anschließt. Zunächst wurde das Probengefäß an die Apparatur angeschlossen, an deren Ende die Vakuumpumpe das restliche Gasvolumen im Zwischenraum zwischen Glas und PTFE-Tube-Liner entfernt. Die Elektrolytlösung wurde währenddessen mit Trockeneis und Isopropanol eingefroren. Ein Verwenden von Flüssigstickstoff würde zur Kondensation des innerhalb der Probenkartusche befindlichen Argons führen, was nach dem Auftauen zum Aufplatzen des NMR-Röhrchens führt. Durch das Abschmelzen im letzten Schritt wird erreicht, dass sich die Elektrolytlösung dauerhaft in einem isolierten Behältnis ohne Umgebungsluft befindet.

Die Komponenten für die Elektrolytproben wurden von Sigma Aldrich / Merck bezogen, wobei die Gebinde unmittelbar nach Erhalt in die Glovebox zur Probenherstellung eingeschleust wurden. Der Reinheitsgrad der Materialien ist seitens des Herstellers mit „battery grade“ deklariert, was einen geringen Wasser- bzw. HF-Gehalt von < 15 bzw. 50 ppm kennzeichnet. Auf der einen Seite wurden Lösungen mit $c = 1$ und 2 mol L^{-1} von LiPF_6 in EC/DMC, EC/DEC und EC/EMC jeweils im Mischungsverhältnis 1:1, v:v beschafft und dienten durch Vermischen im entsprechenden Volumenverhältnis der Herstellung von Elektrolytlösungen im Bereich $c \in [1; 2] \text{ mol L}^{-1}$. Auf der anderen Seite konnten mit Hilfe der organischen Lösemittel in Reinform die Elektrolytproben mit $c < 1 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt werden. Dazu ist das in Anlieferungszustand granular vorliegende EC bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox geschmolzen und volumetrisch jeweils mit dem flüssigen Lösemittel DMC, DEC und EMC im Verhältnis 1:1 gemischt worden. Durch Verdünnen der 1 M Elektrolytlösung im entsprechenden Mischungsverhältnis mit den Lösemittelmischungen konnten die geplanten Probenkonzentrationen angefertigt werden. Bezüglich des Konzentrationsbereichs wurde eine Schrittweite von $\Delta c = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ im Bereich von $c \in [0,25; 2] \text{ mol L}^{-1}$ gewählt. Zusätzlich wurden zwei Proben mit $c = 0,05$ und $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ präpariert, um den Diffusionskoeffizienten bei kleinen Konzentrationen näher betrachten zu können. Tabelle 6.1 fasst die Proben der Studie mit Angabe des Konzentrationsbereichs zusammen. In kommerziellen Zellen wird eine Leitsalzkonzentration von etwa 1 M verwendet [5], wobei diese je nach Herstellerrezeptur variieren kann. Der gewählte Konzentrationsbereich von $c \in [0,05; 2] \text{ mol L}^{-1}$ deckt somit große Teile des Anwendungsspektrums und einen breiten Bereich an C-Raten und deren korrespondierenden Konzentrationsgradienten in erster Näherung ab. Pro Konzentration und Lösemittelkombination wurden die gekürzten PTFE-Tube-Liner mit $200 \text{ } \mu\text{L}$ Lösung befüllt, verschlossen und ausgeschleust. Hinsichtlich der verwendeten Menge und des daraus resultierenden Füllstandes ist zu beachten, dass für die PFG-Messungen thermische Konvektion nicht vernachlässigt werden darf. Aus diesem Grund wurde der Temperaturgradient im Probenkopf durch das Mitführen der Temperatur der Gradiententemperierung möglichst klein gehalten.

Tabelle 6.1: Übersicht über die gemessenen Elektrolytlösungen und den Konzentrationsbereich für das Leitsalz LiPF_6 . Die angegebenen Symbole finden sich in den folgenden Abbildungen wieder.

| Symbol | Lösungsmittel | LiPF_6 Leitsalzkonzentrationen $c[\text{mol L}^{-1}]$ |
|--------|-------------------|--|
| ■ | EC/DMC (1:1, v:v) | |
| ▲ | EC/DEC (1:1, v:v) | 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; ...; 2,0 |
| ▼ | EC/EMC (1:1, v:v) | |

6.2 Bestimmung der Ionendiffusionskoeffizient

Die Elektrolytlösungen unterschieden sich hinsichtlich der verwendeten Lösemittel und der Leitsalzkonzentration. Zwei monovalente Ionen Li^+ und PF_6^- sind hinsichtlich ihrer Diffusionskoeffizienten mittels ^7Li und ^{19}F PFG-NMR zu charakterisieren. Ein Experiment bestand dabei aus $N_{\text{acc}} = 8$ mit jeweils 16 Gradientenschritten und $T_R = 5$, bei konstanter Diffusionszeit $\Delta = 100$ ms und Gradientenpulsdauer $\delta = 2$ ms. Zur Ausbildung des dynamischen Magnetisierungsgleichgewichts wurden vier „dummy scans“ durchgeführt. Die maximale Gradientenstärke nahm mit zunehmender Leitsalzkonzentration zu, da sich der Diffusionskoeffizient verringert. Dieser Sachverhalt spiegelt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(c, T)$ von der Leitsalzkonzentration für $^7\text{Li} \rightarrow D(\text{Li}^+)$ und $^{19}\text{F} \rightarrow D(\text{PF}_6^-)$ wider. Die zweite Abhängigkeit leitet sich aus der *Stokes-Einstein-Beziehung* nach Gleichung 2.5 ab. Mit zunehmender Temperatur steigt die thermische Energie und damit die mittlere freie Weglänge eines diffundierenden Teilchens. Zur Charakterisierung der Diffusion in den Elektrolyten wurde im Konzentrationsbereich von $c \in [0,05; 2]$ mol L $^{-1}$ (Tabelle 6.1) und dem Temperaturbereich von $T \in [263; \dots; 313]$ K mit $\Delta T = 10$ K gemessen. In Abbildung 6.2 sind die Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von der Konzentration für die drei untersuchten Elektrolyte bei zwei Temperaturen dargestellt. Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 fassen die gesamten Messergebnisse zusammen. Des Weiteren wird in Kapitel 6.5 die Modellierung der experimentellen Daten diskutiert, um eine von der Temperatur und Leitsalzkonzentration abhängige und physikalisch motivierte Funktion zu finden. Der Vollständigkeit halber sind die Ergebnisse bereits in der Darstellung der Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

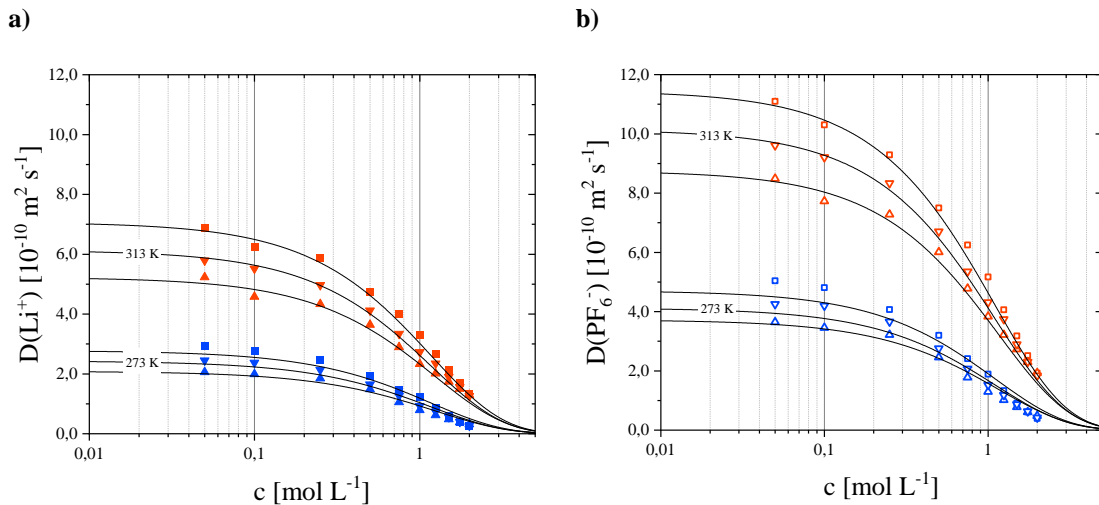
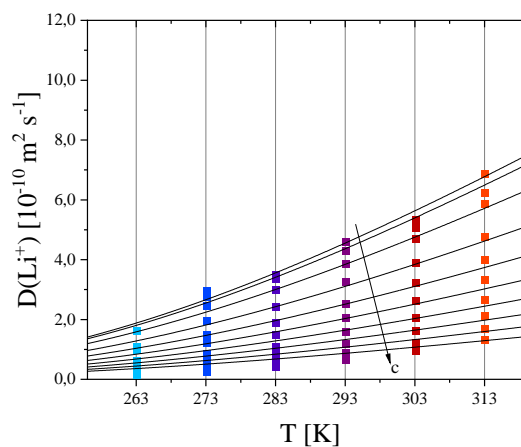
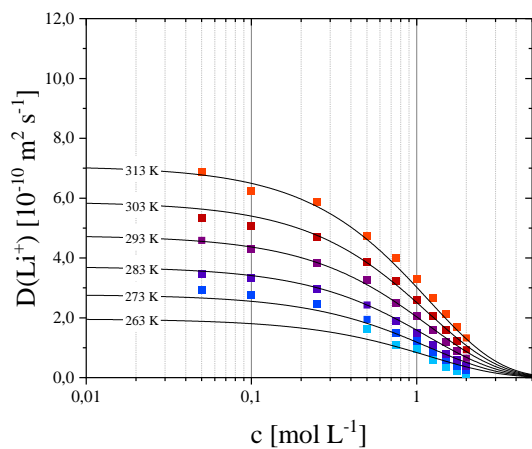
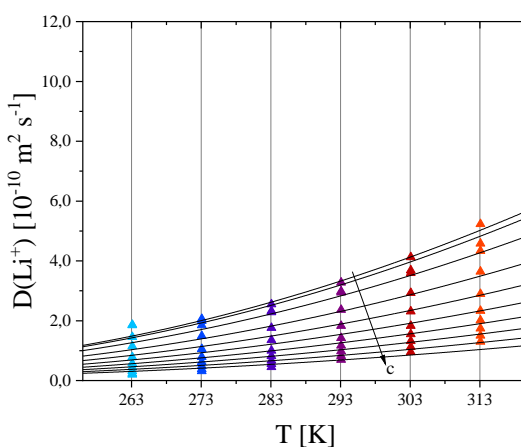
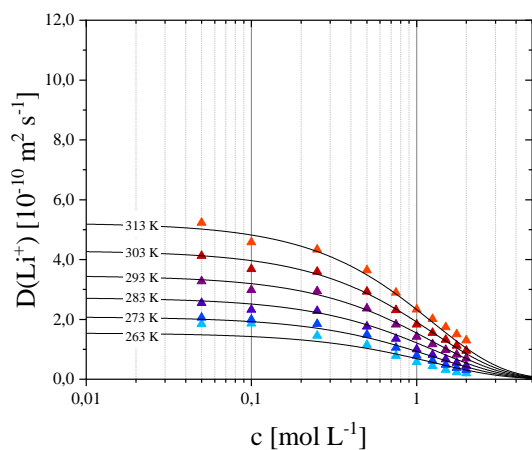


Abbildung 6.2: Mittels ^7Li und ^{19}F PFG-NMR gemessene Diffusionskoeffizienten für **a)** Li^+ und **b)** PF_6^- bei 313K und 273 K für die binären Elektrolytlösungen in EC/DMC (■), EC/DEC (▲) und EC/EMC (▼). Die Ordinate bezieht sich auf die Leitsalzkonzentration von LiPF_6 . Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

a) EC/DMC



b) EC/DEC



c) EC/EMC

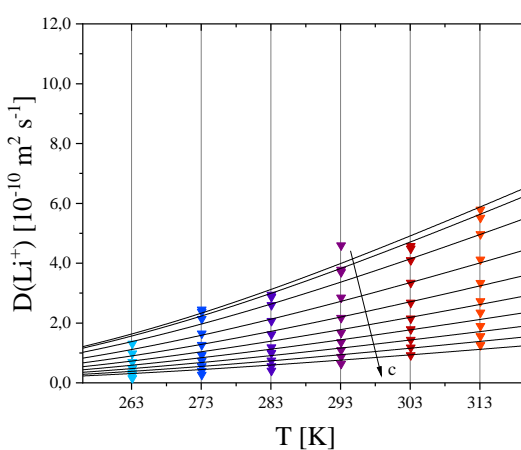
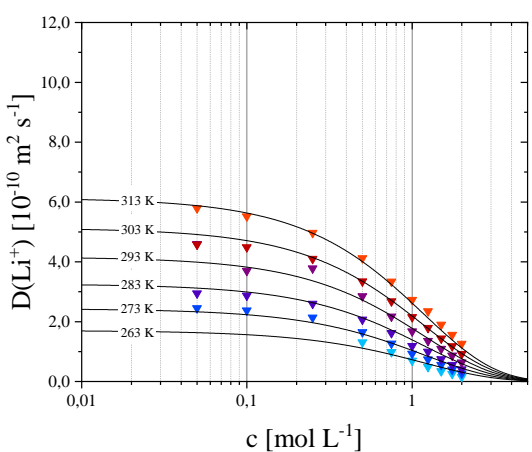
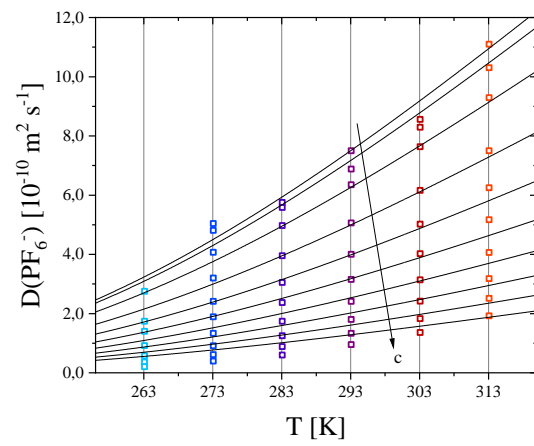
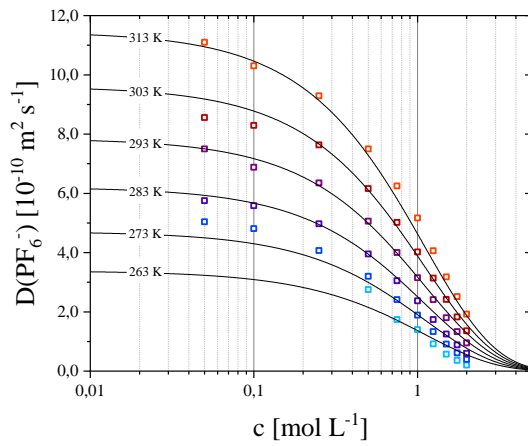
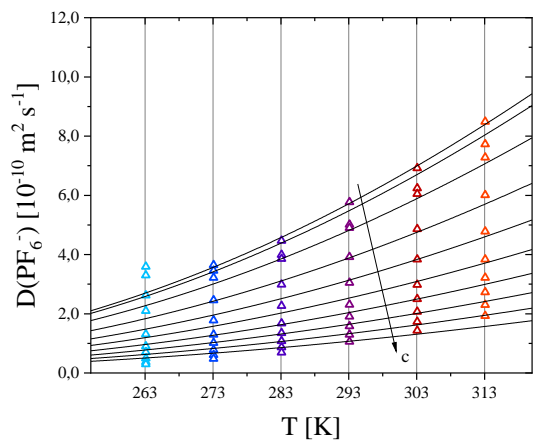
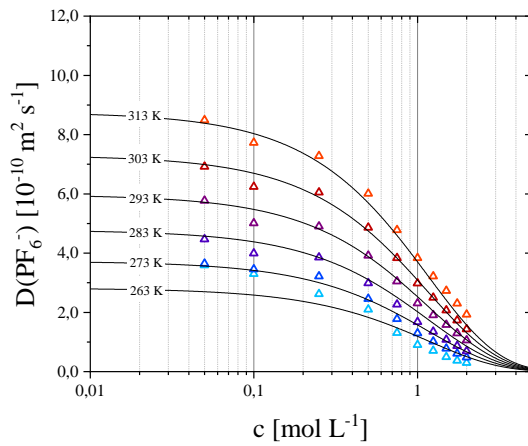


Abbildung 6.3: Diffusionskoeffizient $D(\text{Li}^+)$ über Leitsalzkonzentration c und Temperatur T in EC/DMC (■), EC/DEC (▲) und EC/EMC (▼). Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

a) EC/DMC



b) EC/DEC



c) EC/EMC

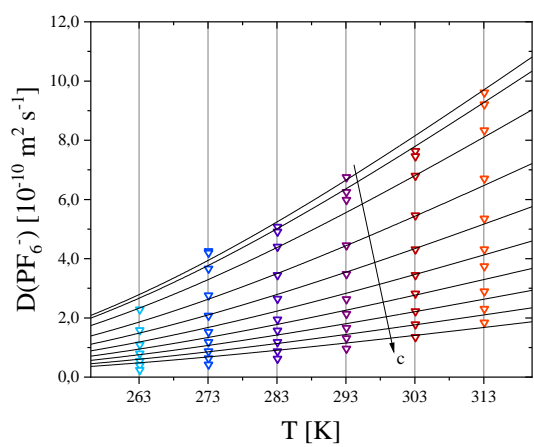
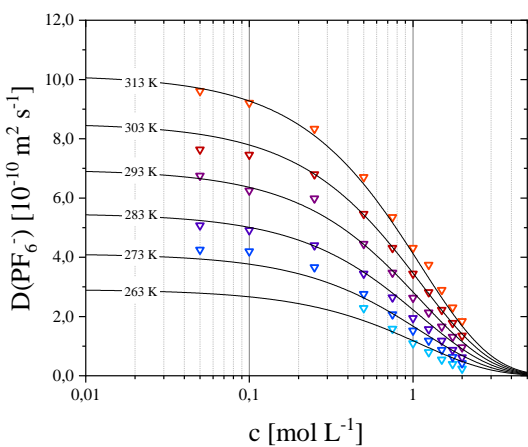


Abbildung 6.4: Diffusionskoeffizient $D(\text{PF}_6^-)$ über Leitsalzkonzentration c und Temperatur T in EC/DMC (■), EC/DEC (▲) und EC/EMC (▼). Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

Durch die in den Abbildungen einheitlich gewählte Skalierung wird schnell deutlich, dass bei gleicher Temperatur und Konzentration $D(\text{PF}_6^-) > D(\text{Li}^+)$ gilt. Ebenfalls ist zu erkennen, dass sich nennenswerte Unterschiede hinsichtlich der verwendeten Lösemittel finden. Für die binäre Lösung von EC/DMC befinden sich die Diffusionskoeffizienten der Ionen im Bereich von $D(\text{Li}^+) \in [1,4 \cdot 10^{-11}; \dots; 6,9 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D(\text{PF}_6^-) \in [2,1 \cdot 10^{-11}; \dots; 1,1 \cdot 10^{-9}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Minima für die Diffusionskoeffizienten sind jeweils bei $T = 263 \text{ K}$ und $c = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$ und die Maxima entsprechend bei $T = 313 \text{ K}$ und $c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ zu beobachten. Betragsmäßig folgen darauf D in EC/EMC mit $D(\text{Li}^+) \in [1,5 \cdot 10^{-11}; \dots; 5,8 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D(\text{PF}_6^-) \in [2,4 \cdot 10^{-11}; \dots; 9,6 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Schließlich betragen die Diffusionskoeffizienten der Ionen in EC/DEC $D(\text{Li}^+) \in [1,9 \cdot 10^{-11}; \dots; 5,2 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D(\text{PF}_6^-) \in [3,0 \cdot 10^{-11}; \dots; 8,5 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Es ist die erwartete Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten, die oft durch eine zunehmende Interaktion der Ionen untereinander, aber auch mit den Lösemittelmolekülen begründet wird. Bei steigender Leitsalzkonzentration nimmt der Diffusionskoeffizient ab. Hin zu kleinen Konzentrationen ist zu beobachten, wie sich der Gradient der Änderung $\partial D / \partial c$ verringert. Daraus resultiert, dass unterhalb einer – in dieser Arbeit nicht näher bestimmten, nur zu $c_{\text{krit}} < 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ abgeschätzten – kritischen Konzentration der Diffusionskoeffizient einen konstanten Wert annimmt. Dieser Sachverhalt wird oft in Analogie zur kritischen Mizellenkonzentration folgendermaßen begründet: Die Verringerung der Ionenanzahl unterhalb einer bestimmten Konzentration ruft keine Änderung in der Ioneninteraktion hervor, da sich die Ionen außerhalb des Wirkungskreises untereinander befinden. Für die Diffusion von Li^+ in wässrigen Lösungen sind diese Konzentrationen bekannt [118, 119].

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit lässt sich das zu erwartende Verhalten erkennen, dass mit der Temperatur auch der Diffusionskoeffizient steigt. Für niedrige Temperaturen ist anzumerken, dass es im bewusst gewählten Temperaturbereich für $T < 273 \text{ K}$ zu Unstimmigkeiten der Messwerte kommt. Für die Elektrolytlösungen mit EC/DEC war es zwar möglich, plausible Messergebnisse zu erhalten, jedoch ist ab einer Konzentration von $c \leq 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ eine Abweichung hin zu größeren Werten zu beobachten (Abbildung 6.4b). Die gemessenen Werte nähern sich stark jenen für höhere T an, was physikalisch in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit nicht plausibel ist. Für die beiden anderen Elektrolytlösungen mit EC/DMC und EC/EMC waren keine sinnvollen Messungen bei $T = 263 \text{ K}$ und $c \leq 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ möglich. Die Werte überstiegen jene für $T = 273 \text{ K}$. Als Grund hierfür wird die Phasenumwandlung reiner Lösemittelgemische vermutet, da der Schmelzpunkt der Bestandteile, wie unter anderem EC bei $T_m(\text{EC}) = 36,4 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Die Schmelzpunkte der anderen drei organischen Lösemittel befinden sich bei $T_m(\text{DMC}) = 4,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m(\text{DEC}) = -74,3 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_m(\text{EMC}) = -53,0 \text{ }^\circ\text{C}$ [120-122]. Bei den Messungen mit EC/DMC (Abbildung 6.4a) ist bereits für $T = 273 \text{ K}$ eine Annäherung der Messwerte an jene bei höheren Temperaturen zu beobachten. Als Grund wird hier die Kristallisation des EC angebracht, die im binären Mischungsverhältnis bei etwa $T_K = 7,9 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt [123]. Daher ist das Lösemittel nicht mehr vollständig flüssig, was sich aufgrund der einhergehenden Viskositätsänderung deutlich auf die Diffusion auswirkt und die Koeffizienten erhöht. Ähnliches Verhalten gilt für die Messungen mit EC/EMC.

Aus den Untersuchungen der Lösemittel mit gelöstem LiPF_6 geht hervor, dass sich bei Zunahme der Leitsalzkonzentration die Phasenumwandlungsgrenze hin zu kleineren Temperaturen verschiebt [120]. Daraus folgt, dass verwertbare Messergebnisse für alle drei Elektrolytlösungen für $c > 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ beobachtet werden konnten. Unter Berücksichtigung der Phasendiagramme und Schmelzpunkte aller drei Lösemittelgemische werden die Beobachtungen aus den Diffusionsmessungen bestätigt, dass bei Absenken der Temperatur sich die Messwerte zuerst bei den Elektrolytlösungen EC/DMC, dann EC/EMC und schließlich EC/DEC hin zu höheren Temperaturen verschieben. In gleicher Reihenfolge liegen die Schmelztemperaturen der Ester und die Liquiduslinie der binären Lösemittel [120-122].

Allgemein lässt sich qualitativ für das Verhalten der Messwerte festhalten, dass für beide Ionen die Werte der Reihung $D(\text{EC}/\text{DMC}) > D(\text{EC}/\text{EMC}) > D(\text{EC}/\text{DEC})$ folgen. Die Nomenklatur bezieht sich dabei auf die Ionen-Diffusion im binären Lösungsmittelgemisch und nicht auf die Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle. Es ist jedoch anzumerken, dass bei Konzentrationen $c \geq 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ die Ungleichung zunehmend an Gültigkeit verliert und sich die Diffusionskoeffizienten bei beiden Ionen für alle drei Elektrolyte angleichen. Darüber hinaus ist die untere Grenze der Wertebereiche bei $T = 263 \text{ K}$ gemessen, wodurch wie bereits beschrieben Unstimmigkeiten aufgrund der Phasenumwandlung auftraten. Die beschriebene Reihenfolge lässt aber Rückschlüsse auf die Interaktion mit den Lösemittelmolekülen zu, insbesondere für die Interaktion mit den Estern, denn für die Elektrolytlösungen war bei gleicher Temperatur und Konzentration EC in vergleichbaren Mengen vorhanden. Die Änderung des organischen Lösemittelgemischs, beispielsweise von DMC zu EMC, wurde von Änderungen auf Molekularebene begleitet, von denen womöglich ein großer Einfluss auf die Ionen vom elektrischen Dipolmoment des Esters ausgeht. Dieses steigt nämlich mit der Reihenfolge der Abnahme des Diffusionskoeffizienten von $|\vec{p}|(\text{DMC}) = 0,76 < |\vec{p}|(\text{EMC}) = 0,89 < |\vec{p}|(\text{DEC}) = 0,96 \text{ A m s}$ [67]. Eine stärkere Beeinflussung der elektrisch geladenen Ionen bei steigendem Dipolmoment, während der stochastischen, translatorischen Diffusionsbewegung liegt daher nahe.

Des Weiteren erscheint es zunächst irreführend, dass $D(\text{PF}_6^-) > D(\text{Li}^+)$, da sich über die *Stokes-Einstein-Beziehung* nach Gleichung 2.5 mit den entsprechenden Ionenradien $r(\text{Li}^+) = 0,076 \text{ nm} < r(\text{PF}_6^-) = 0,254 \text{ nm}$ ein gegenteiliges Verhalten ergibt [124]. Da beide Ionen derselben Viskosität und Temperatur der Flüssigkeit ausgesetzt sind, müsste sich eigentlich $D(\text{Li}^+) \approx 3 \cdot D(\text{PF}_6^-)$ ergeben. Die Messergebnisse befinden sich jedoch in einem ähnlichen Wertebereich im Vergleich zu anderen PFG-NMR Messungen an Elektrolytlösungen mit organischen Lösemitteln und LiPF_6 als Leitsalz [13, 15, 125-129]. Die Diffusionskoeffizienten der Anionen sind betragsmäßig größer als die der Kationen, sie hängen von Konzentration und Temperatur ab. Zudem wird postuliert, dass die Anziehungskräfte zwischen den Lithiumionen und Lösemittelmolekülen stark ausgeprägt sind [130-132]. Zieht man das elektrische Dipolmoment des EC-Moleküls $|\vec{p}|(\text{EC}) = 4,61 \text{ A m s}$ [67] und die Ladungsdichte von Li^+ im Vergleich zu PF_6^- hinzu, erscheint es evident, dass sich der Solvationsradius des Li^+ in der binären Elektrolytlösung stark vergrößern muss. Das einzelne Ion bewegt sich demnach nicht mehr unabhängig von Lösungsmittelmolekülen, sondern umgeben davon, mit einem effektiven Radius von etwa $r_{\text{eff}}(\text{Li}^+/\text{EC}/\text{DMC}) \approx 0,378 \text{ nm}$ [126, 133, 134] oder sogar $> 0,5 \text{ nm}$ [135]. Dieser Ansatz geht konsistent mit den Beobachtungen zum Verhältnis der Diffusionskoeffizienten beider Ionen einher. Es ist jedoch festzuhalten, dass die Solvationshülle als dynamische Gebilde aufgefasst wird, das sich durch Fluktuationen aufgrund thermischer Energie stetig verändert.

6.3 Berechnung des Elektrolytdiffusionskoeffizienten

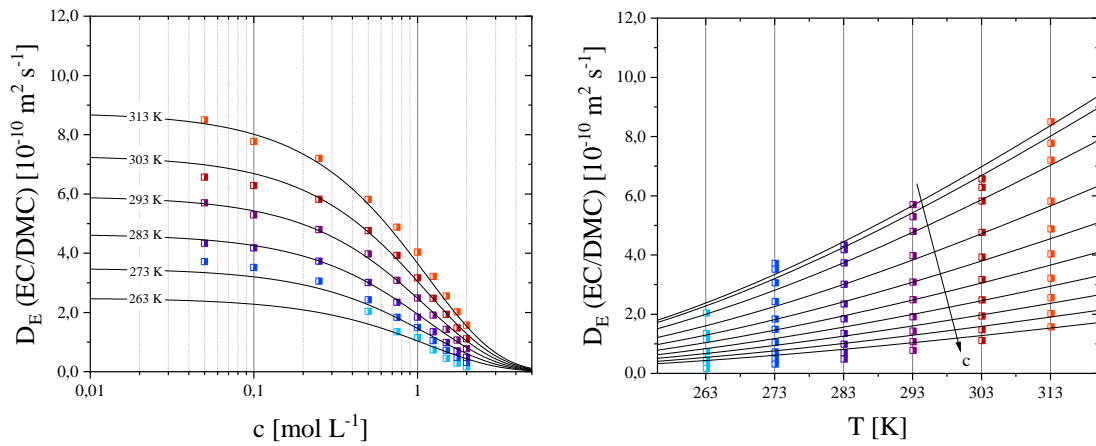
Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Ionen spielen eine wichtige Rolle, um die Zusammenhänge von Ionendiffusion und deren Abhängigkeiten von physikalischen Parametern des Lösemittels näher verstehen zu können. Wird an ein elektrochemisches System eine externe, elektrische Spannung angelegt, bildet sich im Elektrolytvolumen – wie schon gezeigt – ein Konzentrationsgradient proportional zur Stromstärke aus. Dieser beruht auf dem zeitlichen Versatz zwischen Reduktions- und Oxidationsreaktion und der Diffusionsbewegung der Ionen [12, 59]. Im Fall eines Ladevorgangs interkalieren die Li^+ -Ionen in die Anode, erzeugen dort ein Ionendefizit, und gleichzeitig entsteht durch die Oxidationsreaktion auf der Anode ein Überschuss an Elektronen. Aufgrund der Elektroneutralitätsbeziehung gleichen sich die Konzentrationsgradienten der Ionen beider Polaritäten qualitativ an, was mittels MRI an einem binären Elektrolyt in einer experimentellen LIB beobachtet werden konnte [15]. Wird das externe Potential entfernt, bleibt lediglich der Konzentrationsgradient, der sich entlang des Elektrodenabstandes auszugleichen beginnt. Eine charakteristische Größe, um den Massentransport während des Ausgleichsvorgangs nach dem 2. *Fick'schen Gesetz* zu beschreiben, ist der Elektrolytdiffusionskoeffizient D_E . In Erweiterung zu Gleichung 3.20 lässt sich D_E im vorliegenden Fall der binären organischen Elektrolyte mit Li^+ und PF_6^- nach dem harmonischen Mittel mit Gleichung 6.1 in erster Näherung berechnen. Wie bereits erwähnt, wird für diese Berechnung eine sehr kleine Konzentration und keine Interaktion der Ionen zugrunde gelegt [50].

$$D_E = \frac{2 \cdot D(\text{Li}^+) \cdot D(\text{PF}_6^-)}{D(\text{Li}^+) + D(\text{PF}_6^-)} \quad (6.1)$$

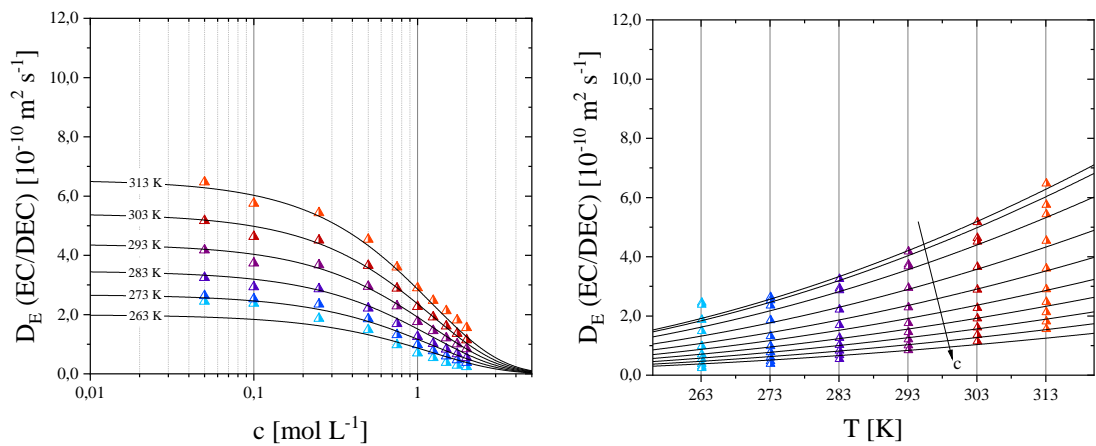
Die Ergebnisse der Berechnungen unter Verwendung der Messdaten aus Kapitel 6.2 (Abbildung 6.5) liefern qualitativ ähnliche Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von Temperatur und Konzentration. Wie zu erwarten, besteht weiterhin folgender Zusammenhang $D_E(\text{EC}/\text{DMC}) > D_E(\text{EC}/\text{EMC}) > D_E(\text{EC}/\text{DEC})$, und es gelten die bereits erwähnten Einschränkungen für die Messungen bei $T = 263 \text{ K}$. Für den Elektrolytdiffusionskoeffizienten mit EC/DMC als Lösemittel ergibt sich ein Wertebereich von $D_E(\text{EC}/\text{DMC}) \in [1,7 \cdot 10^{-11}; \dots; 8,5 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 263 \text{ K}$ und $c = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$ für die obere und entsprechend $T = 313 \text{ K}$ und $c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ für die untere Grenze. Es folgen die Koeffizienten in der Lösung mit EC/EMC, bei der sich für vergleichbare Konzentrationen und Temperaturen D_E im Bereich von $D_E(\text{EC}/\text{EMC}) \in [1,9 \cdot 10^{-11}; \dots; 7,2 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ befindet. Schließlich betragen die Diffusionskoeffizienten der Ionen in Lösung mit EC/DEC $D_E(\text{EC}/\text{DEC}) \in [2,4 \cdot 10^{-11}; \dots; 6,5 \cdot 10^{-10}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Ergebnisse für D_E decken sich größtenteils mit den Beobachtungen von Landesfeind et al. [136] und Valøen et al. [137], die beide den Diffusionskoeffizienten mittels galvanostatischer Polarisation [138] für LiPF_6 in EC/DMC und EC/EMC bzw. PC/EC/DMC bestimmten.

Abweichungen ergeben sich zum einen durch den für die dort verwendete Methode notwendigen Separator. Über den galvanostatischen Puls und die Spannungsantwort des Systems wird der effektive Diffusionskoeffizient berechnet und über die im Vorfeld bestimmte Porosität und Tortuosität in D_E umgerechnet. Daraus ergibt sich intrinsisch die Abhängigkeit von der Charakterisierung des Separators. Zum anderen ergeben sich aufgrund des unterschiedlichen Mischungsverhältnisses durch die Zugabe von PC andere Wertebereiche. $D_E(\text{EC}/\text{DEC})$ findet sich für $c \in [0,5; 1,5] \text{ mol L}^{-1}$ und $T = 283, 293$ und 313 K in Lundgren et al. [139]. Dort werden drei Messverfahren mit thermodynamischen Simulationsmodellen gekoppelt. Jedoch spielt auch hier der Einsatz eines Separators eine wichtige Rolle für den experimentellen Aufbau, dessen Porosität berechnet und dessen Tortuosität über die *Bruggeman-Beziehung* abgeschätzt wurde [115]. Das Prinzip der PFG-NMR umgeht die Abhängigkeit von der Charakterisierung des Separators, da der reine Elektrolyt gemessen werden kann.

a) EC/DMC



b) EC/DEC



c) EC/EMC

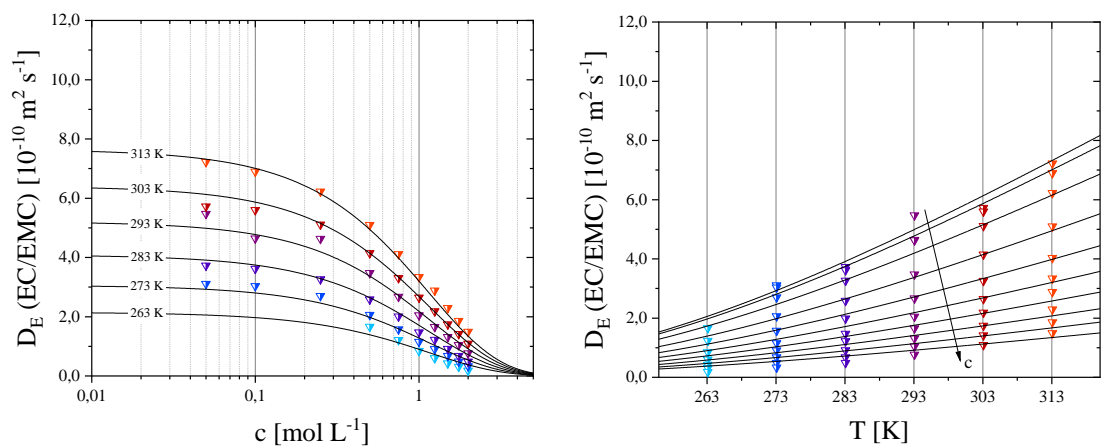
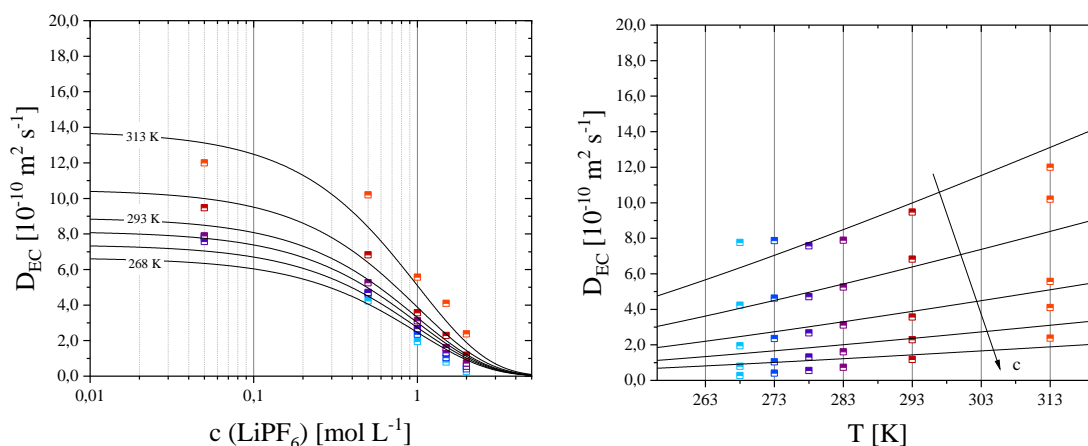


Abbildung 6.5: Elektrolytdiffusionskoeffizient D_E über Leitsalzkonzentration c und Temperatur T für LiPF_6 in EC/DMC (\blacksquare), EC/DEC (\blacktriangle) und EC/EMC (\blacktriangledown). Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

6.4 Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle

Im Hinblick auf eine konsistente Modellierung der ionischen Diffusionskoeffizienten und von D_E wurden zusätzlich die Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle bestimmt. Da die Abhängigkeiten für $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ bekannt sind, wurde die Anzahl der zu messenden Proben in Anbetracht der notwendigen Messzeit reduziert. Des Weiteren wurde die Auflösung des Temperaturbereichs angepasst, um den Bereich tiefer Temperaturen mit $\Delta T = 5 \text{ K}$ näher zu betrachten. Die Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle wurden bei $c = [0,05; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0] \text{ mol L}^{-1}$ und $T = [268; 273; 278; 283; 293; 313] \text{ K}$ für jeden Elektrolyten gemessen (Abbildung 6.6 für D_{EC} und D_{DMC}). Die Diffusionskoeffizienten für EC/DEC (Abbildung 6.7) für EC/EMC (Abbildung 6.8) komplettieren die Studie. Die unterschiedlichen Lösemittelmoleküle wurden anhand ihrer chemischen Verschiebung identifiziert, die daraufhin jeweils zur Bestimmung von D verwendet wurde.

a)



b)

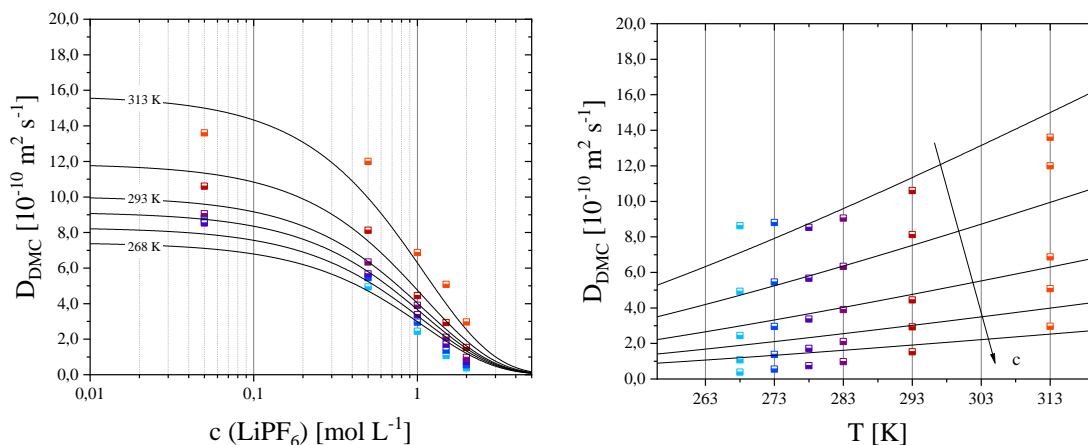


Abbildung 6.6: Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle a) D_{EC} und b) D_{DMC} für die binäre Elektrolytlösung in EC/DMC über Leitsalzkonzentration c und Temperatur T . Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

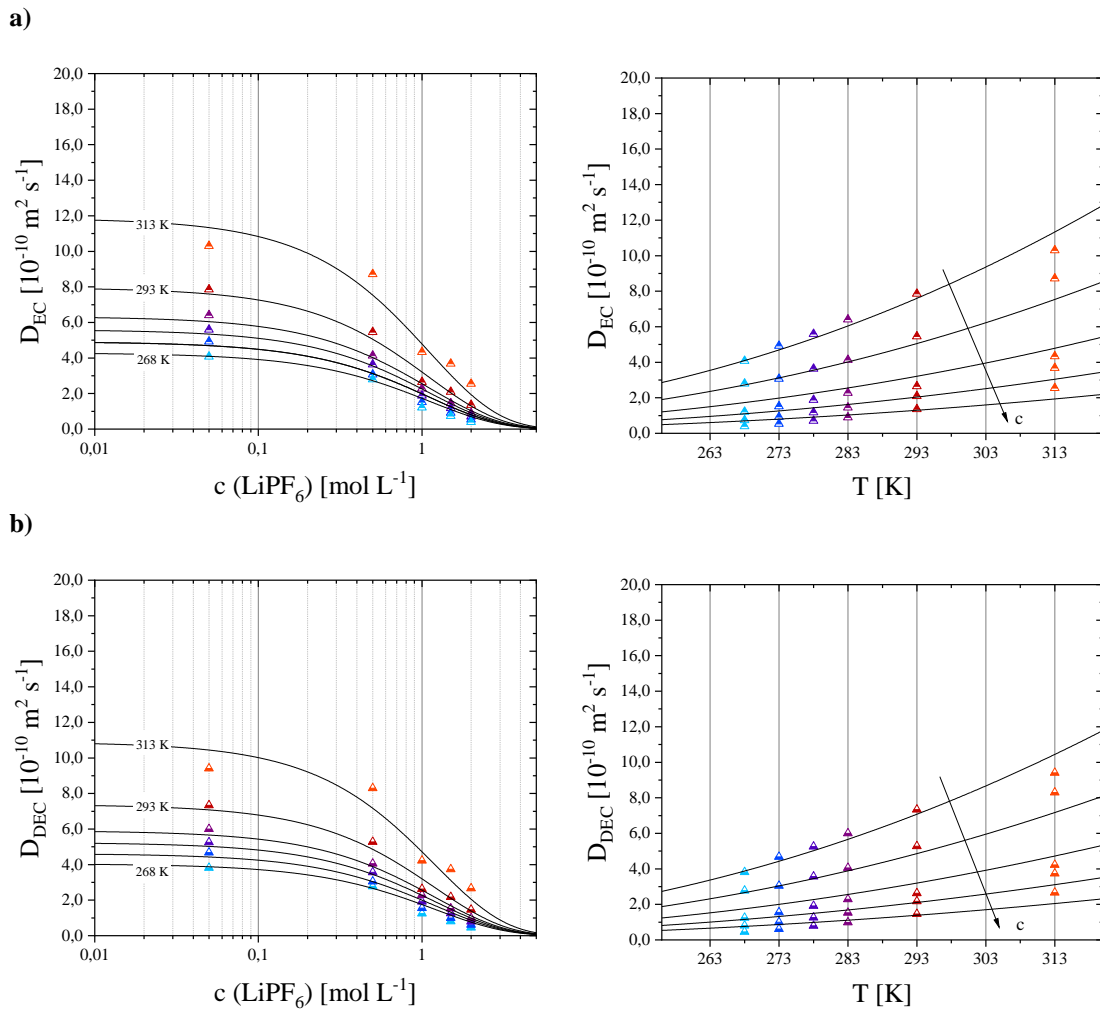


Abbildung 6.7: Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle **a)** D_{EC} und **b)** D_{DEC} für die binäre Elektrolytlösung in EC/DEC über Leitsalzkonzentration c und Temperatur T . Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

Auch für die Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle nehmen die Werte zu, wenn die Leitsalzkonzentration abnimmt bzw. die Temperatur steigt. Des Weiteren bleibt die Reihenfolge der Größenordnung gewahrt: Die Koeffizienten der Elektrolytlösung mit EC/DMC als Lösemittel weisen bei kleinen Konzentrationen einen höheren Wertebereich auf, gefolgt von jenen der EC/EMC und abschließend den Werten der Lösung mit EC/DEC. Das bedeutet für $c \rightarrow 0 \text{ mol L}^{-1}$: $D(\text{EC/DMC}) > D(\text{EC/EMC}) > D(\text{EC/DEC})$. Die Nomenklatur bezieht sich wieder auf die Elektrolytlösungen und nicht auf einzelne Lösemittelkomponenten. Für den Elektrolyten mit EC/DMC wurden folgende Wertebereiche beobachtet: $D_{EC} \in [1,2 \cdot 10^{-9}; \dots; 2,7 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{DMC} \in [1,4 \cdot 10^{-9}; \dots; 3,9 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für D_{EC} in EC/EMC ergab sich bei $c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ eine vergleichbare untere Grenze des Wertebereichs mit $D_{EC} \in [1,1 \cdot 10^{-9}; \dots; 3,2 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, wohingegen $D_{EMC} \in [1,1 \cdot 10^{-9}; \dots; 3,9 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ lag. Schließlich befindet sich D_{EC} bei den Proben mit EC/DEC in Bereich $D_{EC} \in [1,0 \cdot 10^{-9}; \dots; 4,0 \cdot 10^{-11}]$ und $D_{DEC} \in [0,9 \cdot 10^{-9}; \dots; 4,6 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Diffusionskoeffizienten D_{EC} erreichen für alle drei Elektrolyte für $c \rightarrow 0 \text{ mol L}^{-1}$ ein Plateau, was auf eine abnehmende Wechselwirkung mit den Ionen des Leitsalzes schließen lässt. Bemerkenswert ist die Beeinflussung der Diffusion der Lösemittelmoleküle durch die Leitsalzkonzentration, die grob bei einem Faktor 10 im untersuchten Konzentrationsbereich liegt.

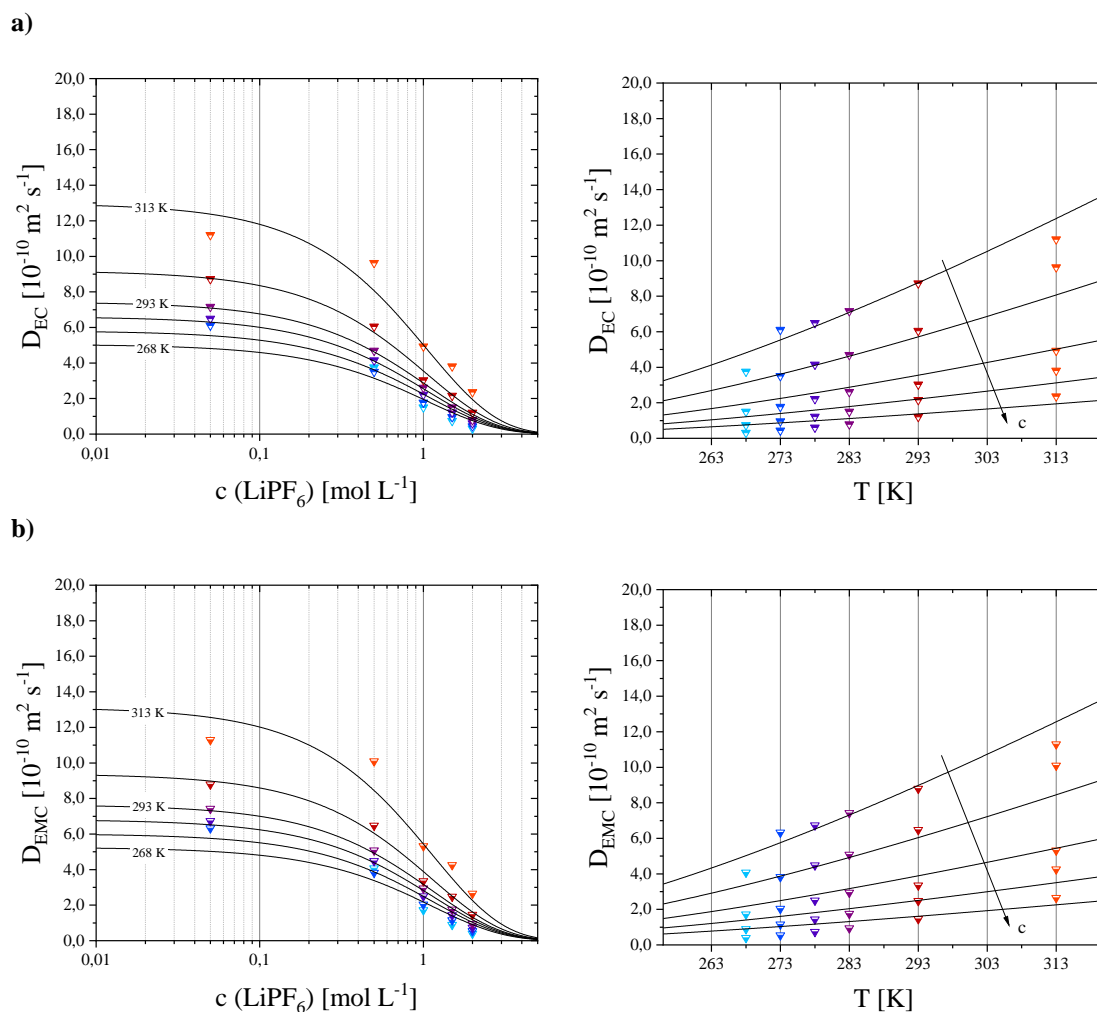


Abbildung 6.8: Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle **a)** D_{EC} und **b)** D_{EMC} für die binäre Elektrolytlösung in EC/EMC über Leitsalzkonzentration c und Temperatur T . Die durchgezogenen Linien zeigen die Modellierung (Kapitel 6.5).

Die Unstimmigkeiten im niedrigen Temperaturbereich treten, wie zu erwarten war, auch bei den ^1H Messungen für die Lösemitteldiffusion auf. Für die Elektrolyte mit EC/DMC und EC/EMC ist dies für Temperaturen $T < 273$ K zu beobachten. Besonders deutlich wird dieses Verhalten bei den Ergebnissen der EC/DMC Lösung für $c = 0,05$ mol L^{-1} (Abbildung 6.6). Für die angesprochene Elektrolytlösung sind die Schmelzpunkte recht hoch, die Liquiduslinie liegt in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis der Lösemittelkomponenten und der Leitsalzkonzentration in der Nähe von $T = 268$ K [120, 123]. Wird zur Interpretation der Daten die effektive Moleküllänge des Lösemittelmoleküle $l(\text{EC}) \in [0,49; \dots; 0,67]$ nm und $l(\text{DMC}) \in [0,41; \dots; 0,87]$ nm hinzugezogen [126], findet man eine Diskrepanz zur *Stokes-Einstein-Beziehung*, wonach sich für D_{DMC} kleinere Werte als D_{EC} ergeben müssten.

6.5 Modellierung der Diffusionskoeffizienten

Die Modellierung der Messdaten soll zum einen eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Daten beinhalten, zum anderen aber auch eine Beschreibung und Datenreduktion der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe einer Funktion $D(c, T)$, z. B. im Hinblick auf eine mögliche Implementierung der Ergebnisse in Simulationsmodelle. Die Prozesse im Elektrolytvolumen, an den Grenzflächen zu den Aktivmaterialpartikeln und in den Partikeln selbst sind dort während des Ladungstransfers zu beschreiben. Diese unterschiedlichen Vorgänge verlangen nach einer jeweils eigenen mathematischen Beschreibung. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten beschreiben die Ionendiffusion in der Elektrolytlösung, und unter Anwendung von Gleichung 6.1 wird der Elektrolytdiffusionskoeffizient $D_E(c, T)$ über das harmonische Mittel der Ionendiffusion berechnet. Daher werden die Ergebnisse von $D(\text{Li}^+)$, $D(\text{PF}_6^-)$ und D_E für alle drei Elektrolytlösungen mit EC/DMC, EC/DEC und EC/EMC modelliert. Wird in Simulationsmodellen für elektrochemische Systeme die Ionendiffusion berücksichtigt, können die Modellierungsergebnisse für $D(c, T)$ von $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ verwendet werden. Unter der Annahme vernachlässigbarer Wechselwirkungen der Ionen untereinander wird mit Hilfe von $D_E(c, T)$ der Transportvorgang des Ausgleichens eines Konzentrationsgradienten im Elektrolytvolumen entsprechend des 2. Fick'schen Gesetzes beschrieben. Daneben werden auch die Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle D_{EC} , D_{DMC} , D_{DEC} und D_{EMC} modelliert, um die Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und den Ionen näher zu beleuchten und dabei wesentliche Unterschiede für den potenziellen Einsatz der Modellierung in Simulationsmodellen zu verdeutlichen. Der Wertebereich der Modellierung in dieser Arbeit umfasst die Bereiche für Temperatur $T \in [263; \dots; 313]$ K und Konzentration $c \in [0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; \dots; 2,0]$ mol L⁻¹.

Hintergrund der Modellierung der Diffusion ist die *Stokes-Einstein-Beziehung* (Gleichung 2.6), die sowohl die Größe des diffundierenden Teilchens in einer durch die Viskosität charakterisierten Umgebung, als auch die Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt. Indirekt können auch Rückschlüsse auf Wechselwirkungen gezogen werden, die zwischen allen chemischen Komponenten der Elektrolyte auftreten können. Anhand der Elektrolytlösung mit EC/DMC werden die Zusammenhänge im Folgenden näher erläutert, beginnend mit der Modellierung von D_{EC} , D_{DMC} , D_{DEC} und D_{EMC} .

Zunächst wird das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Ionen und Lösemittelmoleküle betrachtet (Abbildung 6.9). Die Daten weisen in den gemessenen Wertebereichen für die Diffusionskoeffizienten auf Wechselwirkungen hin. Aus den Ergebnissen in Kapitel 6.2 und 6.4 geht hervor, dass qualitativ $D(\text{Li}^+) < D(\text{PF}_6^-) < D_{\text{EC}} < D_{\text{DMC}}$ gilt. In Anbetracht der Ionenradien $r(\text{Li}^+) = 0,076$ nm, $r(\text{PF}_6^-) = 0,254$ nm [124] und der Größe der Lösemittelmoleküle $l(\text{EC}) \in [0,49; \dots; 0,67]$ nm, $l(\text{DMC}) \in [0,41; \dots; 0,87]$ nm [126] müsste sich bei Anwendung der *Stokes-Einstein-Beziehung* ein gegenteiliger Sachverhalt ergeben, wonach der Diffusionskoeffizient reziprok mit dem Partikel- bzw. des Äquivalenzdurchmesser abnimmt. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Äquivalenzdurchmesser des Li⁺ bzw. PF₆⁻ Ions deutlich größer als der Ionenradius über den gemessenen Temperaturbereich hinweg sein muss (Abbildung 6.9b). Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten EC bzw. DMC und Li⁺ beträgt im Temperaturbereich $T = [273; \dots; 313]$ K ca. $D_{\text{EC}} / D(\text{Li}^+) = 1,7 \dots 2,1$ und $D_{\text{DMC}} / D(\text{Li}^+) = 2,1 \dots 2,7$. Für PF₆⁻ ergaben sich etwa $D_{\text{EC}} / D(\text{PF}_6^-) = 1,1 \dots 1,3$ und $D_{\text{DMC}} / D(\text{PF}_6^-) = 1,3 \dots 1,6$. Bei dem großen elektrischen Dipolmoment des EC Moleküls mit $|\vec{p}|(\text{EC}) = 4,61$ A m s [67] liegt daher eine Wechselwirkung zwischen den Lösemittelmolekülen und den Li⁺- bzw. PF₆⁻-Ionen nahe, was sich auf die Äquivalenzdurchmesser der Ionen und deren Diffusionskoeffizienten auswirkt.

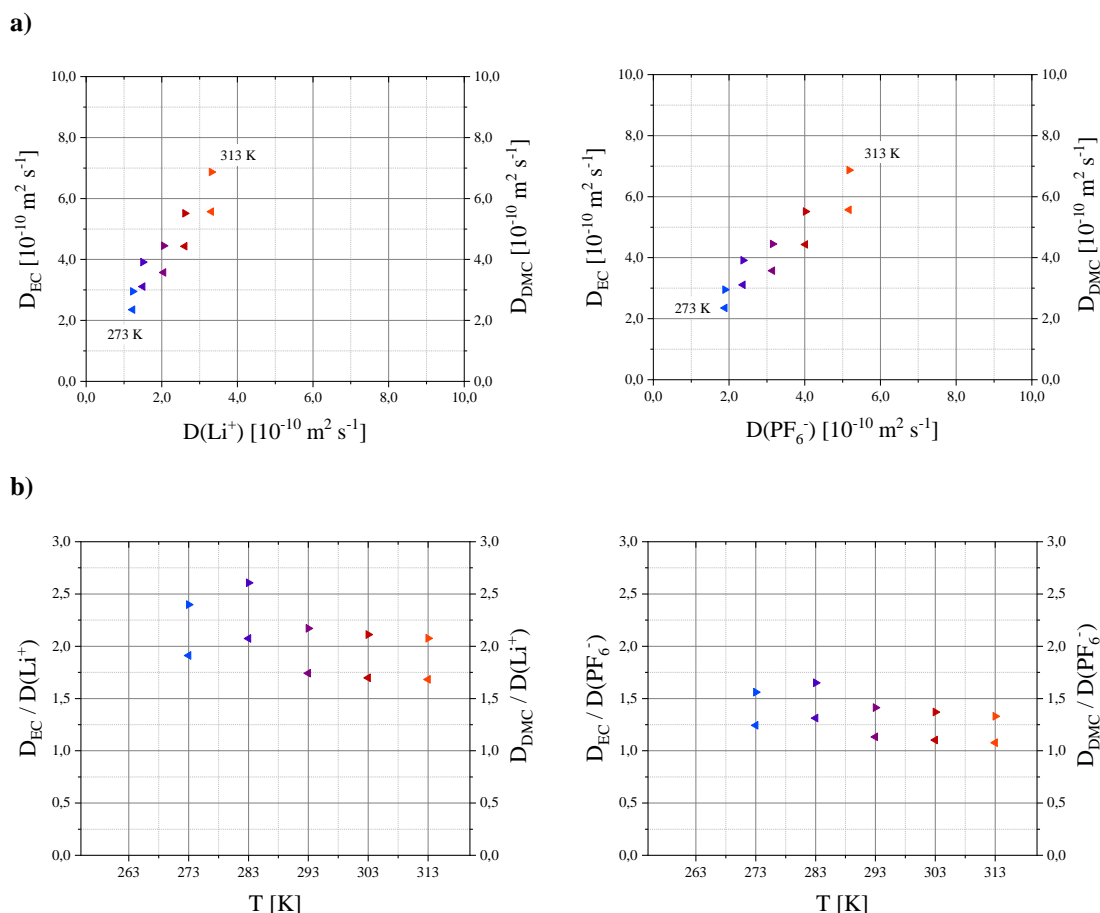


Abbildung 6.9: **a)** Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle EC und DMC über $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ für $T = [273; \dots; 313]$ K mit $\Delta T = 10$ K **b)** Verhältnisse der Lösemittel-/ Ionendiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Symbole sind in **a)** und **b)** gleich gewählt und deuten mit der Symbolspitze in die Richtung der zugehörigen Achse.

Die Viskosität ist im *Stokes-Einstein-Modell* eine wichtige und selbst temperaturabhängige Größe. Unter anderen modellierte Dahbi et al. die gemessene Viskosität einer LiPF₆-basierten Elektrolytlösung mit $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ im Temperaturbereich $T = [293; \dots; 363]$ K nach der *Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung* (VTF), weil eine Beschreibung damit zutreffender als nach der *Arrhenius-Gleichung* sei, zumindest in Richtung des Schmelzpunktes [140]. Als Grund wurde die Vergleichbarkeit angebracht, die zwischen der Ausbildung einer Glasschmelze (Herkunft der VTF-Gleichung) und des Auskristallisierens der Elektrolytlösung bei niedrigen Temperaturen besteht. Demnach gibt es eine Grenztemperatur T_0 , bis zu der ein exponentielles Verhalten zu beobachten ist, ab der jedoch die Viskosität der Flüssigkeit aufgrund des Phasenübergangs stark ansteigt. B_η ist dabei als „pseudo“ Aktivierungsenergie aufzufassen. Experimentelle Daten anderer Gruppen zur Viskosität werden ebenfalls nach der VTF-Gleichung modelliert [126, 141]. Gleichung 6.2 beschreibt mit $\eta_0 = 0,503 \text{ mPa s}$, $T_0 = 160,24 \text{ K}$ und $B_\eta = 299,07 \text{ K}$ die Daten für die Viskosität der Elektrolytlösung mit $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur [140] (Abbildung 6.10).

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B_\eta}{(T - T_0)}\right) \quad (6.2)$$

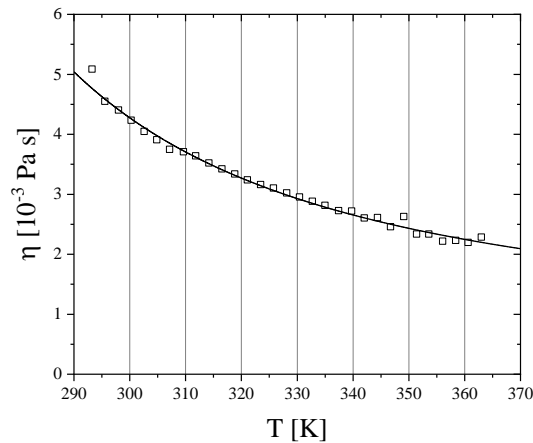


Abbildung 6.10: Viskosität η für $T \in [290; \dots; 363]$ K für die Elektrolytlösung mit EC/DMC und Leitsalzkonzentration $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Modellierung nach der VTF-Gleichung 6.2 (eigene Darstellung der Daten aus [140]).

Aus den Daten und zusammen mit Literaturwerten [139, 140] lassen sich die Grenztemperaturen T_0 für die drei verwendeten Elektrolyte berechnen, die in die Modellierung der Diffusionskoeffizienten indirekt über die Viskosität einfließen. Die Beschreibung der Abhängigkeit von der Konzentration wurde mittels der exponentiellen Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Salzkonzentration berücksichtigt, die auch in anderen Stoffsystemen beobachtet wurde [119].

Für dieselbe Elektrolytlösung mit $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ wurden die Diffusionskoeffizienten als Funktion von Temperatur und reziproker Viskosität aufgetragen (Abbildung 6.11), um die Gültigkeit der *Stokes-Einstein-Beziehung* im vorliegenden Fall zu prüfen. Die ^1H -Diffusionskoeffizienten des EC und DMC korrelieren linear mit dem Kehrwert der Viskosität. Jedoch trifft das nicht auf $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ zu. Für tiefe Temperaturen und die damit einhergehende Erhöhung von η zeichnet sich eine langsamere Abnahme der Diffusionskoeffizienten der Ionen ab. Die Temperaturabhängigkeit der Lösemitteldiffusion wird unter Annahme der *Stokes-Einstein-Beziehung* und unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität nach [140] beschrieben, wohingegen die Ionendiffusion Abweichungen zeigt. Die Lösemitteldiffusion $D_{1\text{H}}(c, T)$ für EC, DMC, DEC und EMC wird mit Gleichung 6.3 beschrieben, wobei \tilde{D}_M , c_M und die Aktivierungsenergie E_a Modellierungsparametern sind. R ist die ideale Gaskonstante und T_0 beschreibt die Grenztemperatur für den jeweiligen Elektrolyten. In Tabelle 6.3 werden die Parameter zusammengefasst, die für die Modellierung der Diffusionskoeffizienten in den Kapiteln 6.2 bis 6.4 verwendet wurden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 gibt dabei die Qualität der zweidimensionalen Regression über c und T in erster Näherung wieder.

$$D_{1\text{H}}(c, T) = \tilde{D}_M \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{c}{c_M}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot (T - T_0)}\right) \quad (6.3)$$

Für die Beschreibung der Ionendiffusion $D(c, T)$ für Li^+ und PF_6^- bzw. des berechneten harmonischen Mittels $D_E(c, T)$ fließen die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Lösemittel in Form der Verhältnisse der Lösemittel-/ Ionendiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur ein (Abbildung 6.9). Darüber hinaus werden die Abweichungen von der *Stokes-Einstein-Beziehung* berücksichtigt, die sich in der Auftragung der Ionendiffusionskoeffizienten über der reziproken Viskosität beobachten lassen (Abbildung 6.11a). Darin lässt sich für beide Ionendiffusionskoeffizienten eine nichtlineare Korrelation mit η^{-1} erkennen.

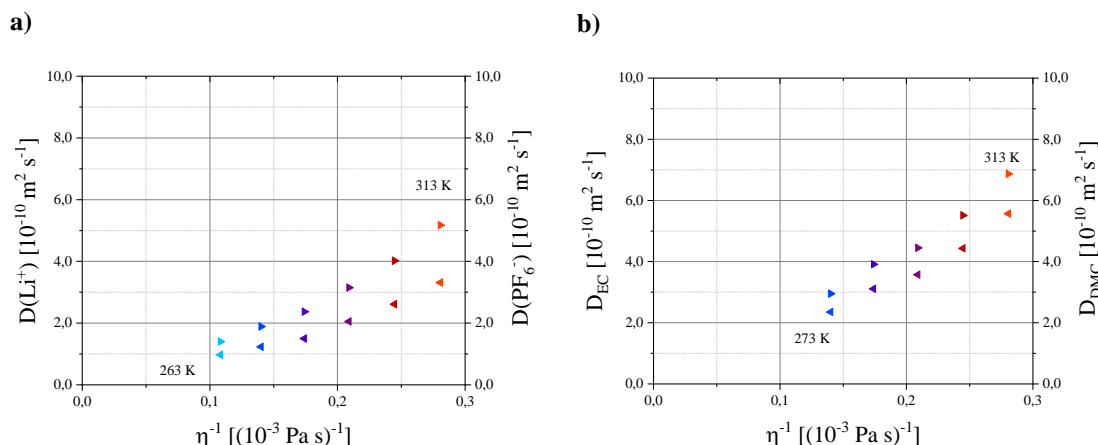


Abbildung 6.11: **a)** $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ und **b)** D_{EC} und D_{DMC} der Elektrolytlösung mit Leitsalzkonzentration $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ als Funktion von der Viskosität η im Temperaturbereich $T \in [263; \dots; 313] \text{ K}$. Die Symbole deuten mit der Symbolspitze in die Richtung der zugehörigen Achse Während die Lösemitteldiffusion mit η^{-1} korreliert, gibt es für die Ionendiffusion Abweichungen.

Aus diesem Grund wurde Gleichung 6.4 zur Beschreibung der Messdaten für die Ionendiffusion $D(c, T)$ für Li^+ und PF_6^- bzw. des berechneten harmonischen Mittels $D_{\text{E}}(c, T)$ ermittelt. Sie berücksichtigt erneut eine exponentielle Abhängigkeit von der Konzentration und die thermisch aktivierte Abhängigkeit von der Temperatur, hervorgerufen über die Viskosität. Die lineare Abhängigkeit der Ionendiffusionskoeffizienten bzw. $D_{\text{E}}(c, T)$ von der Temperatur wie in Gleichung 6.3 wurde nicht in der Modellierung der Messdaten für $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ berücksichtigt. Dabei beschreibt D_{M} erneut einen Modellierungsparameter. In Tabelle 6.2 werden die Parameter zusammengefasst, die für die Modellierung der Ionendiffusion $D(c, T)$ für Li^+ und PF_6^- bzw. $D_{\text{E}}(c, T)$ in den Kapiteln 6.2 bis 6.4 verwendet wurden.

$$D(c, T) = D_{\text{M}} \cdot \exp\left(-\frac{c}{c_{\text{M}}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{R \cdot (T - T_0)}\right) \quad (6.4)$$

Beide Modelle besitzen vergleichbare Terme, wenngleich durch die Korrelation der Lösemitteldiffusion mit der Viskosität (Abbildung 6.11) über die *Stokes-Einstein-Beziehung* die Temperatur in Gleichung 6.3 zusätzlich linear eingeht. In ähnlichen Ansätzen der Modellierung von Ionendiffusionskoeffizienten ist beispielsweise von für einen Elektrolyt mit 1 M LiPF_6 in EC/EMC mit einem Massenverhältnis von 3:7 in [142] anstelle der VTF-Gleichung eine Abhängigkeit gemäß der *Arrhenius-Gleichung* zur Beschreibung der Abhängigkeit von der Temperatur angenommen worden. Daraus ergeben sich zur Beschreibung von $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ auch die in [142] deutlich höheren Werte für E_{a} , die aus [68, 115, 143] entnommen wurden. Darin streuen sie durch unterschiedliche Temperaturbereiche und Messverfahren im Bereich von $E_{\text{a}} \in [15,3; \dots; 26,7] 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, was einem Faktor 3-5 zu den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte entspricht. Es sollte allerdings auch berücksichtigt werden, dass D_0 in dieser Arbeit ein bis zwei Größenordnungen größer ist, was einen direkten Vergleich der Modellierungsansätze erschwert. Dies trifft auch auf den rein empirischen Ansatz der Modellierung für $D_{\text{E}}(c, T)$ von Landesfeind et al. in [136] zu, dessen Wertebereich für die vergleichbaren Elektrolytlösungen mit EC/DMC und EC/EMC gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmen. Es lässt sich daher festhalten, dass die gemessenen Werte für die Ionen- und Lösemitteldiffusion – wie auch schon in Kapitel 6.2 und 6.4 diskutiert – gut mit Literaturangaben vergleichbar sind. Lediglich der gewählte Ansatz zur Modellierung und die damit einhergehenden Werte für die Modellierungsparameter unterscheiden sich. Zusammenfassend ist allerdings für die akkurate Beschreibung der Elektrolytdiffusion auch der in dieser Arbeit zunächst unbekannt

Ionendissoziationsgrad α_D zu berücksichtigen, der sich aus der Interaktion der Ionen bereits ab Konzentrationen von ca. $c > 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ergibt, wenn also nicht mehr von einer verdünnten Lösung gesprochen werden kann. Dies lässt der Plateauwert für die gemessenen Diffusionskoeffizienten bei $c < 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ erahnen (Abbildung 6.2). Bei sehr verdünnten Lösungen kann $\alpha_D = 1$ angenommen werden [144]. Ein Ansatz zur Quantifizierung von α_D ist die Bestimmung der *Haven-Ratio* $H_R = \frac{\sigma^0}{\sigma}$ aus dem Verhältnis der berechneten elektrischen Leitfähigkeit einer sehr verdünnten Lösung $\sigma^0 = \Lambda^0 \cdot c$ und dem gemessenen Leitfähigkeitswert der Elektrolytlösung σ . In die Berechnung von σ^0 fließen die Diffusionskoeffizienten aus $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ über Gleichung 3.19 sowie die Leitsalzkonzentration c ein. Für den Ionendissoziationsgrad gilt dann $\alpha_D = H_R^{-1}$ [141, 144]. Die Modellierung der Ionen- und Elektrolytdiffusion aus den Kapitel 6.2 und 6.3 kann mit Hilfe der Bestimmung der Leitfähigkeitswerte im gleichen Bereich für T und c wie bei den PFG-NMR Messungen um die Ioneninteraktion erweitert werden [13, 144].

Tabelle 6.2: Parameterübersicht der Modellierung der Diffusionskoeffizienten der Lösemittelmoleküle EC, DMC, DEC und EMC nach Gleichung 6.3

| Parameter | EC:DMC (1:1, v:v) | EC:DEC (1:1, v:v) | EC:EMC (1:1, v:v) |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| T_0 [K] | 160 | 100 | 170 |
| $D_{\text{EC}}(c, T)$ | | | |
| \tilde{D}_M [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$] | 1,7360e-11 | 9,4934e-11 | 2,3106e-11 |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | 1,006 | 1,103 | 1,053 |
| E_a [J mol^{-1}] | 1744,8 | 5704,4 | 2042,8 |
| R^2 | 0,957 | 0,971 | 0,969 |
| $D_{\text{DMC}}(c, T)$ | | | |
| \tilde{D}_M [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$] | 2,0739e-11 | - | - |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | 1,095 | - | - |
| E_a [J mol^{-1}] | 1805,7 | - | - |
| R^2 | 0,956 | - | - |
| $D_{\text{DEC}}(c, T)$ | | | |
| \tilde{D}_M [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$] | - | 7,8736e-11 | - |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | - | 1,197 | - |
| E_a [J mol^{-1}] | - | 5524,4 | - |
| R^2 | - | 0,966 | - |
| $D_{\text{EMC}}(c, T)$ | | | |
| \tilde{D}_M [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$] | - | - | 2,1991e-11 |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | - | - | 1,136 |
| E_a [J mol^{-1}] | - | - | 1970,4 |
| R^2 | - | - | 0,965 |

Tabelle 6.3: Parameter der Modellierung der Diffusionskoeffizienten der Ionen $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ und des daraus berechneten harmonischen Mittels D_E nach Gleichung 6.4

| Parameter | EC:DMC (1:1, v:v) | EC:DEC (1:1, v:v) | EC:EMC (1:1, v:v) |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| T_0 [K] | 160 | 100 | 170 |
| $D(\text{Li}^+)(c, T)$ | | | |
| D_M [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] | $9,9014 \cdot 10^{-9}$ | $2,7734 \cdot 10^{-8}$ | $6,6439 \cdot 10^{-9}$ |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | 1,177 | 1,236 | 1,176 |
| E_a [J mol^{-1}] | 3357,8 | 7033,6 | 2833,2 |
| R^2 | 0,989 | 0,985 | 0,988 |
| $D(\text{PF}_6^-)(c, T)$ | | | |
| D_M [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] | $1,4128 \cdot 10^{-8}$ | $3,5339 \cdot 10^{-8}$ | $1,0325 \cdot 10^{-8}$ |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | 1,105 | 1,164 | 1,111 |
| E_a [J mol^{-1}] | 3196,2 | 6549,6 | 2758,4 |
| R^2 | 0,989 | 0,983 | 0,992 |
| $D_E(c, T)$ | | | |
| D_M [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] | $1,1675 \cdot 10^{-8}$ | $3,1453 \cdot 10^{-8}$ | $8,0996 \cdot 10^{-9}$ |
| c_M [10^3 mol m^{-3}] | 1,148 | 1,208 | 1,150 |
| E_a [J mol^{-1}] | 3297,1 | 6857,9 | 2806,8 |
| R^2 | 0,989 | 0,984 | 0,990 |

6.6 Effektive ^7Li -Diffusionskoeffizienten

In einer LIB befindet sich neben den Elektroden auch stets ein Separator, um den elektrischen Kontakt der Elektroden zu verhindern. Durch die gegebene Morphologie des Separators wird die Ionenbeweglichkeit verringert, was sich unter anderem in Form des effektiven Diffusionskoeffizienten niederschlägt. Oftmals lassen sich die Eigenschaften des Separators nur bedingt experimentell adressieren oder werden über die *Bruggeman-Beziehung* abgeschätzt. Bei entsprechender Experimentgestaltung ist es der NMR möglich, effektive Diffusionskoeffizienten kernspezifisch zu messen. In Ergänzung zu den Diffusionskoeffizienten der reinen Elektrolytlösungen sind im Rahmen dieser Arbeit die effektiven ^7Li -Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Li,eff}}$ in EC/DMC, EC/DEC und EC/EMC jeweils (1:1, v:v) bei einer Leitsalzkonzentration von $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ und Raumtemperatur gemessen worden. Zusammen mit den Ergebnissen für $D(\text{Li}^+)$ kann die Tortuosität der verwendeten Separatoren bestimmt und das Verhältnis der gehinderten Diffusion zur Diffusion im reinen Elektrolyt näher beleuchtet werden. Dieses gibt Aufschluss darüber, wie stark der Einfluss des Separators auf die Ionenbeweglichkeit im Elektrolytvolumen ausgeprägt ist. Die Auslegung der Experimente sah vor, ein definiertes Probenvolumen vollständig mit Separatoren und anschließend mit Elektrolyt zu füllen.

6.6.1 Probenübersichtung und -vorbereitung

Als Probengefäß wurde eine Modifikation des in Kapitel 4 vorgestellten Zellgehäuse einer NMR-LIB genutzt, in der alle elektrischen Kontaktierungen und Bohrungen entfernt wurden. Die resultierende Konstruktion bestand aus einem Probenvolumen mit Durchmesser $d = 13 \text{ mm}$ und einer Höhe von 5 mm . Darin wurden je nach Dicke des Separators eine unterschiedliche Anzahl an Separatoren gestapelt und vollständig mit $400 \text{ }\mu\text{L}$ Elektrolyt benetzt. Die benötigte Menge wurde unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Separatordicke s empirisch ermittelt, indem die vergleichbare Stapelhöhe für alle Separatorarten und der Anpressdruck nach Zusammenbau im Fokus standen (Tabelle 6.4).

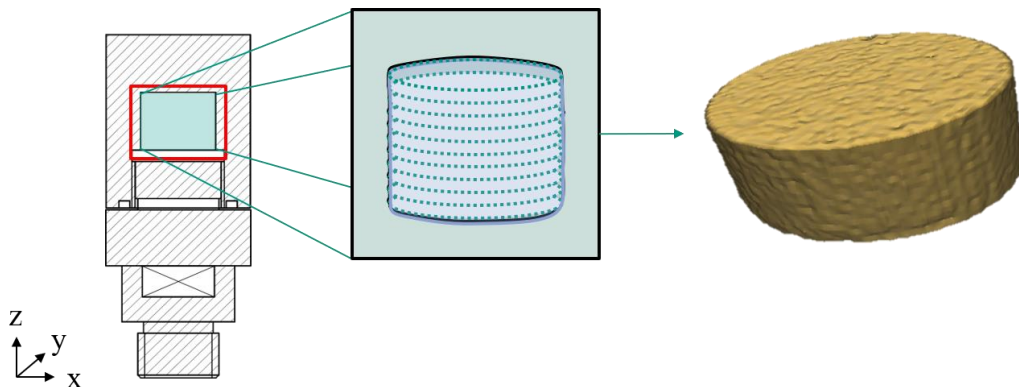


Abbildung 6.12: Modifiziertes Gehäuse einer NMR-LIB zur Messung eines in Elektrolytlösung getränkten Separatorstapels. Das rekonstruierte 3D ^1H MR-Bild rechts zeigt kaum Gaseinschlüsse. Diese können während des Zusammenbaus auftreten und erschweren die Interpretation der Messdaten.

Tabelle 6.4: Anzahl der Separatoren, deren Dicke s und mittleren Porendurchmesser \bar{d} für die Messungen der effektiven ${}^7\text{Li}$ -Diffusionskoeffizienten der binären Elektrolyte mit einer Leitsalzkonzentration von $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

| | Anzahl Separatoren | | | s [10^{-6} m] | \bar{d} [10^{-6} m] |
|------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| | EC:DMC (1:1, v:v) | EC:DEC (1:1, v:v) | EC:EMC (1:1, v:v) | | |
| GF/F | | 9 | | 420 | 0,7 |
| GF/B | | 6 | | 680 | 1,0 |
| GF/A | | 12 | | 260 | 1,6 |
| GF/C | | 13 | | 260 | 1,2 |
| GF/D | | 6 | | 670 | 2,7 |

6.6.2 ${}^1\text{H}$ MRI-Messungen zum Ausschluss von Gaseinschlüssen

Bevor die PFG-Messungen an den Separator-Elektrolyt Proben durchgeführt werden, ist auszuschließen, dass es nennenswerte Gaseinschlüsse oder ungleichmäßige Elektrolytverteilungen im Probenvolumen gibt, da diese einen negativen Einfluss auf die Messungen haben. Dieser schlägt sich zum einen in Suszeptibilitätsartefakten nieder, die jedoch für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nicht dramatisch ins Gewicht fallen. Vielmehr ist zum anderen das Verhältnis aus freier und effektiver Diffusion aufgrund des integralen Messprinzips bei den Diffusionsmessungen zu berücksichtigen. Sollte nicht das komplette Probenvolumen bestehend aus Elektrolyt und Separator vollständig benetzt sein, kann es zu Interpretationsfehlern kommen. Dann liegt der gemessene Wert für $D_{\text{Li,eff}}$ über dem tatsächlichen, weil sich der Messwert mit den Anteilen der freien Diffusion überlagert. Die Überprüfung auf Gaseinschlüsse wurde mittels ${}^1\text{H}$ -MRI durchgeführt, indem das Volumen von $5 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ in 20 einzelnen 2D-Messungen mit der Schichtdicke $0,25 \text{ mm}$ entlang z mit der MSME-Pulssequenz gemessen wurde. Die axialen Schnittbilder zeigen in dem FOV den kreisrunden Ausschnitt der zylindrischen Probenvolumens. Die Ergebnisse können dreidimensional rekonstruiert werden (Abbildung 6.12), jedoch bietet die 2D- und 1D-Analyse der Messdaten genauere Einblicke, inwiefern der Elektrolyt homogen verteilt und wie plan der Separatorstapel im Probenbehälter platziert wurde (Abbildung 6.13). Tabelle 6.5 gibt eine Übersicht der Parametereinstellungen bei diesen Experimenten.

Tabelle 6.5: Parameterübersicht für die MSME ${}^1\text{H}$ -MRI zum Ausschluss der Gaseinschlüsse

| Parameter | Wert |
|---------------------------------|---------|
| N_{acc} | 2 |
| T_{R} [s] | 5 |
| τ_{E} [ms] | 10 |
| FOV [mm x mm] | 20 x 20 |
| Anzahl Schichten [-] | 20 |
| ST [mm] | 0,25 |
| Anzahl digitaler Punkte [px] | 64 |
| Ortsauflösung [μm] | 312,5 |
| T_{A} [min] | 10,67 |

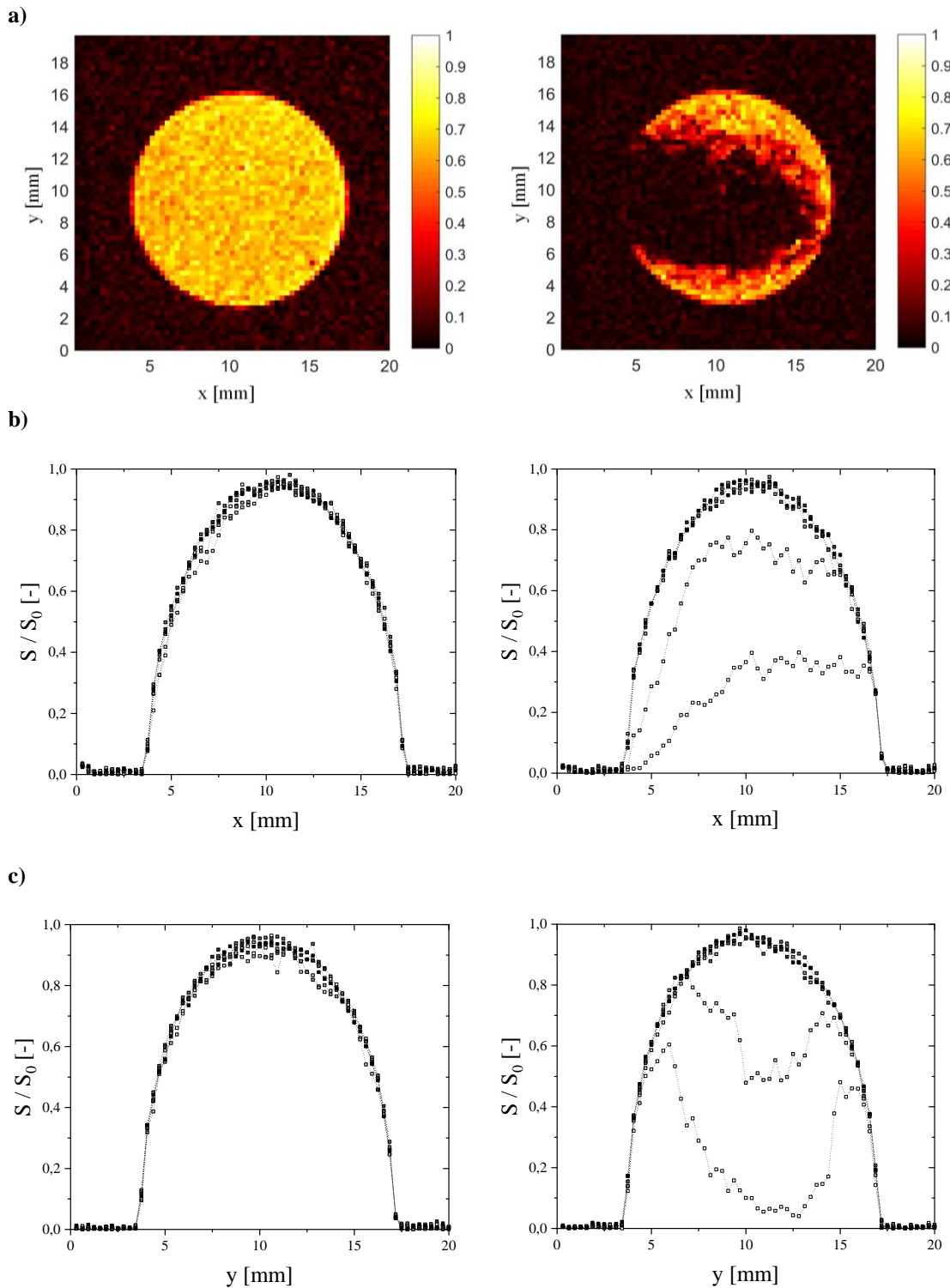


Abbildung 6.13: **a)** 2D ^1H MR-Bild des Elektrolytvolumens ohne (links) und mit Gaseinschluss (rechts). Durch Integration in x - bzw. y -Richtung werden 1D-Profile berechnet, die die normierte Signalamplitude S/S_0 für insgesamt 20 Schichten als Funktion des Ortes $S(z, x)$ in Frequenzrichtung **b)** und $S(z, y)$ Phasenrichtung **c)** repräsentiert.

In den axialen 2D-Schichtbildern (Abbildung 6.13a) ist deutlich zu erkennen, welches Ausmaß ein Gaseinschluss einnehmen kann. Dabei liegt er hauptsächlich in der Probenherstellung begründet, indem die einzelnen Separatoren nicht sorgfältig aufeinandergestapelt bzw. zu wenig Elektrolyt zur Befüllung verwendet wurde. Ähnlich wie bei der Probenherstellung der NMR-LIB werden die Separatoren in den oberen Teil des Gehäuses eingelegt und im Anschluss mit Elektrolyt befüllt. Um die Interpretation aller 20 axialen Schnittbilder zu quantifizieren und sie vereinfacht darstellen zu können, wurden die Signalintensitäten in jeweils einer Raumrichtung integriert. Die Integration in Frequenzrichtung (Abbildung 6.13b) ergab die Auftragung $S(z, x)$ und jene in Phasenrichtung (Abbildung 6.13c) entsprechend $S(z, y)$. Die Abhängigkeit von der Ortskoordinate entlang z repräsentiert dabei die 20 axialen Schichten mit jeweils 0,25 mm Schichtdicke. Schnell wird ersichtlich, dass sich der gezeigte Gaseinschluss über zwei Schichten hinweg ausbreitet, die 10 % des gesamten Probenvolumens ausmachen.

6.6.3 Tortuosität und Verhältnisse von effektivem zum Diffusionskoeffizient

Zur Bestimmung der Tortuosität wird der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{Li,eff}}$ mittels PFG-NMR als Funktion der Diffusionszeiten Δ gemessen. $D_{\text{Li,eff}}$ nimmt mit steigendem Δ aufgrund der Abnahme der mittleren freien Weglänge durch die geometrische Hinderung ab. Bei großen Δ stellt sich ein Plateauwert für den effektiven Diffusionskoeffizienten ein. Die Parameter für die Messungen sowie der Wertebereich für Δ sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Tabelle 6.6: Parameter für die PFG-NMR Messungen zu Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten

| Parameter | Wert |
|-------------------------------|---|
| N_{acc} | 4 |
| T_{R} [s] | 10 |
| δ [ms] | 3 |
| Δ [s] | 0,08; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0; 4,0 |
| Anzahl Gradientenschritte [-] | 32 |
| Anzahl „dummy scans“ [-] | 2 |
| T_{A} [min] | 21,67 |

$D_{\text{Li,eff}}(\Delta)$ ist in Abbildung 6.14 zusammen mit $D(\text{Li}^+)$ für die drei Elektrolytlösungen mit $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ und bei $T = 298 \text{ K}$ angegeben. Letzterer wurde ebenfalls bei $B_0 = 4,7 \text{ T}$ bestimmt. Beide Größen fließen in die Modellierung der effektiven Diffusionskoeffizienten ein (EC/DMC: $D(\text{Li}^+) = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, EC/EMC: $D(\text{Li}^+) = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und EC/DEC: $D(\text{Li}^+) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Abbildung 6.15 fasst die Ergebnisse der Modellierung der Tortuosität in Abhängigkeit von dem verwendeten Separator und dessen Herstellerangabe zum mittleren Porendurchmessers \bar{d} zusammen.

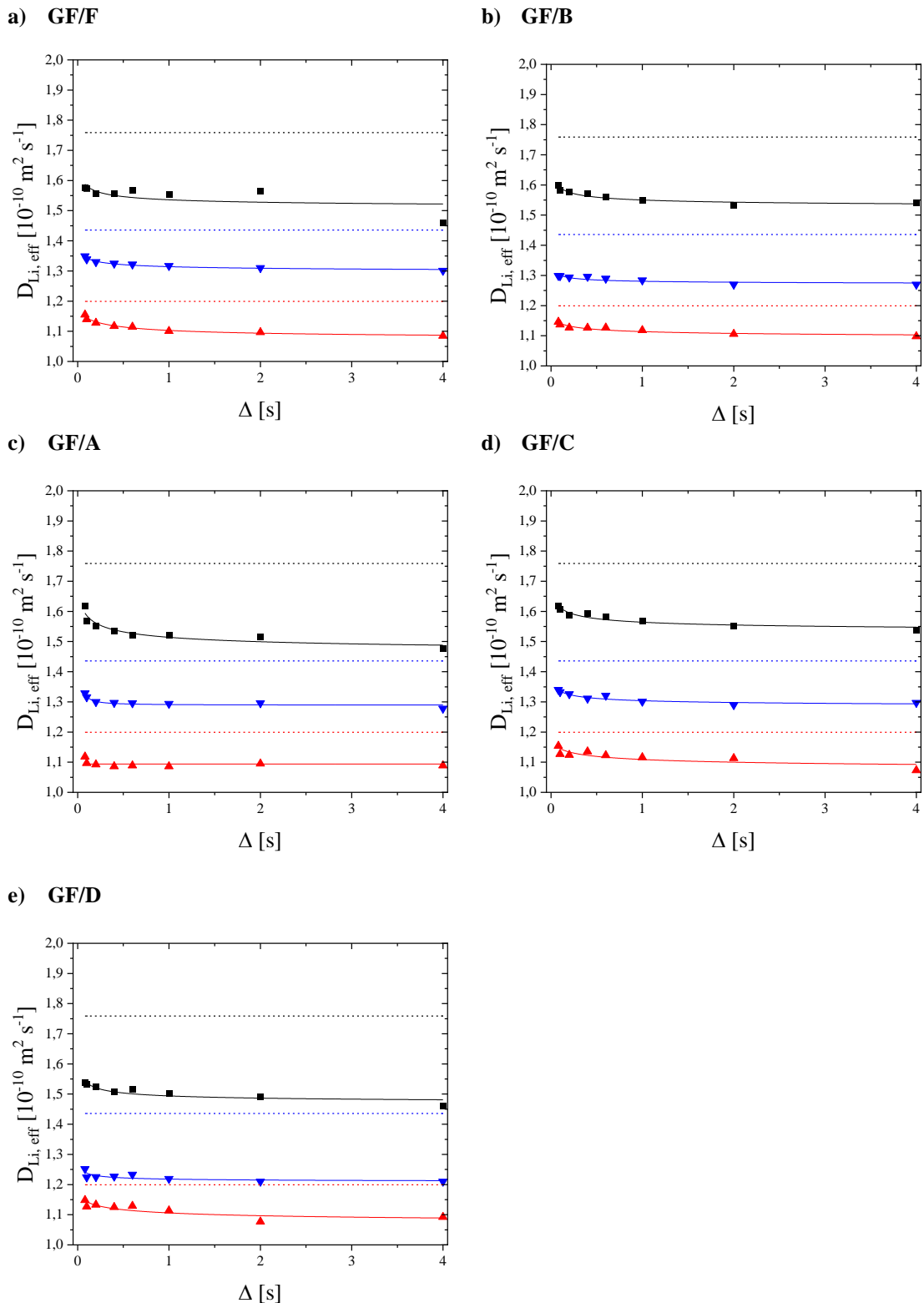


Abbildung 6.14: Effektive ${}^7\text{Li}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ für die binären Elektrolytlösungen mit EC/DMC (■), EC/DEC (▲) und EC/EMC (▼) als Lösemittel in den fünf untersuchten Whatman® Separatoren. Die Modellierung über Gleichung 2.9 ist mit der durchgezogenen Linie gezeigt. Die gestrichelten Linien geben den Wert der jeweiligen freien Diffusionskoeffizienten an.

Mittels der Zwei-Punkt Padé-Approximation nach Gleichung 2.9 wird $D_{\text{Li,eff}}(\Delta)$ modelliert und daraus die Tortuosität τ bestimmt [62]. Die Werte lagen für alle untersuchten Separatoren und Elektrolyte im Bereich von $\tau \in [1,09; \dots; 1,21]$ (Abbildung 6.15), was sich mit Abschätzungen in der Literatur über die *Bruggeman-Beziehung* deckt [72, 80, 115]. Dort wurde über die Porosität für die verwendete Art der Glasfaserseparatoren die Tortuosität im Bereich von $\tau \in [1,2; \dots; 1,4]$ abgeschätzt. Des Weiteren befand sich $D_{\text{Li,eff}}(\Delta)$ bereits für kleine Δ unterhalb $D(\text{Li}^+)$, was mit einer langen Verweildauer der Li^+ -Ionen in der Nähe zu den Separatorfasern verknüpft werden kann. Allerdings liegt $D_{\text{Li,eff}}(\Delta_{\text{max}})$ in der gleichen Größenordnung wie $D(\text{Li}^+)$, was zusammen mit den Werten für τ eine geringe Beeinflussung der Li^+ -Ionenbeweglichkeit aufgrund des Separators bedeutet. Die Tendenz, dass sich τ mit steigendem $|\vec{p}|$ für die unterschiedlichen Lösemittel DMC, DEC und EMC verringert, spiegelt dabei den Einfluss der Lösemittel auf die Ionenbeweglichkeit wider und unterstreicht die Dynamik der Ionensolvationshülle.

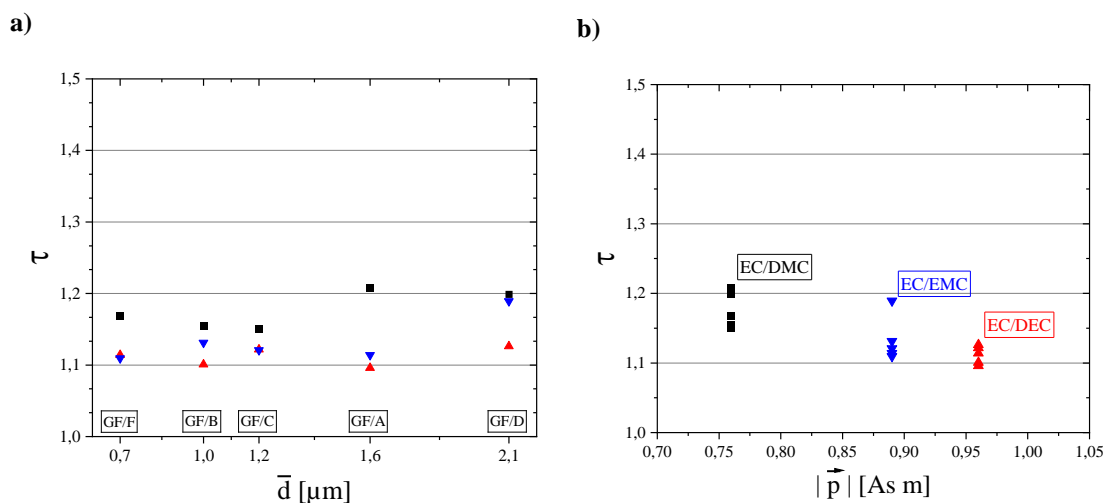


Abbildung 6.15: Tortuosität τ in Abhängigkeit von a) dem mittleren Porendurchmesser \bar{d} der untersuchten Whatman® Separatoren und b) vom elektrischen Dipolmoment $|\vec{p}|$ der Lösemittelanteile DMC, DEC und EMC für die binären Elektrolytlösungen mit EC/DMC (■), EC/DEC (▲) und EC/EMC (▼) als Lösemittel. Die Skalierung wurde bewusst gewählt, um den engen Wertebereich für τ näher zu verdeutlichen.

Durch die Möglichkeit der Messung von effektivem Diffusionskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten in purer Lösung kann direkt deren Verhältnis bestimmt werden, das Materialeigenschaften beschreibt, die sich auf die Diffusionsbewegung auswirken. In Abbildung 6.16 sind die Quotienten in Abhängigkeit von der Viskosität η und vom elektrischen Dipolmoment $|\vec{p}|$ der Lösemittel DMC, EMC oder DEC aufgetragen. Das Verhältnis $\frac{D_{\text{Li,eff}}(\Delta_{\text{max}})}{D(\text{Li}^+)}$ ist für alle Kombinationen $< 0,92$ und nimmt mit η und $|\vec{p}|$ zu. In [80] wird das Verhältnis aus effektivem zu reinen Elektrolytdiffusionskoeffizienten für den Elektrolyten mit 1 M LiPF_6 in EC/EMC zu $\frac{\varepsilon}{\tau} = 0,615$ berechnet. Der Unterschied der Zahlenwerte liegt in der kernspezifischen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für ^7Li begründet, wobei mit EIS-basierten Methoden nicht zwischen den verschiedenen Größen der Ionen unterschieden werden kann. Die hohen Werte für $\frac{D_{\text{Li,eff}}(\Delta_{\text{max}})}{D(\text{Li}^+)}$ deuten – trotz des vorhandenen Separators – eine gute Beweglichkeit der Li^+ -Ionen an.

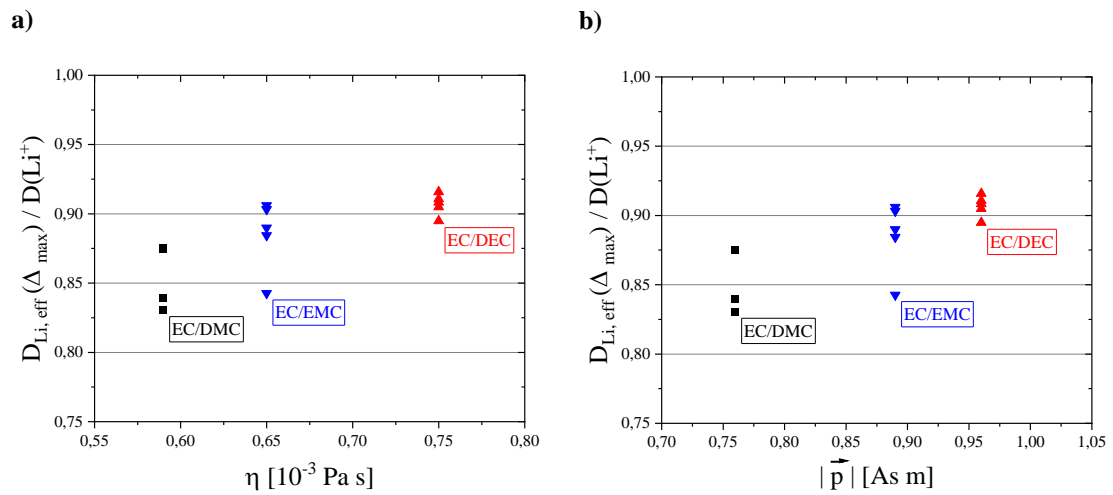


Abbildung 6.16: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten für die binären Elektrolytlösungen mit EC/DMC (■), EC/DEC (▲) und EC/EMC (▼) als Lösemittel mit einer Leitsalzkonzentration von $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ in Abhängigkeit von der **a)** Viskosität und **b)** vom elektrischen Dipolmoment $|\vec{p}|$ der Lösemittelanteile DMC, DEC und EMC.

7 Sedimentation von Aktivmaterialpartikel mittels MRI

7.1 Motivation zur Sedimentationsanalyse

Die Formulierung von Aktivmaterialpasten (engl. slurries) steht im Fokus stetiger Verbesserungsbestrebungen. Zum einen sollen höhere Leistungs- und Energiedichten bei gleichzeitiger Erhöhung der Zyklenzahl durch Optimierung der einzelnen Prozessschritte erreicht werden. Zum anderen gilt es, Verschchnitt- und Ausschussquote während der Produktion zu verringern, die insbesondere bei der Entwicklung neuer Rezepturen oder einer Justage von Geräteteilen enorm sind. Aber auch Form und Vernetzung der einzelnen Partikel und deren homogene Verteilung in den Elektrodenoberflächen stehen dabei im Fokus. Die rheologischen Eigenschaften der Partikelsysteme bestimmen ebenfalls die Güte der Batterieelektrode und den Herstellungsprozess an sich [145, 146]. LFP-basierten Kathodenmaterialien wird Leitruß (engl. carbon black, CB) nicht nur als Leitfähigkeitsadditiv hinzugegeben, sondern die LFP-Primärpartikel werden auch damit überzogen [147-149]. In der anschließenden Formulierung der Elektrodenpaste gilt es, eine homogene Partikelverteilung für LFP und CB zu erreichen. Die Pasten verändern sich jedoch aufgrund von schwerkraftsinduzierter Sedimentation, insbesondere wenn Zeit zwischen dem Mischen der Elektrodenpaste und Beschichten des Stromableitersubstrats liegt. Seit Jahrzehnten ist die Sedimentation von Partikeln unterschiedlicher Form und kinematischer Eigenschaften Gegenstand der Forschung. Empirische Modelle beschreiben bis heute das Sedimentationsverhalten [150-155].

Optische Messverfahren zur Charakterisierung von Sedimentationseigenschaften sind mit der Tatsache konfrontiert, dass eine auf einen photosensitiven Lichtsensor einfallende Lichtmenge die Änderungsrate der Partikelkonzentration bestimmt und dieses Verfahren bei opaken Suspensionen zu Problemen führt. Suspensionen aus LFP und CB mit beispielsweise Aceton oder Silikonöl als Flüssigphase werden schon bei geringen Feststoffkonzentrationen $\phi_p < 0,5$ % opak. Gleichzeitig ist die Partikelkonzentration zu beachten, da sich bei steigender Konzentration die Partikelinteraktion und gegenseitige Hinderung verstärkt [156-159]. Aceton wird in experimentellen Elektrodenpasten als Lösungsmittel eingesetzt, wohingegen Silikonöle, namentlich Polydimethylsiloxane (PDMS), zur Sedimentationsanalyse eingesetzt werden, da die Viskosität sehr gut definiert eingestellt werden kann. Ähnliches Verhalten ist bei Glycerin / Wasser-Gemischen zu beobachten. PDMS zeigt ein hohes ^1H -Signal, wodurch die Sedimentationseigenschaften der LFP- und CB-Partikel in den opaken Suspensionen mittels MRI bestimmt werden können. Die Ergebnisse der Studie sind in Zusammenarbeit mit Ronald Gordon entstanden und wurden in [104] veröffentlicht.

7.2 Materialien

LFP- und CB-Partikel in PDMS wurden jeweils getrennt voneinander bei einer konstanten Feststoffkonzentration von $\phi_p = 0,5$ % untersucht. Die LFP-Partikel wurden von Alees (Advanced Lithium Electrochemistry Co., Ltd., Taiwan) bezogen und werden im Herstellungsprozess bereits mit CB versetzt. Die CB-Partikel stammten von Alfa Aesar (USA). Laut Hersteller beträgt der mittlere Primärpartikeldurchmesser bei CB etwa 42 nm. Die innere Oberfläche (engl. specific surface area, SSA) wurde mit $\text{SSA} = 11,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ angegeben. Beide Materialien wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Darüber hinaus neigen beide Stoffsysteme zur Bildung von Aggregaten bzw. Agglomeraten, deren Größe einige Mikrometer erreichen können. Werden LFP und CB in PDMS dispergiert, erhöht sich in Folge der

Agglomeration die Viskosität als Funktion der Feststoffkonzentration [159, 160]. Zusätzlich zu den Herstellerangaben wurden von Klaus Hirsch am Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) Dichtemessungen an den LFP- und CB-Partikel mittels eines Helium Pycnometer durchgeführt (Micromeritics, Multi Volume Pycnometer, Karlsruhe, Deutschland). Es wurden dort die Partikelgrößenverteilungen (PGV) bzw. der sphärischen Äquivalenzdiameter mittels Fraunhofer Diffraction bestimmt (HELOS H0309, Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland) (Abbildung 7.1). Mithilfe einer Ultraschall Nassdispersion (QUIXEL, Sympatec GmbH, Clausthal, Deutschland) wurde LFP in Aceton und CB in Ethanol dispergiert. Für CB lag der Medianwert der Partikelgrößenverteilung bei $x_{50,3} = 5,47 \mu\text{m}$ mit einer relativen Verteilungsbreite (engl. span) von $\text{span} = 2,96$, wohingegen bei LFP $x_{50,3} = 1,71 \mu\text{m}$ und $\text{span} = 5,24$ betrug. Die span dient als dimensionslose Kennzahl der Vergleichbarkeit von verschiedenen Partikelgrößenverteilungen und ist über das Verhältnis $(x_{90,3} - x_{10,3}) / x_{50,3}$ definiert [161].

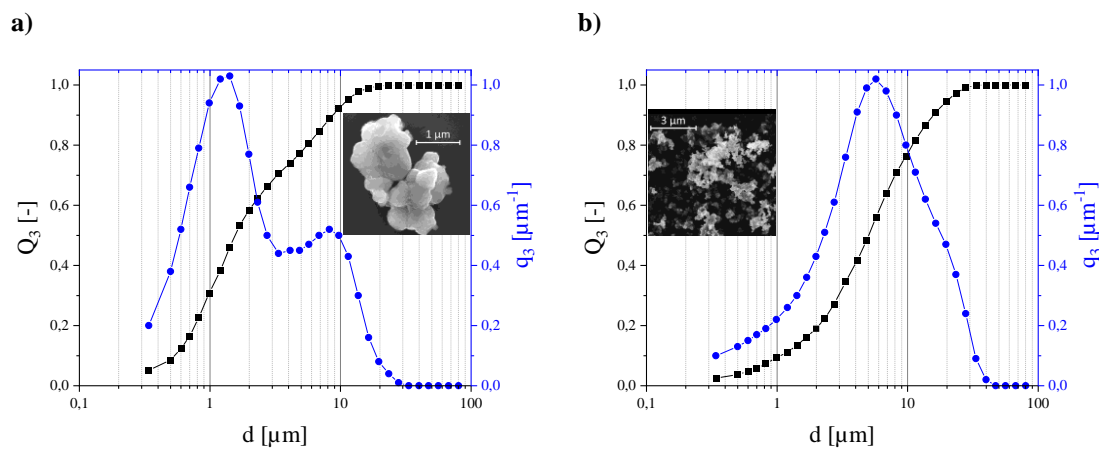


Abbildung 7.1: Summenverteilungsfunktion (Q_3) (■) und Dichteverteilungsfunktion (q_3) (●) der Partikelgrößen für **a)** LFP- und **b)** CB-Partikel. Die Einschübe zeigen SEM Bilder eines Agglomeraten des entsprechenden Materials (Messungen: K. Hirsch und T. Lebe (MVM), mit Änderungen entnommen aus [104]).

Um für beide Partikelsysteme das gleiche Silikonöl verwenden zu können, das über eine geeignete Viskosität verfügt, um den Sedimentationsprozess mittels MRI abzubilden, wurde ein PDMS der Firma Quax GmbH (Otzberg, Deutschland) verwendet. Die Auswahl fiel dabei auf ein Silikonöl mit einer kinematischen Viskosität von $\nu = 20 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ und einer Dichte von $\rho_p = 0,955 \text{ g cm}^3$ bei $T = 293 \text{ K}$. Die hohe Viskosität ermöglicht die Vergrößerung der Zeitskala für den Sedimentationsprozess und ist damit hinsichtlich der zeitlichen Auflösung der ^1H -MRI von Vorteil. Die angestrebte Feststoffkonzentration von $\phi_p = 0,5 \%$ wurde mit einem Massenanteil der Flüssigphase von $m_F = 859,4 \text{ mg} \pm 1,3 \%$ und einer Partikelmasse von $m_P = 4,25 \text{ mg} \pm 5,8 \%$ erreicht. Die resultierende Feststoffkonzentration beträgt damit $\phi_p = 0,495 \pm 0,036 \%$. Für die MRI-Experimente wurden je Partikelsystem insgesamt vier Proben hergestellt, wobei zwei gleichzeitig gemessen werden konnten (Abbildung 7.3).

7.3 Modellvorstellung der Intensitätsänderung

In den ^1H MRI-Experimenten beruht die gemessene Signalintensität auf dem PDMS in der Suspension, weil die Partikel selbst kein ^1H -Signal liefern. Dies hat zur Folge, dass die MRI-Bilder als „Negativbild“ der Partikel aufzufassen sind und sich am Gefäßboden eine Sedimentschicht (engl. sedimentation front, SF) ausbildet. Dieser Sachverhalt unterstreicht die Vielseitigkeit des MRI-Ansatzes zur Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften, da für die *in situ* Messungen der beiden Partikelsysteme lediglich eine NMR-aktive Flüssigphase verwendet werden kann. Der Grund für die Nutzung der 2D-MRI im Gegensatz zu 1D-Profilmessungen ist, dass durch schichtselektive 2D-Messungen zusätzliche Informationen über das Haufwerk bzw. dessen Homogenität entlang z in der xy -Ebene gewonnen werden können. Dadurch kann vor der Datenprozessierung auf die Gleichmäßigkeit der Sedimentation über den Probenquerschnitt überprüft werden. Die Signalintensität wurde zeit- und orts aufgelöst akquiriert und im Nachgang zur Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit verarbeitet. Die prinzipielle Erwartung, wie sich die Signalintensität bei der MRI mit voranschreitender Sedimentation ändert, ist in der Literatur zusammengefasst [154, 162-164]. Vereinfacht kann eine Suspension zu Beginn der Sedimentation als willkürlich verteilte Partikel in der Flüssigphase verstanden werden. Die NMR-Signalintensität ist in diesem Fall homogen in z -Richtung, der Probenlängsachse, verteilt. Setzen sich mit der Zeit Partikel am Gefäßboden ab, so bildet sich die SF aus. Es entstehen Bereiche, in denen fast reines PDMS bzw. Partikel vorliegen, und dazwischen verbleibt ein Bereich mit Suspension. Die Signalintensitäten in diesen Bereichen unterscheiden sich entsprechend $S_{(\text{Fluid})} > S_{(\text{Suspension})} > S_{(\text{SF})}$ - aufgrund der erwähnten Eigenschaften der MRI-Messung. Nachdem alle Partikel vollständig sedimentiert sind, verbleiben zwei Bereiche hoher und niedriger Feststoffkonzentration (Abbildung 7.2). Der leichte Intensitätsanstieg bei $z \approx 2$ mm, bzw. die Verschiebung hin zu höheren z -Werten beruht auf der Aufkonzentrierung der Partikel in der SF. Durch die paramagnetischen Eigenschaften der LFP-Partikel werden die Suszeptibilitätsartefakte am Gefäßboden verstärkt.

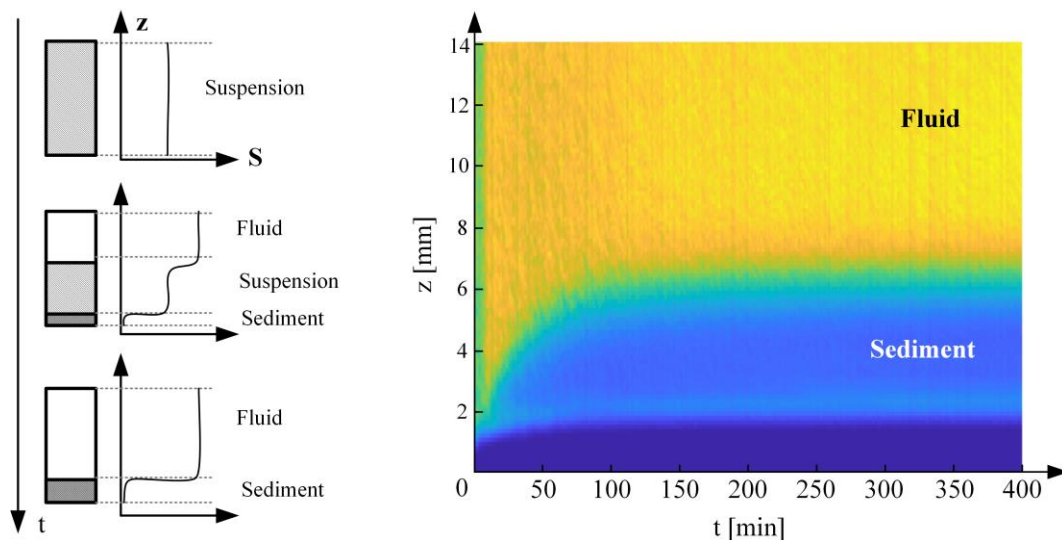


Abbildung 7.2: Sedimentationsprozess im MRI-Experiment: Links der Experimentaufbau und die Erwartung (eigene Darstellung nach [163]). Rechts: gemessene, normierte Intensitätsprofile in z -Richtung von LFP-Partikel mit der Feststoffkonzentration $\phi_p = 0.32\%$ in einer Emulsion aus Glycerin und destilliertem Wasser (80:20, v:v). Die Ausbildung der Sedimentschicht mit der Zeit t ist in der Falschfarbendarstellung deutlich erkennbar (mit Änderungen entnommen aus [104]).

7.4 MRI-Experimentgestaltung und Parameter

Als Probengefäße wurden übliche NMR-Röhrchen mit 5 mm Außendurchmesser verwendet, die in einen eigens hergestellten Probenhalter aus PTFE in den Probenkopf eingebaut werden. Der Innendurchmesser des verwendeten Birdcages betrug 20 mm. Somit konnten zwei NMR-Röhrchen nebeneinander in einem Schnittbild gemessen werden (Abbildung 7.3). Die sagittale ^1H MRI-Messung wurde mittig entlang z , der Längsachse der Probenröhrchen, gewählt. Die Messreihe aus MRI-Messungen mit identischen Parametern und Orientierung ermöglicht die Auswertung der zeitlichen Veränderung der SF, hervorgerufen durch die Sedimentation der Partikel und deren Agglomerate.

Zur Probenpräparation wurden zunächst 900 μL PDMS pipettiert und vorsichtig eingetragen, damit es zu keinen radialen Ringschlüssen der viskosen Flüssigkeit kommt. Im Anschluss wurde die entsprechende Menge an Partikelmasse auf der Oberseite der Röhrchen eingebracht und grob dispergiert. Die beiden Proben wurden daraufhin in den Probenhalter gesteckt. Zur Fixierung und Nivellierung der Gefäßböden wurden die Probenröhrchen in ein Reagenzglas mit einem Durchmesser von $d = 20$ mm gegeben und schlussendlich in den Probenkopf eingebaut.

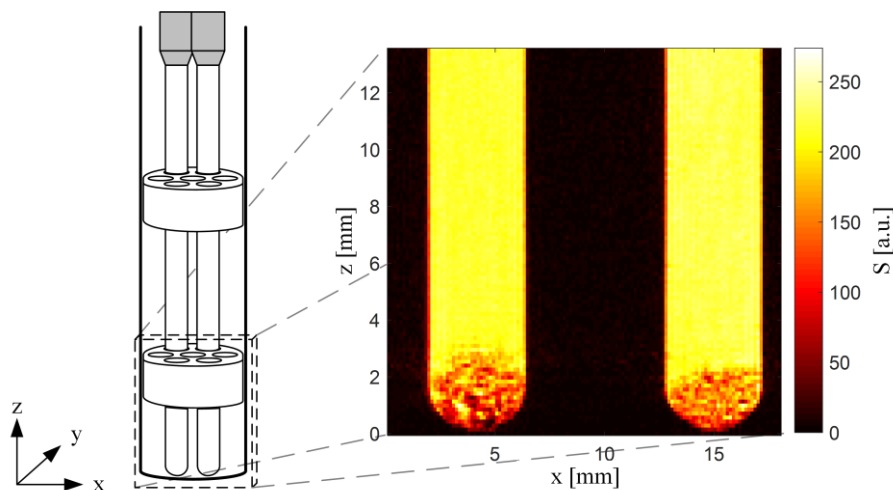


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus: Zwei NMR-Röhrchen werden im PTFE-Probenhalter positioniert und gleichzeitig gemessen. Das sagittale Schnittbild zeigt beide Proben mit zeitlich veränderlicher Sedimentschicht aus Leitrußpartikeln am Boden. Die zur Prozessierung verwendete ROI ist gepunktet umrandet (mit Änderungen entnommen aus [104]).

Für die MRI-Experimente zur Charakterisierung der Sedimentationsgeschwindigkeit wurde die RARE-Pulssequenz verwendet, deren Parametrisierung spezifisch auf die Eigenschaften der Partikelsysteme abgestimmt wurde (Tabelle 7.1). Gerade vor dem Hintergrund der zeitlichen Veränderung der Signalintensität aufgrund der Partikelsedimentation entlang z , ist die verringerte Sensitivität der RARE für Suszeptibilitätsunterschiede in Phasenrichtung von Vorteil. Eine mögliche Beeinflussung der Partikelsedimentation durch die Seitenwände des Probenröhrchens wird unter Berücksichtigung des geringen Verhältnisses zwischen Innendurchmesser und mittlerem Partikeldurchmesser vernachlässigt [163]. Bei einem mittleren Innendurchmesser der NMR-Röhrchen von $d = 4,09$ mm ergibt sich für die PGV-Medianwerte der Partikeldurchmesser folgende Verhältnisse: $(x_{50,3} / d)_{\text{CB}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$ und $(x_{50,3} / d)_{\text{LFP}} = 4,18 \cdot 10^{-3}$. Für die Datenprozessierung wurde das ROI, das zur Datenprozessierung und der Bestimmung der Signalintensitätsänderungen durch die SF benötigt wird, jeweils im Inneren des einzelnen Probenröhrchens bis nahe zu den Rändern definiert (Abbildung 7.3).

Tabelle 7.1: Parameter der 2D RARE-MRI zur Charakterisierung der Sedimentationsgeschwindigkeit von LFP- und CB-Partikel

| Parameter | CB | LFP |
|---|-------------------|------|
| N_{acc} | 4 | 2 |
| T_R [s] | 2 | 1 |
| $\tau_{E,\text{eff}}$ [ms] | 10,16 | |
| RARE-Faktor [-] | 4 | |
| FOV [mm x mm] | 18 x 18 | |
| ST [mm] | 1 | |
| Anzahl digitaler Punkte [px x px] | 128 | |
| Ortsauflösung [μm x μm] | 140,625 x 140,625 | |
| T_A [min] | 4:16 | 1:04 |

Die in Abbildung 7.3 definierte ROI für die Datenprozessierung ist nötig, damit lediglich der Intensitätsbereich innerhalb des NMR-Röhrchens berücksichtigt wird. Für jede Probe hatte es in der xz -Ebene die Dimensionen: 28 x 79 Voxel, bzw. 3,94 x 11,11 mm bei einer Schichtdicke in sagittaler Richtung in y von $SL = 1$ mm. Insgesamt umfassten die 2D-Messungen 233 aufeinanderfolgende Zeitschritte, woraus sich die Datenmatrix $S(x, z, t)$ ergibt. In den Schritten der Datenprozessierung erfolgt nacheinander die Mittelung in z -Richtung: $S(x, t)$, und nach Analyse eine Mittelung in x -Richtung: $S(z, t)$. Diese Reduktion der Dimension bewirkt eine Glättung der intrinsisch rauschbehafteten Intensitäten. Die Mittelung in z -Richtung ergab eine ebene Haufwerksbildung der sedimentierenden Partikelsysteme, was auf eine homogene Ausbildung der SF schließen lässt. Die resultierenden 1D MRI-Profile $S(z, t)$ der CB- und LFP-Proben (Abbildung 7.4) bilden die Grundlage für die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeiten.

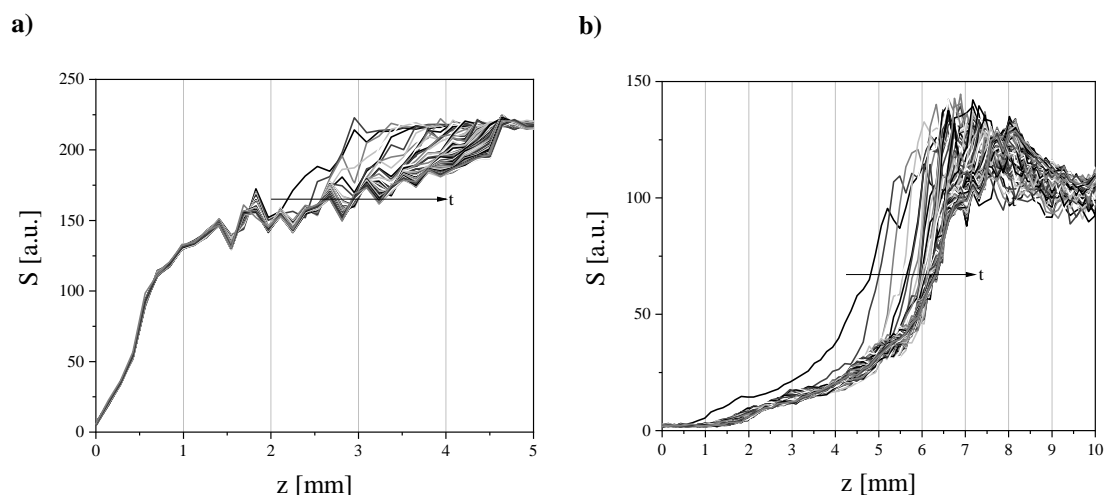


Abbildung 7.4: 1D-Profile der gemessenen ^1H -Signalintensitäten nach Prozessierung 2D MR-Bilder für zwei Proben von **a)** CB- und **b)** LFP-Partikel. Die zeitliche Änderung und Ausbildung der SF für $z \in [2; 4]$ mm für CB und $z \in [4; 7]$ mm für LFP ist deutlich zu erkennen und wird zu Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit verwendet (mit Änderungen entnommen aus [104]).

7.5 Struktur der Datenprozessierung

In diesem Kapitel wird der Funktionsablauf der entwickelten Datenprozessierung näher erläutert. Er setzt sich aus mehreren automatisierten Schritten und Abbruchkriterien zusammen (Abbildung 7.5).

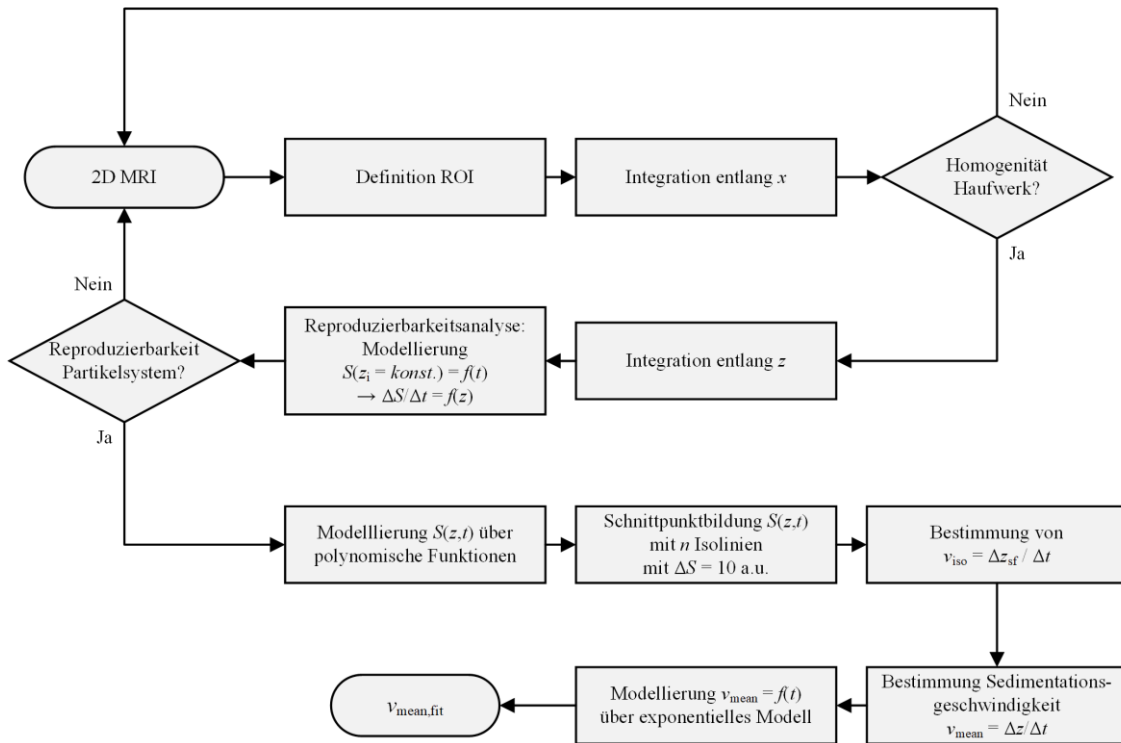


Abbildung 7.5: Die Schritte der Datenprozessierung wurden sequenziell auf die MRI-Messungen angepasst und sind unabhängig vom Partikelsystem.

Zunächst werden 2D ^1H MR-Bilder, bestehend aus $S(x, z, t)$, einer ersten Qualitätskontrolle unterzogen. Dabei ist darauf geachtet worden, dass die Probenausrichtung hinreichend senkrecht gelingt, damit die Definition der ROI entlang des Randes der Probenröhrchen erfolgen kann. Üblicherweise ist das durch den PTFE-Probenhalter gewährleistet, nichtsdestotrotz ist die Prüfung vor der Datenprozessierung sinnvoll. Im Anschluss an die Festlegung der ROI erfolgt die Integration entlang der Raumkoordinate in transversaler Richtung. Dabei werden die Signalintensitäten über x_i im ROI für alle Voxel als Funktion von z integriert (vgl. Abbildung 7.3). In dem vorliegenden Fall hatte die ROI die Dimension 28×79 Voxel, woraus sich die Integration in z -Richtung durch Gleichung 7.1 beschreiben lässt:

$$S(x_i, t) = \frac{1}{79} \cdot \sum_{k=1}^{k=79} S(x_i, z_k, t) \quad , i \in [1 \dots 28] \quad (7.1)$$

Die daraus resultierenden 1D-Intensitätsprofile werden auf deren Homogenität untersucht, was bedeutet, dass nur vernachlässigbare Gradienten für die Signalintensität auftreten dürfen. Sollten sich diese durch eine Integration in z -Richtung ergeben, so ist mit einer unebenen Haufwerksbildung über der Querschnittsfläche zu rechnen, wodurch keine Sedimentationsgeschwindigkeiten aus der zeitlichen Veränderung der SF ermittelt werden können. Ist eine homogene Ausbildung der SF gegeben, folgt die Mittelung der Signalintensitäten in x -Richtung (Gleichung 7.2).

$$S(z_i, t) = \frac{1}{28} \cdot \sum_{k=1}^{k=28} S(x_k, z_i, t) \quad , i \in [1 \dots 79] \quad (7.2)$$

Die so errechneten 1D z -Profile $S(z, t)$ werden für alle Proben erstellt und bilden die Grundlage der weiteren Datenprozessierung (Abbildung 7.4). Insgesamt wurden vier Proben je Partikelsystem gemessen, so dass die Reproduzierbarkeit der Ausbildung der SF abgeschätzt werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass für ein Partikelsystem stets die gleiche Menge Feststoff eingetragen wurde, um die Feststoffkonzentration $\phi_p = 0,5\%$ zu erreichen, muss auch die Änderung der Signalintensität mit der Experimentzeit qualitativ konstant bleiben. Das bedeutet, die Position der Sedimentschicht und der Gradient der Signalintensitätsänderung $\frac{\Delta S(z,t)}{\Delta t}$ dürfen sich jeweils für CB und LFP nicht signifikant unterscheiden. Ist die Reproduzierbarkeit gewährleistet, werden die Messdaten mittels einer polynomischen Funktion modelliert. Dazu sind allgemein Polynome höherer Ordnung notwendig, um die Daten bestmöglich zu beschreiben (Kapitel 7.7). Hintergrund der Interpolation ist der darauffolgende Schritt der Datenanalyse, bei dem Schnittpunkte zwischen den modellierten Messdaten und Isolinien gesucht werden. Letztere beschreiben Funktionen, bei denen $S(z, t)$ entlang z und t konstant ist. Sie wurden mit $\Delta S = 10$ a.u. in dem Bereich gewählt, in dem sich entsprechend der Reproduzierbarkeitsanalyse die SF ausbildet. Diese Vorgehensweise zur Charakterisierung der Sedimentationsgeschwindigkeit ist notwendig, da während des Prozesses kein diskreter Schwellwert für die Signalintensität definiert werden kann, bei dem sich ein harter Phasenübergang befinden würde. Daher wird im Bereich der Intensitätsänderung aufgrund der Sedimentation z_{SF} als Funktion von der Experimentzeit t ermittelt (Abbildung 7.8). Der zeitliche Abstand der einzelnen Messungen errechnet sich aus dem bei der Messung erstellen Zeitstempel. Zwei aufeinanderfolgende Messungen und deren Zeitstempel bilden zusammen mit den korrespondierenden zwei aufeinanderfolgenden Werten für z_{SF} die Grundlage für die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit einer Isolinie $v_{iso}(t) = \Delta z_{SF} / \Delta t$. Diese Berechnung wird für jede Isolinie und Probe durchgeführt. Im Anschluss erfolgt die Mittelung der Ergebnisse für alle Isolinien einer Probe, woraus sich die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit v_{mean} und aus Mittelung der Werte für z_{SF} aller Isolinien die zugehörige relative Position der Sedimentschicht z_{SF} als Funktion der Zeit ergibt. Schlussendlich wird v_{mean} mittels eines exponentiellen Modelles zu $v_{mean,fit}$ modelliert.

7.6 Reproduzierbarkeitsanalyse

Nachdem die 2D MRI-Messungen durch Integration in z und x -Richtung auf Homogenität der Haufwerksbildung innerhalb der Querschnittsfläche geprüft wurde, folgte die Reproduzierbarkeitsanalyse hinsichtlich Probenvorbereitung und Feststoffkonzentration von $\phi_p = 0,5\%$. Im Fokus der Analyse stand zum einen der Bereich, in dem sich die Signalintensität ändert, und zum anderen der Betrag der Änderung. Zunächst wurden die Messdaten für alle 79 Werte von z entlang der Zeitachse t verarbeitet, um $S(z_i = \text{konst.}, t_i)$ zu erhalten. Für alle gemessenen Proben von CB und LFP zeigte die Intensitätsänderung im Bereich der Ausbildung der SF eine annähernd lineare Abhängigkeit für $S(z_i)$ von t . Aus diesem Grund wurde S für alle z von CB und LFP durch eine lineare Funktion approximiert, um den Gradienten $\Delta S(z, t) / \Delta t$ zu erhalten. Die Regression wurde mittels der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und ist am Beispiel der Probe CB_1 für $z = 3,3744$ mm im Bereich $t \in [0; 82]$ min exemplarisch dargestellt (Abbildung 7.6).

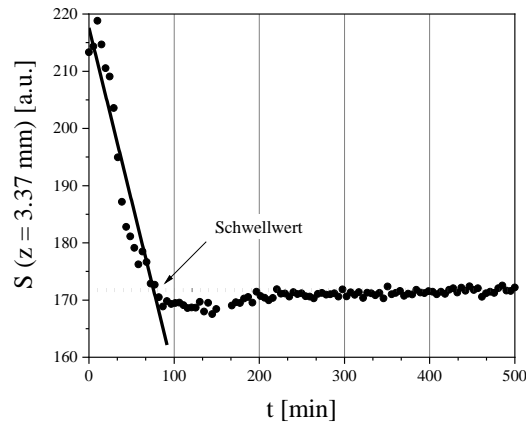


Abbildung 7.6: Signalintensität (\bullet) für $z = 3,3744$ mm mit linearem Modell (durchgezogene Linie) über der Experimentzeit. Der Schwellwert zur Bestimmung des Gradienten $\Delta S(z, t) / \Delta t$ wird aus den Daten für große t -Werte ermittelt (gepunktete Linie). Insgesamt wurden im Rahmen der Reproduzierbarkeitsanalyse alle 79 Werte entlang z untersucht (mit Änderungen entnommen aus [104]).

Der erste Messpunkt repräsentiert hier den ersten Zeitstempel mit $t = 0$ min und liegt ca. 2 min nach der Probenpräparation. Der zeitliche Versatz ist intrinsisch durch die extern durchzuführende Vorbereitung und den anschließenden Einbau der Proben verursacht. Damit der Bereich für $t \in [0; t_i]$ zur Regression für alle Proben und alle Werte von z automatisiert festgelegt werden kann, wurde ein Schwellwert definiert, den die Signalintensität unterschreiten muss. Ab dem korrespondierenden Zeitstempel t_i werden keine Daten mehr für die Regression berücksichtigt. Dieser Schwellwert errechnet sich aus dem Mittelwert der Signalintensität für große Sedimentationszeiten bis hin zur Mitte der Experimentzeit nach Gleichung 7.3. Insgesamt gab es für alle gemessenen Probenreihen 233 Zeitpunkte bei einer zeitlichen Auflösung von $\Delta t = 5$ min für CB und $\Delta t = 1,5$ min für LFP.

$$S(z_i = \text{konst.}, t_i) = \frac{1}{117} \cdot \sum_{i=233}^{i=117} S(z_i = \text{konst.}, t_i) \quad (7.3)$$

Die approximierten Signalintensitätsänderung bzw. der Gradient $\Delta S(z, t) / \Delta t$ besitzt innerhalb eines Partikelsystems qualitativ vergleichbare Eigenschaften (Abbildung 7.7). Das negative Vorzeichen deutet an, dass sich die Signalintensität aufgrund der steigenden Partikelkonzentration verringert. Für die CB-Proben ergaben sich ober- und unterhalb der ROI qualitativ ähnliche Profile mit $\frac{\Delta S(z, t)}{\Delta t} = 0$. Ein stark ausgeprägter Bereich für Intensitätsänderungen ist für $z \in [2,5; 4,0]$ mm zu beobachten, wohingegen sich für $z \in [4,0; 5,0]$ mm die Signalintensität nur noch langsam ändert. Bereits hieraus ist ersichtlich, dass sich der Großteil der SF rasch bildet und die Sedimentationsgeschwindigkeit abnehmen muss. Dieser Sachverhalt lässt sich mit der Vorstellung begründen, dass die großen Partikel schneller zu Boden sinken und dabei kleinere mit sich reißen. Danach folgen kleinere Partikel sowie Agglomerate mit großer Oberfläche. Die geringfügigen Abweichungen für $\Delta S(z, t) / \Delta t$ lassen sich durch die Abweichungen während der Probenvorbereitung erklären, gerade vor dem Hintergrund der geringen Feststoffkonzentration von $\phi_p = 0,5$ %.

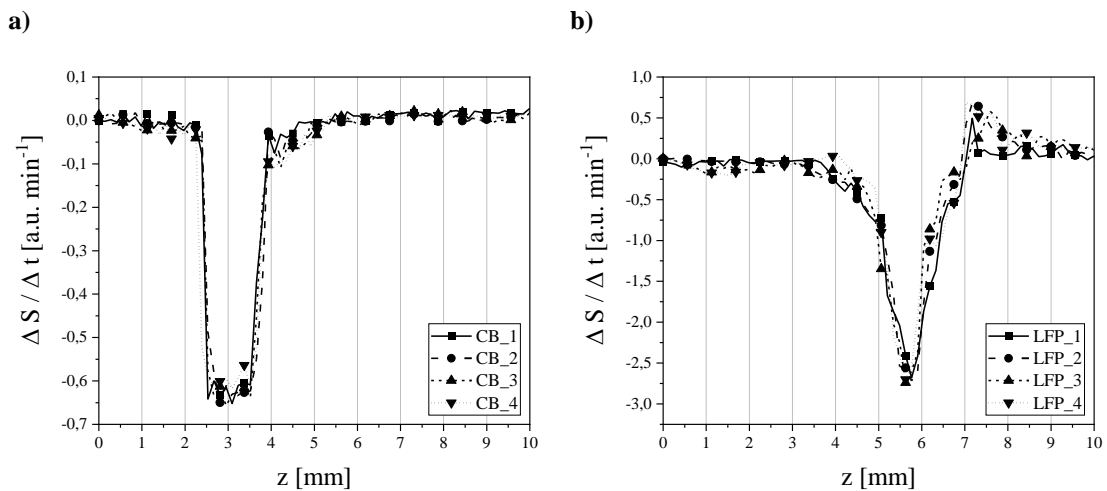


Abbildung 7.7: Änderungsrate der Signalintensität der Proben mit **a)** CB und **b)** LFP in Form des linear approximierten Gradienten $\Delta S(z, t) / \Delta t$. Die Messdaten beider Partikelsysteme besitzen eine reproduzierbare Änderung der Signalintensität $S(z, t)$ und können zur Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit weiter prozessiert werden (mit Änderungen entnommen aus [104]).

Im Hinblick auf die Signalintensitätsänderung bei den LFP-Proben war ebenfalls ein vergleichbares Verhalten zu beobachten, wenngleich es sich deutlich von dem der CB-Proben absetzt. Zunächst ergaben sich Intensitätsänderungen im Bereich von $z \in [4,0; 7,0]$ mm – mit zusätzlich Intensitätsüberhöhung zwischen $z \in [7,0; 8,0]$ mm. Grund hierfür ist der ausgeprägte Unterschied der magnetischen Suszeptibilität χ_{magn} zwischen PDMS und LFP-Partikeln. Letztere sind (super-)paramagnetisch und die Feststoffkonzentration steigt am Probenboden durch den Sedimentationsprozess. Im Bereich des Phasenübergangs für $z > 7$ mm wird das B_0 -Feld des Magneten aufgrund des großen Suszeptibilitätsunterschieds deutlich verzerrt. Die Konsequenz ist eine örtliche Verschiebung der Signalintensitäten, wodurch die gemessenen Intensitätsbeträge die lokale, der Spindichte entsprechende Intensität übersteigen. Da die Read-Gradientenrichtung empfindlich für Suszeptibilitätsartefakte ist und entlang z gewählt wurde, erscheint die Signalverzerrung dominant in den Intensitätsprofilen. Bereits einige 10 ppm reichen aus, um diese Art von Artefakten hervorzubringen [24, 154, 165-168]. Es ergeben sich bei der Reproduzierbarkeitsanalyse der LFP-Messungen deutlich höhere Amplituden für $\Delta S(z, t) / \Delta t$ was im Vergleich zu den CB-Proben höhere Sedimentationsgeschwindigkeiten vermuten lässt. Positive Werte für $\Delta S(z, t) / \Delta t$ beruhen auf den diskutierten Suszeptibilitätsartefakten und sollten nicht als Veränderung des PDMS im Bereich des Phasenübergangs missverstanden werden.

7.7 Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit

Die Signalintensitätsprofile $S(z, t)$ werden wie erwähnt zur Schnittwertbildung mittels polynomischer Funktionen modelliert: $S_{\text{fit}}(z, t)$. Dabei wurden die Profile der CB-Proben mit Polynomen der Ordnung $n = 9$ und jene der LFP-Proben mit der Ordnung $n = 7$ approximiert. Darauffolgend werden Bereiche ermittelt, in denen sich maßgeblich die SF ausbildet, d. h. zwischen dem Rauschniveau unter- und oberhalb des Sedimentationsbereichs bzw. zwischen den Artefakte aufgrund der Suszeptibilitätsunterschiede bei den LFP-Proben. Für CB befand sich der Wertebereich von z bzw. S bei circa $z \in [2; 4]$ mm und $S \in [150; 210]$ a.u., für LFP bei $z \in [4; 7]$ mm und $S \in [20; 80]$ a.u. (Abbildung 7.8). Für beide Partikelsysteme wurden Isolinien im Abstand von $\Delta S = 10$ a.u. gebildet. Die großen, verwendete Intervalle für S , in denen die Isolinien gebildet werden, bieten den Vorteil, dass mehrere Werte zur Mittelung herangezogen werden können. Allerdings muss darauf geachtet werden, keine Isolinie in Abschnitten der polynomischen Approximation zu definieren, in denen sich das Monotonieverhalten ändert. In diesen Bereichen ist die Bestimmung von Δz fehlerbehaftet. Für jede Isolinie wird $z_{\text{SF}}(t)$ als Funktion von der Zeit bestimmt. Zusammen mit den zugehörigen Zeitstempeln kann damit aus zwei aufeinanderfolgenden Werten $v_{\text{iso}}(t) = \Delta z_{\text{SF}} / \Delta t$ bestimmt werden. Nun werden die Ergebnisse aller Isolinien einer Probe gemittelt, woraus sich zum einen die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit $v_{\text{mean}}(t)$ und zum anderen die relative Position der SF $z_{\text{SF}}(t)$ ergibt. Die Mittelung der Ergebnisse mehrerer Isolinien versucht daher die Problematik zu lösen, keinen scharfen Phasenübergang zwischen SF und PDMS anhand der Signalintensitäten $S(z, t)$ bestimmen zu können (Abbildung 7.8). Die Streuung der Mittelwerte zur Berechnung von $v_{\text{mean}}(t)$ hatte dabei im Mittel einen Standardfehler des Mittelwerts $\bar{\sigma}_{\bar{x}}$, welche für CB im Bereich von $\bar{\sigma}_{\bar{x}} \in [0,035; 0,083] \mu\text{m s}^{-1}$ und für LFP im Bereich von $\bar{\sigma}_{\bar{x}} \in [0,067; 0,105] \mu\text{m s}^{-1}$ lag.

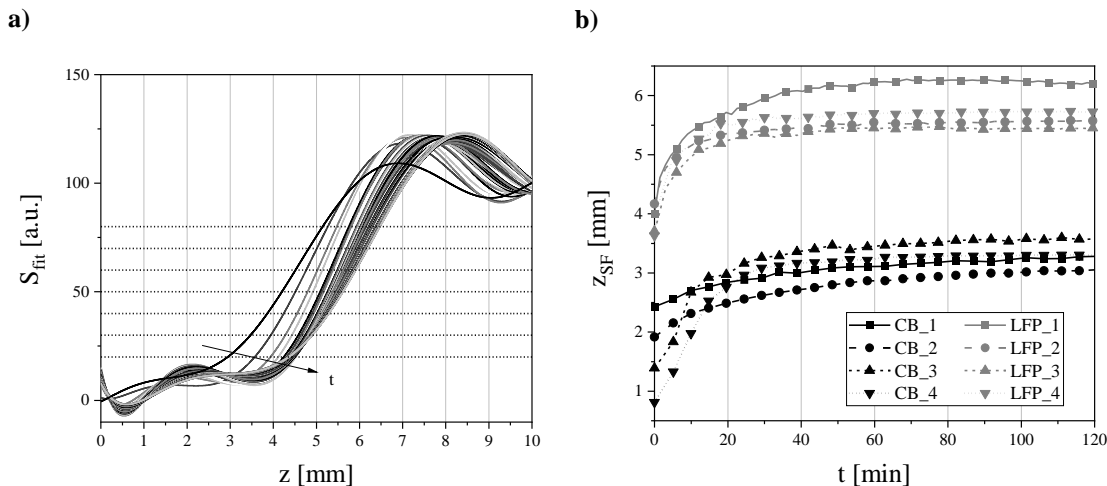


Abbildung 7.8: **a)** Polynomisch modellierte Messdaten der Signalintensitätsänderung während der Sedimentation der Probe LFP_2 mit eingezeichneten Isolinien. **b)** Relative Position der Sedimentschicht z_{SF} aus der Mittelung der Ergebnisse jeder einzelnen Isolinie je Probe als Funktion der Zeit für alle gemessene CB- und LFP-Proben (mit Änderungen entnommen aus [104]).

Da es sich bei der Sedimentation um einen dynamischen Prozess handelt, liegt die Erwartung nach einer Veränderung der Sinkgeschwindigkeit mit der Sedimentationszeit nahe. Aus diesem Grund wurde v_{mean} mittels eines exponentiellen Modells modelliert. Die Approximation $v_{\text{mean,fit}}$ beschreibt die Messdaten innerhalb des experimentellen Fehlers gut. Große Partikel mit hohen Sinkgeschwindigkeiten setzen sich zuerst ab und bilden das anfängliche Wachstum der SF. Darüber hinaus ziehen sie kleinere Partikel mit und beschleunigen sie oder induzieren eine Agglomeration.

Das Resultat ist ein zunächst hoher Wert für die Sedimentationsgeschwindigkeit, die im Verlauf der Sedimentationszeit abnimmt, wenn Partikel in der Suspension verbleiben (Abbildung 7.9).

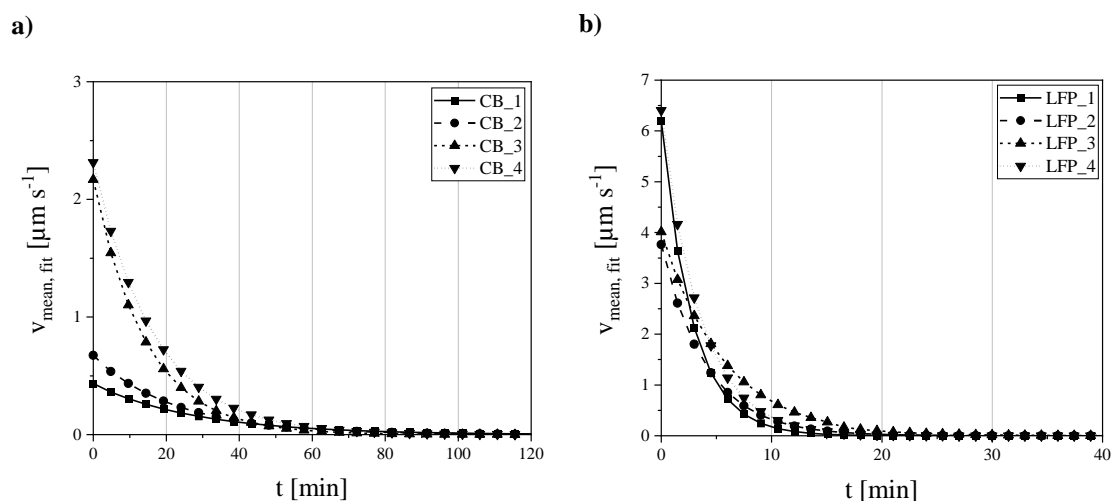


Abbildung 7.9: Sinkgeschwindigkeiten $v_{\text{mean,fit}}$ für die untersuchten Proben mit **a)** CB und **b)** LFP. Die Unterschiede der Partikelsysteme in Bezug auf deren Sedimentationseigenschaften sind in Startwert, Abklinggeschwindigkeit und Zeitpunkt des Erreichens einer nahezu konstanten Sinkgeschwindigkeit nahe $v_{\text{mean,fit}} = 0 \mu\text{m s}^{-1}$ deutlich zu erkennen. (mit Änderungen entnommen aus [104]).

Weitere Experimente mit mechanisch homogen dispergierten Partikeln wurden durchgeführt, zeigten jedoch einen anderen Aspekt für die untersuchten Partikelklassen. Da Messgeräte zur Bestimmung der PGV eine Ultraschall-Nassdispergierung verwenden und hauptsächlich Agglomerate in der Größenordnung von einigen μm messen, werden die Partikel im Nanobereich nicht berücksichtigt. CB- und LFP-Partikel werden speziell mit mittleren Durchmessern $< 1 \mu\text{m}$ hergestellt. Nanomaterialien spielen eine Schlüsselrolle bei der Verbesserung von Leistung und Energiedichte von LIB, da die thermische und elektrische Leitfähigkeit reziprok mit der Partikelgröße zunimmt [169]. Werden CB- und LFP-Partikel in PDMS bei einer Viskosität von etwa $20 \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ unter Verwendung eines Dissolvers für eine Dauer von $t > 15 \text{min}$ und mit Drehzahlen im Bereich von 1500 bis 2000U min^{-1} dispergiert, so konnte in den durchgeführten Experimenten eine bessere Dispergierung beobachtet werden. Die Konsequenz ist eine homogene, statistische Verteilung der nanoskaligen Partikel. Es wurden Proben auf diese Weise präpariert, jedoch war keine Sedimentation für CB- und LFP-Partikel zu beobachten. MRI-Messungen wurden für 65h durchgeführt und entsprechend des Funktionsablaufs (Abbildung 7.5) prozessiert. Jedoch war keine signifikante Änderung der Signalintensität zu verzeichnen. Die naheliegendste Erklärung hierfür ist, dass die Gegenkraft, hervorgerufen durch die Viskosität des PDMS, ausreicht, um die nanoskaligen Partikel am Sedimentieren zu hindern. Darüber hinaus muss im Bereich der Partikeldurchmesser auch die Partikeldiffusion berücksichtigt werden. Eine Erhöhung des Feststoffanteils in der Suspension führt effektiv zur Erhöhung der Viskosität und damit zur Verringerung der Sedimentationsgeschwindigkeiten. Daraus lassen sich die Grenzen der MRI-basierten Methode zur Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften von Partikeln zur Elektrodenherstellung ableiten: Zum einen gilt es, gewisse Viskositätswerte zu den dazugehörigen Partikeldurchmessern nicht zu unterschreiten, da andernfalls die durch die Messzeit bestimmte zeitliche Auflösung in der Größenordnung einiger Sekunden nicht ausreicht. Die Zeitskala für eine MRI-Messung ist dabei wesentlich durch die Repetitionszeit T_R , die Anzahl der akkumuliert Scans N_{acc} sowie die Anzahl der Phasenschritte bestimmt. Zum anderen kann aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft der LFP-Partikel keine beliebige Feststoffkonzentration berücksichtigt werden. Die Suszeptibilitätsartefakte nehmen bei einer Erhöhung von ϕ_p zu, wodurch eine einfache Interpretation und Prozessierung der Daten nicht mehr gewährleistet werden kann.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Charakterisierung von LIB und deren Komponenten mittels NMR-Methoden. In einem NMR-kompatiblen Zellgehäuse, das aus PEEK gefertigt und aus wiederverwendbaren Gehäusekomponenten und Dichtungselementen besteht, wurden zeit- und ortsaufgelöst elektrochemische Prozesse in LIBs untersucht. Insbesondere die ortsaufgelösten Messungen zur transversalen Relaxationsrate R_2 zeigten den Einfluss der Formierung und die Veränderung des Elektrolyten. An einer von WYON hergestellten LIB wurden 1D-Profilen gemessen, um die Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten von der Stromstärke näher zu untersuchen. Dabei konnte eine Asymmetrie der maximalen Intensität nahe der Elektroden für Ladung und Entladung festgestellt werden. Darüber hinaus zeigte sich wider Erwarten nicht bei der höchsten Stromstärke der höchste Konzentrationsgradient. Auf der Skala des Elektrolyts einer LIB wurden drei LiPF₆-basierte Elektrolyte mit organischen Lösemitteln auf deren Ionen- und Lösemitteldiffusion hin untersucht. Die Kombination aus ⁷Li- bzw. ¹⁹F- und ¹H-NMR wurde zur Modellierung der Messdaten verwendet, um eine detaillierte und konsistente Beschreibung der Diffusionskoeffizienten über ein breites Spektrum an Leitsalzkonzentration und Temperatur zu ermöglichen. Auf der Partikelebene konnte eine automatisierte Datenauswertung zur Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften von Aktivmaterialpartikel entwickelt werden. Diese kann bei der Formulierung neuer Elektrodenpasten unterstützen. Die Ergebnisse und weiterführende Überlegungen zu den einzelnen Aspekten sind im Folgenden zusammengefasst:

1.) Entwicklung eines NMR-kompatiblen Zellgehäuses

Alternativ zu der prinzipiell möglichen Verwendung von Gehäuseformen aus Glas wurde ein Zellgehäuse für Experimentalzellen aus PEEK entwickelt. Das Material zeichnet sich durch eine gute mechanische Verarbeitbarkeit und die chemische Beständigkeit gegenüber allen Zellkomponenten aus [82, 88-90]. Über eine wiederverwendbare FKM O-Ringabdichtung wird die benötigte Dichtigkeit erreicht, wobei alle Durchgangsbohrungen für die Kontaktierung der Stromableiter mit dem Zweikomponenten-Epoxidharz Araldite® 2014-2 verschlossen wurden. Daraus resultiert ebenfalls eine vereinfachte Reinigungsmöglichkeit im Ultraschallbad. Die Bauform ermöglicht einen flexibel wählbaren Elektrodenabstand, indem an der Kontaktfläche beider Bauteile des Gehäuses ein Federkontaktstift in den Strompfad integriert wurde. Auf diese Weise ist sowohl das Kopfteil austauschbar, das aufgrund der Bohrungstiefe den Elektrodenabstand definiert, als auch eine symmetrische Kabellänge zur Kontaktierung der Stromableiter realisierbar. Der Anschluss ist zudem über zwei 1 mm Bananensteckerbuchsen realisiert, was einen Anschluss von Standardmessleitungen ermöglicht. Beide Elemente bieten dadurch die Möglichkeit der Kopplung von NMR und EIS, wodurch neue Erkenntnisse im Bereich des stromstärkenabhängigen Ladungstransfers in Aussicht gestellt werden. Darüber hinaus können mit dem entwickelten Gehäuse die Messparameter für 1D-Profilen und 2D MRI-Intensitätsbilder für eine MRI-basierte Charakterisierung von LIB weiter optimiert und an den zu verringernden Elektrodenabstand von < 10 mm angepasst werden.

2.) MRI zu den Transportvorgängen auf Elektrodenpaarebene

An der LIB von WYON gelang es, für den Lade- und Entladevorgang 1D-ortsaufgelöste Intensitätsprofile zu messen, die mit der Li⁺-Verteilung im Elektrolytvolumen zwischen den Elektroden korrelierten. Diese experimentell schwer zugängliche Größe kann demnach mittels MRI adressiert werden, um u. a. über die beim Ladungstransfer entstehenden Konzentrationsgradienten Aufschluss über die maximal mögliche Stromstärke des verwendeten Elektrodenmaterials zu geben. Der maximale Konzentrationsgradient war bei der WYON-Zelle wider Erwarten nicht bei 1C, sondern bei C/2 zu messen, was im vorzeitigen Erreichen der Lade- bzw. Entladeschlussspannung begründet liegt, jedoch tiefergreifende Schäden an den Elektroden hervorgerufen haben könnte.

Des Weiteren fällt bei den untersuchten Stromraten im Rahmen dieser Arbeit (Abbildung 5.5) eine Asymmetrie der maximalen / minimalen Signalintensitäten auf (Abbildung 5.8), die zur Bestimmung der optimalen Lade- und Entladeströme bei LIBs verwendet werden kann.

An der NMR-LIB wurden dagegen im Vorfeld Diffusionskoeffizienten für die bekannte Elektrolytlösung gemessen, die daraufhin in der Modellierung berücksichtigt werden konnten. Außerdem ist für den Elektrolyt im Separator eine Bestimmung der Tortuosität über die Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten möglich. Zusammen mit den 1D-Profilen konnte für die unformierten Elektroden die tatsächliche Stromdichte bestimmt werden, die zur Beschreibung der gemessenen Li^+ -Verteilung notwendig ist. Sie lässt sich durch eine deaktivierende Passivierung aufgrund der fehlenden Formierung begründen und ist mittels Normierung auf die bekannte Leitsalzkonzentration und unter Berücksichtigung der Diffusionskoeffizienten sowie der Separatoreigenschaften experimentell zugänglich. Bei der LIB von WYON war die genaue chemische Zusammensetzung der Elektrolytlösung nicht bekannt. Bei festgelegter Stromstärke wurde der Konzentrationsgradient im Elektrolytvolumen untersucht. Nach Erreichen der Entladeschlussspannung wurde der Ausgleich des Gradienten über 1D-Profile gemessen und der dafür notwendige, effektive Diffusionskoeffizient anhand der zeitlichen Änderung der Li^+ -Verteilung und Zeitstempel für die Messungen, aus dem Modell gewonnen. Dadurch kann die Modellierung der Li^+ -Verteilung im Elektrolyt zwischen den Elektroden über die *Nernst-Planck-Gleichung* mit 1D-Profilen korreliert werden.

Die MSME-Pulssequenz erlaubt es, schichtselektiv Spinechos oder einen Multiechozug zu messen. Damit kann die Relaxationsrate R_2 orts aufgelöst zwischen den Elektroden bestimmt werden, die durch die Beschaffenheit des Elektrolyts definiert ist. Ändert sich die chemische oder magnetische Umgebung der Li^+ -Ionen, ändert sich R_2 messbar, was im Rahmen dieser Arbeit an einer NMR-LIB mit bewusst unformierten Elektroden gezeigt wurde. Über einen Zeitraum von ca. 520 h wurden Multiechozüge gemessen, die einen Anstieg von R_2 um einen Faktor von bis zu 100 zeigten, während sich die extern gemessene Zellspannung sich auf das Spannungsminimum von $U = -2,023 \text{ V}$ invertierte. Diese Änderung von R_2 kann daher mit externen Messgrößen wie Zellspannung oder Ladestrom verknüpft werden. Die 1D-orts aufgelöste Bestimmung von R_2 kann durch Erweiterung der Messparameter dazu genutzt werden, Veränderungen im Elektrolyt zu detektieren. Diese können in Experimenten gezielt durch kontrollierte Verunreinigungen, hohe Stromraten oder Temperaturen außerhalb des Spezifikationsbereichs hervorgerufen werden. Interessant bleibt daher, ob eindeutige Zusammenhänge zwischen R_2 und den Betriebsparametern hergestellt werden können. Dadurch wären Rückschlüsse auf einen vergangenen Betrieb von LIBs mit ungeeigneten Betriebsparametern oder -bedingungen indirekt und experimentell über die Veränderung von R_2 zu einem zu bestimmenden Referenzwert zugänglich. Darüber hinaus kann die Fragestellung der Elektrolytalterung über die Bestimmung von R_2 beleuchtet werden, wodurch ein neuer Ansatz zur Untersuchung von Alterungseffekten an LIBs gelingt.

3.) Diffusionskoeffizienten verschiedener organischer Elektrolyte

Diffusionskoeffizienten der Li^+ - und PF_6^- -Ionen und der Lösemittelmoleküle wurden für drei organische Elektrolytlösungen im Bereich von $T \in [263; \dots; 313] \text{ K}$ und $c \in [0,05; \dots; 2,0] \text{ mol L}^{-1}$ gemessen. Die binäre Lösungen aus EC/DMC, EC/DEC und EC/EMC unterschieden sich in der Leitsalzkonzentration. Aus den Ionendiffusionskoeffizienten $D(\text{Li}^+)$ und $D(\text{PF}_6^-)$ lässt sich der Elektrolytdiffusionskoeffizient D_E berechnen, wobei die Annahme einer verdünnten Lösung zu berücksichtigen ist. Ausgleichsvorgänge von Konzentrationsgradienten im Elektrolytvolumen werden über D_E beschrieben. Die Ergebnisse können in Simulationsmodellen einfließen, um die Diffusion der Ionen während der Transportvorgänge bei Ladung bzw. Entladung zu beschreiben. Aus den Messdaten sind für die Diffusionskoeffizienten physikalisch motivierte Modelle entwickelt worden, so dass das Diffusionsverhalten über den großen Temperatur- und Konzentrationsbereich anhand weniger

Parameter beschrieben werden kann. Dabei gewährt die ^1H -NMR zusätzliche Einblicke in die statistische, translatorische Bewegung der Lösemittelmoleküle. Aufgrund der erkennbaren Unterschiede der Diffusionskoeffizienten der Ionen und der Lösemittelmoleküle als Funktion der Viskosität sind zwei unterschiedliche Modelle entwickelt worden. Es ist jedoch festzuhalten, dass für die akkurate Beschreibung der Elektrolytdiffusion der in dieser Arbeit unbekannte Ionendissoziationsgrad α_D zu berücksichtigen ist, der sich aus der Interaktion der Ionen bereits ab Konzentrationen von ca. $c > 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ergibt, wenn also nicht mehr von einer verdünnten Lösung gesprochen werden kann. Dies lässt sich aus dem Plateauwert für die gemessenen Diffusionskoeffizienten bei $c < 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ abschätzen. Die Modellierung der Ionen- und Elektrolytdiffusion kann in zukünftigen Arbeiten mit Hilfe der Bestimmung der Leitfähigkeitswerte im gleichen Bereich für T und c wie bei den ^7Li und ^{19}F PFG-NMR Messungen um die Ioneninteraktion erweitert werden.

4.) Spinecho-basierte Sedimentationsanalyse von CB- und LFP-Aktivmaterialpartikeln

Es wurde eine automatisierte Datenauswertung von MRI-Messdaten zur Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften von Aktivmaterialpartikel entwickelt. Die Datenprozessierung beinhaltet dabei sowohl eine Überprüfung einer homogenen Haufwerksbildung mit entsprechendem Abbruchkriterium als auch eine Reproduzierbarkeitsanalyse, ob sich alle Proben der untersuchten Partikelart qualitativ ähnlich im Hinblick auf die Ausbildung des Sediments verhalten. Aus der Veränderung der Signalintensität als Funktion des Orts und der Zeit wird die Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmt. Mit diesem Ansatz wurde versucht, die Schwierigkeit anzugehen, dass kein konkreter Wert für die Signalintensität definiert werden kann, an dem sich die Phasentrenngrenze befindet. Damit ist die Methode nahezu unabhängig von der Probenzusammensetzung und kann allgemein auf opake, nicht-metallische und nicht-ferromagnetische Stoffe angewendet werden, wobei die MRI-Parameter an die Zeitskala des Prozesses anzupassen sind. Es lässt sich daher die Formulierung von LIB-Elektrodenpasten hinsichtlich der zeitlichen Stabilität einer homogenen Partikelverteilung unterstützen, vorausgesetzt die Materialeigenschaften erlauben eine Untersuchung mittels MRI. Darüber hinaus wertet die Methode anhand von wenigen Benutzereingaben automatisiert eine Vielzahl von 2D MRI-Bilder aus und eignet sich daher für eine Adaption auf andere Fragestellungen, indem zeitlich veränderliche Prozesse über MRI-Intensitätsbilder zu analysieren sind.

Bei der Charakterisierung von LIBs stellen sich viele interessante Fragestellungen nicht nur in Bezug auf elektrochemische Eigenschaften, sondern auch im Hinblick auf die Messverfahren. Ladungstransport und die Materialeigenschaften müssen optimal gemessen und analysiert werden, sollen Fortschritte in den Leistungsmerkmalen von LIBs erreicht werden. Großes Potential liegt in der Verknüpfung makroskopisch adressierbarer Größen wie Zellspannung, Antwort auf einen sprungförmigen Wechsel der Stromstärke oder EIS mit NMR-Spektren bzw. MRI-Ergebnissen. Dabei sind die Ortsauflösung und die Zeitskala der zugrundeliegenden Prozesse mit der NMR / MRI in Einklang zu bringen. Darüber hinaus ist die Verknüpfung von Leitfähigkeitsmessungen mit der Diffusometrie ein vielversprechender Ansatz zur detaillierten Beschreibung der Ladungsmigration in Elektrolyten. Die Vielseitigkeit der NMR-Methoden zur Charakterisierung von LIBs und der Komponenten ist in dieser Arbeit demonstriert worden, womit ein Grundstein für weitere Untersuchungen gelegt wurde.

9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [2] P. Kurzweil and O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [3] M. Doppelbauer, *Grundlagen der Elektromobilität: Technik, Praxis, Energie und Umwelt*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2020**.
- [4] C. Daniel and J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley, **2012**.
- [5] D. Linden, P. T. N. D. Linden, T. Reddy, L. David and R. Thomas, *Handbook of Batteries*, Mcgraw-hill, **2002**.
- [6] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang and X. Su, *Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 363, **2017**, 126.
- [7] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi and L. Liu, *A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 248, **2014**, 91.
- [8] M. Li, T. Liu, X. Bi, Z. Chen, K. Amine, C. Zhong and J. Lu, *Cationic and anionic redox in lithium-ion based batteries*, Chemical Society Reviews, 49, **2020**, 1688.
- [9] J. Newman and W. Tiedemann, *Porous-electrode theory with battery applications*, AIChE Journal, 21, **1975**, 25.
- [10] S. Wiemers-Meyer, M. Winter and S. Nowak, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb Editor, p. 121, Academic Press, **2019**.
- [11] M. Klett, M. Giesecke, A. Nyman, F. Hallberg, R. W. Lindström, G. Lindbergh and I. Furó, *Quantifying Mass Transport during Polarization in a Li Ion Battery Electrolyte by in Situ ⁷Li NMR Imaging*, Journal of the American Chemical Society, 134, **2012**, 14654.
- [12] J. D. Bazak, S. A. Krachkovskiy and G. R. Goward, *Multi-Temperature in Situ Magnetic Resonance Imaging of Polarization and Salt Precipitation in Lithium-Ion Battery Electrolytes*, The Journal of Physical Chemistry C, 121, **2017**, 20704.
- [13] S. A. Krachkovskiy, J. D. Bazak, S. Fraser, I. C. Halalay and G. R. Goward, *Determination of Mass Transfer Parameters and Ionic Association of LiPF₆: Organic Carbonates Solutions*, Journal of The Electrochemical Society, 164, **2017**, A912.
- [14] S. Klamor, K. Zick, T. Oerther, F. M. Schappacher, M. Winter and G. Brunklaus, *⁷Li in situ 1D NMR imaging of a lithium ion battery*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, **2015**, 4458.
- [15] S. A. Krachkovskiy, J. D. Bazak, P. Werhun, B. J. Balcom, I. C. Halalay and G. R. Goward, *Visualization of Steady-State Ionic Concentration Profiles Formed in Electrolytes during Li-Ion Battery Operation and Determination of Mass-Transport Properties by in Situ Magnetic Resonance Imaging*, Journal of the American Chemical Society, 138, **2016**, 7992.
- [16] M. Gouverneur, J. Kopp, L. van Wüllen and M. Schönhoff, *Direct determination of ionic transference numbers in ionic liquids by electrophoretic NMR*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, **2015**, 30680.
- [17] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Schönhoff, M. Winter and S. Passerini, *New Insights to Self-Aggregation in Ionic Liquid Electrolytes for High-Energy Electrochemical Devices*, Advanced Energy Materials, 1, **2011**, 274.

- [18] M. P. Rosenwinkel and M. Schönhoff, *Lithium Transference Numbers in PEO/LiTFSA Electrolytes Determined by Electrophoretic NMR*, Journal of The Electrochemical Society, 166, **2019**, A1977.
- [19] F. Chevallier, M. Letellier, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, E. Frackowiak, J.-N. Rouzaud and F. Béguin, *In situ ⁷Li-nuclear magnetic resonance observation of reversible lithium insertion into disordered carbons*, Electrochemical and solid-state letters, 6, **2003**, A225.
- [20] F. Chevallier, F. Poli, B. Montigny and M. Letellier, *In situ ⁷Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: second cycle analysis*, Carbon, 61, **2013**, 140.
- [21] M. Letellier, F. Chevallier and M. Morcrette, *In situ ⁷Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite; 1st cycle*, Carbon, 45, **2007**, 1025.
- [22] S. A. Krachkovskiy, J. M. Foster, J. D. Bazak, B. J. Balcom and G. R. Goward, *Operando mapping of Li concentration profiles and phase transformations in graphite electrodes by magnetic resonance imaging and nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry C, 122, **2018**, 21784
- [23] N. Dupré, J. Oliveri, J. Degryse, J.-F. Martin and D. Guyomard, *Characterization of the surface of positive electrodes for Li-ion batteries using ⁷Li MAS NMR*, Ionics, 14, **2008**, 203.
- [24] M. C. Tucker, M. M. Doeff, T. J. Richardson, R. Fiñones, J. A. Reimer and E. J. Cairns, *⁷Li and ³¹P Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance of LiFePO₄-Type Materials*, Electrochemical and Solid-State Letters, 5, **2002**, A95.
- [25] A. I. Freytag, A. D. Pauric, S. A. Krachkovskiy and G. R. Goward, *In Situ Magic-Angle Spinning ⁷Li NMR Analysis of a Full Electrochemical Lithium-Ion Battery Using a Jelly Roll Cell Design*, Journal of the American Chemical Society, 141, **2019**, 13758.
- [26] S. Schuhmann and G. Guthausen, *NMR-Messmethoden: Produkt- und Prozesscharakterisierung*, Chemie in unserer Zeit, in press, **2021**
- [27] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [28] B. Blumich, *NMR Imaging of Materials*, OUP Oxford, **2000**.
- [29] R. Kimmich, *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer Berlin Heidelberg, **1997**.
- [30] I. Serša and U. Mikac, *A study of MR signal reception from a model for a battery cell*, Journal of Magnetic Resonance, 294, **2018**, 7.
- [31] A. Ramírez Aguilera, B. MacMillan, G. R. Goward and B. J. Balcom, *Optimization of a parallel-plate RF probe for high resolution thin film imaging*, Concepts in Magnetic Resonance Part A, 47A, **2018**, e21465.
- [32] R. E. Gerald, J. Sanchez, C. S. Johnson, R. J. Klingler and J. W. Rathke, *In situ nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector*, Journal of Physics: Condensed Matter, 13, **2001**, 8269.
- [33] E. Salager, V. Sarou-Kanian, M. Sathiya, M. Tang, J.-B. Leriche, P. Melin, Z. Wang, H. Vezin, C. Bessada and M. Deschamps, *Solid-State NMR of the Family of Positive Electrode Materials Li₂Ru_{1-y}Sn_yO₃ for Lithium-Ion Batteries*, Chemistry of Materials, 26, **2014**, 7009.
- [34] S. Wiemers-Meyer, M. Winter and S. Nowak, *A battery cell for in situ NMR measurements of liquid electrolytes*, Physical Chemistry Chemical Physics, 19, **2017**, 4962.
- [35] S. Chandrashekar, N. M. Trease, H. J. Chang, L.-S. Du, C. P. Grey and A. Jerschow, *⁷Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium*, Nature Materials, 11, **2012**, 311.

- [36] F. Poli, J. S. Kshetrimayum, L. Monconduit and M. Letellier, *New cell design for in-situ NMR studies of lithium-ion batteries*, *Electrochemistry Communications*, 13, **2011**, 1293.
- [37] S. A. Krachkovskiy, A. D. Pauric, I. C. Halalay and G. R. Goward, *Slice-Selective NMR Diffusion Measurements: A Robust and Reliable Tool for In Situ Characterization of Ion-Transport Properties in Lithium-Ion Battery Electrolytes*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, **2013**, 3940.
- [38] F. Bloch, *Nuclear Induction*, *Physical Review*, 70, **1946**, 460.
- [39] R. K. Wangsness and F. Bloch, *The Dynamical Theory of Nuclear Induction*, *Physical Review*, 89, **1953**, 728.
- [40] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, **1961**.
- [41] R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, **1990**.
- [42] I. Bertini, C. Luchinat and G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier Science, **2001**.
- [43] S. Laurent, C. Henoumont, D. Stanicki, S. Boutry, E. Lipani, S. Belaid, R. N. Muller and L. Vander Elst, *MRI Contrast Agents: From Molecules to Particles*, Springer Singapore, **2016**.
- [44] G. Guthausen, *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Methoden*, **2012**.
- [45] P. Pyykkö, *Spectroscopic nuclear quadrupole moments*, *Molecular Physics*, 99, **2001**, 1617.
- [46] W. S. Price, *NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications*, Cambridge University Press, **2009**.
- [47] A. Fick, *Ueber Diffusion*, *Annalen der Physik*, 170, **1855**, 59.
- [48] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, *Annalen der Physik*, 322, **1905**, 549.
- [49] P. T. Callaghan, *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, OUP Oxford, **2011**.
- [50] R. Mills and V. M. M. Lobo, *Self-diffusion in Electrolyte Solutions: A Critical Examination of Data Compiled from the Literature*, Elsevier Science, **2013**.
- [51] G. Stokes, *On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums*, *TCaPS*, 9, **1851**, 8.
- [52] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, **2009**.
- [53] R. Taylor and R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer*, Wiley, **1993**.
- [54] K. A. Dill, S. Bromberg and D. Stigter, *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*, Garland Science, **2003**.
- [55] K. A. Heisel, J. J. Goto and V. V. Krishnan, *NMR Chromatography: Molecular Diffusion in the Presence of Pulsed Field Gradients in Analytical Chemistry Applications*, *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, **2012**, 401.
- [56] R. Bernewitz, *Charakterisierung von Doppelemulsionen mittels NMR und CLSM - Struktur und Diffusion*, Ph.D. thesis, **2013**.
- [57] E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient*, *The Journal of Chemical Physics*, 42, **1965**, 288.
- [58] M. Ebner and V. Wood, *Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes*, *Journal of The Electrochemical Society*, 162, **2014**, A3064.

- [59] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Wiley, **2012**.
- [60] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghbi, J. N. Harb and D. R. Wheeler, *Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials*, Journal of Power Sources, 188, **2009**, 592.
- [61] D. A. G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen der Physik, 416, **1935**, 636.
- [62] L. L. Latour, P. P. Mitra, R. L. Kleinberg and C. H. Sotak, *Time-dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio*, Journal of Magnetic Resonance, 101, **1993**, 342.
- [63] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, John Wiley & Sons Australia, Limited, **2005**.
- [64] M. Broussely, P. Biensan and B. Simon, *Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries*, Electrochimica Acta, 45, **1999**, 3.
- [65] P. Handel, G. Fauler, K. Kapper, M. Schmuck, C. Stangl, R. Fischer, F. Uhlig and S. Koller, *Thermal aging of electrolytes used in lithium-ion batteries – An investigation of the impact of protic impurities and different housing materials*, Journal of Power Sources, 267, **2014**, 255.
- [66] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst and S. Ulrich, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles*, **2010**.
- [67] K. Xu, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, Chemical Reviews, 104, **2004**, 4303.
- [68] S. S. Zhang, K. Xu, J. L. Allen and T. R. Jow, *Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells*, Journal of Power Sources, 110, **2002**, 216.
- [69] E. R. Logan, E. M. Tonita, K. L. Gering, J. Li, X. Ma, L. Y. Beaulieu and J. R. Dahn, *A Study of the Physical Properties of Li-Ion Battery Electrolytes Containing Esters*, Journal of The Electrochemical Society, 165, **2018**, A21.
- [70] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar and S. Surampudi, *Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance*, Journal of The Electrochemical Society, 149, **2002**, A361.
- [71] P. Arora and Z. Zhang, *Battery Separators*, Chemical Reviews, 104, **2004**, 4419.
- [72] J. Zhu, M. Yanilmaz, K. Fu, C. Chen, Y. Lu, Y. Ge, D. Kim and X. Zhang, *Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium-sulfur batteries*, Journal of Membrane Science, 504, **2016**, 89.
- [73] Y. Miao, P. Hynan, A. von Jouanne and A. Yokochi, *Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements*, Energies, 12, **2019**, 1074.
- [74] A. Manthiram, B. Song and W. Li, *A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries*, Energy Storage Materials, 6, **2017**, 125.
- [75] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia and X. He, *Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review*, Energy Storage Materials, 10, **2018**, 246.
- [76] A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler and V. Hacker, *Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*, RSC Advances, 5, **2015**, 57171.
- [77] A. Kvasha, C. Gutiérrez, U. Osa, I. de Meaza, J. A. Blazquez, H. Macicior and I. Urdampilleta, *A comparative study of thermal runaway of commercial lithium ion cells*, Energy, 159, **2018**, 547.

- [78] J. Yi, C. Wang and Y. Xia, *Comparison of thermal stability between micro- and nano-sized materials for lithium-ion batteries*, *Electrochemistry Communications*, 33, **2013**, 115.
- [79] G. Adam, P. Lauger and G. Stark, *Physikalische Chemie und Biophysik*, Springer Berlin Heidelberg, **2009**.
- [80] M. Ender, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poroser Elektroden fur Lithiumionenzellen*, Ph.D. thesis, **2014**.
- [81] A. Latz and J. Zausch, *Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 196, **2011**, 3296.
- [82] S. A. Kayser, A. Mester, A. Mertens, P. Jakes, R.-A. Eichel and J. Granwehr, *Long-run in operando NMR to investigate the evolution and degradation of battery cells*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, **2018**, 13765.
- [83] K. Nikolowski, C. Baehtz, N. N. Bramnik and H. Ehrenberg, *A Swagelok-type in situ cell for battery investigations using synchrotron radiation*, *Journal of Applied Crystallography*, 38, **2005**, 851.
- [84] G. Garcia, W. Schuhmann and E. Ventosa, *A Three-Electrode, Battery-Type Swagelok Cell for the Evaluation of Secondary Alkaline Batteries: The Case of the Ni–Zn Battery*, *ChemElectroChem*, 3, **2016**, 592
- [85] E. Madej, F. La Mantia, B. Mei, S. Klink, M. Muhler, W. Schuhmann and E. Ventosa, *Reliable benchmark material for anatase TiO₂ in Li-ion batteries: On the role of dehydration of commercial TiO₂*, *Journal of Power Sources*, 266, **2014**, 155.
- [86] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann and F. La Mantia, *The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells*, *Electrochemistry Communications*, 22, **2012**, 120.
- [87] A. Frick, D. Sich, G. Heinrich, C. Stern, M. Gossi and T. A. Tervoort, *Relationship between Structure and Mechanical Properties of Melt Processable PTFE: Influence of Molecular Weight and Comonomer Content*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 298, **2013**, 954.
- [88] D. J. Blundell and B. N. Osborn, *The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)*, *Polymer*, 24, **1983**, 953.
- [89] P. J. Rae, E. N. Brown and E. B. Orler, *The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response*, *Polymer*, 48, **2007**, 598.
- [90] M. E. Yurchenko, J. Huang, A. Robisson, G. H. McKinley and P. T. Hammond, *Synthesis, mechanical properties and chemical/solvent resistance of crosslinked poly(aryl-ether-ether-ketones) at high temperatures*, *Polymer*, 51, **2010**, 1914.
- [91] C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, A. Weber and E. Ivers-Tiffee, *Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate (Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃, LLTO) solid electrolyte*, *Journal of Power Sources*, 307, **2016**, 578.
- [92] D. Manka and E. Ivers-Tiffee, *Electro-optical measurements of lithium intercalation/de-intercalation at graphite anode surfaces*, *Electrochimica Acta*, 186, **2015**, 642.
- [93] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Moller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler and A. Hammouche, *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 147, **2005**, 269.
- [94] Y.-T. Cheng and M. W. Verbrugge, *Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation*, *Journal of Power Sources*, 190, **2009**, 453.
- [95] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi and Y. Qi, *Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries*, *npj Computational Materials*, 4, **2018**, 15.

- [96] J. Christensen and J. Newman, *Stress generation and fracture in lithium insertion materials*, Journal of Solid State Electrochemistry, 10, **2006**, 293.
- [97] C. Wang, I. Kakwan, A. J. Appleby and F. E. Little, *In situ investigation of electrochemical lithium intercalation into graphite powder*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 489, **2000**, 55.
- [98] L. von Kolzenberg, A. Latz and B. Horstmann, *Solid–Electrolyte Interphase During Battery Cycling: Theory of Growth Regimes*, ChemSusChem, n/a
- [99] P. Arora, *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 145, **1998**, 3647.
- [100] S. S. Zhang, *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 162, **2006**, 1379.
- [101] S. P. V. Nadimpalli, V. A. Sethuraman, S. Dalavi, B. Lucht, M. J. Chon, V. B. Shenoy and P. R. Guduru, *Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 215, **2012**, 145.
- [102] M. C. Smart, *Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 146, **1999**, 3963.
- [103] R. Balbierer, P. Seegert, S. Herberger, T. Wetzel, H. Nirschl and G. Guthausen, *Investigation of Transverse Relaxation Rate Distribution via Magnetic Resonance Imaging: Impact of Electrode Formation*, Energy Technology, published online, **2020**
- [104] R. Balbierer, R. Gordon, S. Schuhmann, N. Willenbacher, H. Nirschl and G. Guthausen, *Sedimentation of lithium–iron–phosphate and carbon black particles in opaque suspensions used for lithium-ion-battery electrodes*, Journal of Materials Science, 54, **2019**, 5682.
- [105] A. Guéguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F. F. Chesneau, P. Novák and E. J. Berg, *Decomposition of LiPF₆ in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry*, Journal of The Electrochemical Society, 163, **2016**, A1095.
- [106] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang and X. Feng, *Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries*, Scientific Reports, 6, **2016**, 30248.
- [107] T. Kawamura, S. Okada and J.-i. Yamaki, *Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells*, Journal of Power Sources, 156, **2006**, 547.
- [108] E. J. Nemanick, D. Wang, J. Matsumoto and N. Ives, *Effects of Cell Reversal on Li-Ion Batteries*, Meeting Abstracts, MA2016-02, **2016**, 897.
- [109] A. V. Plakhotnyk, L. Ernst and R. Schmutzler, *Hydrolysis in the system LiPF₆–propylene carbonate–dimethyl carbonate–H₂O*, Journal of Fluorine Chemistry, 126, **2005**, 27.
- [110] M. Stich, M. Göttlinger, M. Kurniawan, U. Schmidt and A. Bund, *Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media*, Journal of Physical Chemistry C, 122, **2018**, 8836.
- [111] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura and M. Ue, *Decomposition of LiPF₆ and stability of PF₅ in Li-ion battery electrolytes - Density functional theory and molecular dynamics studies*, Journal of the Electrochemical Society, 150, **2003**, A1628.
- [112] K. Märker, P. J. Reeves, C. Xu, K. J. Griffith and C. P. Grey, *Evolution of Structure and Lithium Dynamics in LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (NMC811) Cathodes during Electrochemical Cycling*, Chemistry of Materials, 31, **2019**, 2545

- [113] Q. L. Vuong, S. Van Doorslaer, J.-L. Bridot, C. Argante, G. Alejandro, R. Hermann, S. Disch, C. Mattea, S. Stapf and Y. Gossuin, *Paramagnetic nanoparticles as potential MRI contrast agents: characterization, NMR relaxation, simulations and theory*, Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine, 25, **2012**, 467.
- [114] A. K. Sethurajan, S. A. Krachkovskiy, I. C. Halalay, G. R. Goward and B. Protas, *Accurate Characterization of Ion Transport Properties in Binary Symmetric Electrolytes Using In Situ NMR Imaging and Inverse Modeling*, The Journal of Physical Chemistry B, 119, **2015**, 12238.
- [115] A. Nyman, M. Behm and G. Lindbergh, *Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte*, Electrochimica Acta, 53, **2008**, 6356.
- [116] S. Wiemers-Meyer, S. Jeremias, M. Winter and S. Nowak, *Influence of Battery Cell Components and Water on the Thermal and Chemical Stability of LiPF₆ Based Lithium Ion Battery Electrolytes*, Electrochimica Acta, 222, **2016**, 1267.
- [117] S. Wiemers-Meyer, M. Winter and S. Nowak, *Mechanistic insights into lithium ion battery electrolyte degradation – a quantitative NMR study*, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, **2016**, 26595
- [118] A. Aouizerat-Elarby, H. Dez, B. Prevel, J. F. Jal, J. Bert and J. Dupuy-Philon, *Diffusion processes in LiCl, R H₂O solutions*, Journal of Molecular Liquids, 84, **2000**, 289.
- [119] A. Anderko and M. M. Lencka, *Modeling Self-diffusion in Multicomponent Aqueous Electrolyte Systems in Wide Concentration Ranges*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, **1998**, 2878.
- [120] M. S. Ding, K. Xu and T. R. Jow, *Liquid-Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 147, **2000**, 1688.
- [121] M. S. Ding, K. Xu, S. Zhang and T. R. Jow, *Liquid/Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries Part II*, Journal of The Electrochemical Society, 148, **2001**, A299.
- [122] M. S. Ding, *Liquid-Solid Phase Diagrams of Ternary and Quaternary Organic Carbonates*, Journal of The Electrochemical Society, 151, **2004**, A731.
- [123] M. S. Ding, K. Xu and T. R. Jow, *Phase Diagram of EC-DMC Binary System and Enthalpic Determination of Its Eutectic Composition*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 62, **2000**, 177.
- [124] M. Ue, *Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone*, Journal of The Electrochemical Society, 141, **1994**, 3336.
- [125] K. Hayamizu, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb Editor, p. 57, Academic Press, **2019**.
- [126] P. Porion, Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin and M. Anouti, *Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF₆ in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements*, Electrochimica Acta, 114, **2013**, 95.
- [127] C. Capiglia, Y. Saito, H. Kageyama, P. Mustarelli, T. Iwamoto, T. Tabuchi and H. Tukamoto, *7Li and 19F diffusion coefficients and thermal properties of non-aqueous electrolyte solutions for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources, 81-82, **1999**, 859.
- [128] J. Peng, M. Gobet, M. Devany, K. Xu, A. v. W. Cresce, O. Borodin and S. Greenbaum, *Multinuclear magnetic resonance investigation of cation-anion and anion-solvent interactions in carbonate electrolytes*, Journal of Power Sources, 399, **2018**, 215.
- [129] Z. Feng, K. Higa, K. S. Han and V. Srinivasan, *Evaluating Transport Properties and Ionic Dissociation of LiPF₆ in Concentrated Electrolyte*, Journal of The Electrochemical Society, 164, **2017**, A2434.
- [130] L. Yang, A. Xiao and B. L. Lucht, *Investigation of solvation in lithium ion battery electrolytes by NMR spectroscopy*, Journal of Molecular Liquids, 154, **2010**, 131.

- [131] I. Skarmoutsos, V. Ponnuchamy, V. Vetere and S. Mossa, *Li⁺ Solvation in Pure, Binary, and Ternary Mixtures of Organic Carbonate Electrolytes*, The Journal of Physical Chemistry C, 119, **2015**, 4502
- [132] Q. Liu, F. Wu, D. Mu and B. Wu, *Comparative calculation on Li⁺ solvation in common organic electrolyte solvents for lithium ion batteries*, Chinese Physics B, 29, **2020**, 048202.
- [133] Y. Matsuda, *Behavior of Some Ions in Mixed Organic Electrolytes of High Energy Density Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 128, **1981**, 2552.
- [134] Christopher L. Berhaut, D. Lemordant, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt and M. Anouti, *Ionic association analysis of LiTDI, LiFSI and LiPF₆ in EC/DMC for better Li-ion battery performances*, RSC Advances, 9, **2019**, 4599.
- [135] Y. R. Dougassa, J. Jacquemin, L. El Ouatani, C. Tessier and M. Anouti, *Viscosity and Carbon Dioxide Solubility for LiPF₆, LiTFSI, and LiFAP in Alkyl Carbonates: Lithium Salt Nature and Concentration Effect*, The Journal of Physical Chemistry B, 118, **2014**, 3973.
- [136] J. Landesfeind and H. A. Gasteiger, *Temperature and Concentration Dependence of the Ionic Transport Properties of Lithium-Ion Battery Electrolytes*, Journal of The Electrochemical Society, 166, **2019**, A3079.
- [137] L. O. Valøen and J. N. Reimers, *Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes*, Journal of The Electrochemical Society, 152, **2005**, A882.
- [138] H. Hafezi and J. Newman, *Verification and Analysis of Transference Number Measurements by the Galvanostatic Polarization Method*, Journal of The Electrochemical Society, 147, **2000**, 3036.
- [139] H. Lundgren, M. Behm and G. Lindbergh, *Electrochemical Characterization and Temperature Dependency of Mass-Transport Properties of LiPF₆ in EC:DEC*, Journal of The Electrochemical Society, 162, **2015**, A413.
- [140] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant and M. Anouti, *Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage*, Journal of Power Sources, 196, **2011**, 9743.
- [141] C. L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant and M. Anouti, *LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC*, Electrochimica Acta, 180, **2015**, 778
- [142] S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci and W. G. Bessler, *Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode*, Journal of The Electrochemical Society, 166, **2019**, A2990.
- [143] M. Ecker, T. K. D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke and D. U. Sauer, *Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery*, Journal of The Electrochemical Society, 162, **2015**, A1836.
- [144] N. A. Stolwijk, J. Kösters, M. Wiencierz and M. Schönhoff, *On the extraction of ion association data and transference numbers from ionic diffusivity and conductivity data in polymer electrolytes*, Electrochimica Acta, 102, **2013**, 451.
- [145] B. Kenney, K. Darcovich, D. D. MacNeil and I. J. Davidson, *Modelling the impact of variations in electrode manufacturing on lithium-ion battery modules*, Journal of Power Sources, 213, **2012**, 391.
- [146] J. Li, B. L. Armstrong, C. Daniel, J. Kiggans and D. L. Wood, *Optimization of multicomponent aqueous suspensions of lithium iron phosphate (LiFePO₄) nanoparticles and carbon black for lithium-ion battery cathodes*, Journal of Colloid and Interface Science, 405, **2013**, 118.
- [147] B. Scrosati and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, Journal of Power Sources, 195, **2010**, 2419.

- [148] P. P. Prohini, M. Lisi, D. Zane and M. Pasquali, *Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄*, Solid State Ionics, 148, **2002**, 45.
- [149] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström and J. O. Thomas, *Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study*, Solid State Ionics, 130, **2000**, 41.
- [150] B. Zăbavă, N. Ungureanu, V. Vlăduț, M. Dincă, G. Voicu and M. Ionescu, *Experimental study of the sedimentation of solid particles in wastewater*, Annals of the University of Craiova-Agriculture, Montanology, Cadastre Series, 46, **2016**, 611.
- [151] W.-M. Lu, K.-L. Tung, C.-H. Pan and K.-J. Hwang, *The Effect of Particle Sedimentation on Gravity Filtration*, Separation Science and Technology, 33, **1998**, 1723.
- [152] R. Bürger, W. L. Wendland and F. Concha, *Model Equations for Gravitational Sedimentation-Consolidation Processes*, ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 80, **2000**, 79.
- [153] E. V. Morozov, O. V. Shabanova and O. V. Falaleev, *MRI Comparative Study of Container Geometry Impact on the PMMA Spheres Sedimentation*, Applied Magnetic Resonance, 44, **2013**, 619.
- [154] M. A. Turney, M. K. Cheung, M. J. McCarthy and R. L. Powell, *Magnetic resonance imaging study of sedimenting suspensions of noncolloidal spheres*, Physics of Fluids, 7, **1995**, 904.
- [155] J. Acosta-Cabronero and L. D. Hall, *Measurements by MRI of the settling and packing of solid particles from aqueous suspensions*, AIChE journal, 55, **2009**, 1426.
- [156] M. Lehtimäki, J. Keskinen and K. Janka, *Sedimentation method in calibrating optical particle counters*, Aerosol Science and Technology, 12, **1990**, 711.
- [157] N. Azema, *Sedimentation behaviour study by three optical methods - granulometric and electrophoresis measurements, dispersion optical analyser*, Powder technology, 165, **2006**, 133.
- [158] D. Lerche, *Dispersion Stability and Particle Characterization by Sedimentation Kinetics in a Centrifugal Field*, Journal of Dispersion Science and Technology, 23, **2002**, 699.
- [159] T. Detloff, T. Sobisch and D. Lerche, *Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems)*, Powder Technology, 174, **2007**, 50.
- [160] S.-P. Rwei, F.-H. Ku and K.-C. Cheng, *Dispersion of carbon black in a continuous phase: Electrical, rheological, and morphological studies*, Colloid and Polymer Science, 280, **2002**, 1110.
- [161] M. Röck, M. Morgeneyer, J. Schwedes, D. Kadau, L. Brendel and D. E. Wolf, *Steady state flow of cohesive and non-cohesive powders*, Granular Matter, 10, **2008**, 285.
- [162] M. A. Turney, M. K. Cheung, R. L. Powell and M. J. McCarthy, *Hindered settling of rod-like particles measured with magnetic resonance imaging*, AIChE Journal, 41, **1995**, 251.
- [163] S. Bobroff and R. J. Phillips, *Nuclear magnetic resonance imaging investigation of sedimentation of concentrated suspensions in non-Newtonian fluids*, Journal of Rheology, 42, **1998**, 1419.
- [164] M. K. Cheung, R. L. Powell and M. J. McCarthy, *Sedimentation of noncolloidal bidisperse suspensions*, AIChE Journal, 42, **1996**, 271.
- [165] M. C. Tucker, M. M. Doeff, T. J. Richardson, R. Fiñones, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *Hyperfine Fields at the Li Site in LiFePO₄-Type Olivine Materials for Lithium Rechargeable Batteries: A ⁷Li MAS NMR and SQUID Study*, Journal of the American Chemical Society, 124, **2002**, 3832.
- [166] C. P. Grey and N. Dupré, *NMR Studies of Cathode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries*, Chemical Reviews, 104, **2004**, 4493.
- [167] S. L. Wilcke, Y.-J. Lee, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *Covalency Measurements via NMR in Lithium Metal Phosphates*, Applied Magnetic Resonance, 32, **2007**, 547.

[168] A. Buzlukov, G. Gerbaud, C. Bourbon, S. Hediger, G. De Paëpe, S. Patoux and M. Bardet, *Application of ^7Li NMR to characterize the evolution of intercalated and non-intercalated lithium in LiFePO_4 -based materials for Li-ion batteries*, Journal of Solid State Electrochemistry, 17, **2013**, 1421.

[169] T. V. S. L. Satyavani, B. Ramya Kiran, V. Rajesh Kumar, A. Srinivas Kumar and S. V. Naidu, *Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells*, Engineering Science and Technology, an International Journal, 19, **2016**, 40.

10 Anhang

10.1 Veröffentlichungen

1. **R. Balbierer**, P. Seegert, S. Herberger, T. Wetzel, H. Nirschl and G. Guthausen: *Investigation of Transverse Relaxation Rate Distribution via Magnetic Resonance Imaging: Impact of Electrode Formation*, Energy Technology, **2020**, 2000579.
2. F. Klemens, S. Schuhmann, **R. Balbierer**, G. Guthausen, H. Nirschl, G. Thäter, M.J. Krause: *Noise reduction of flow MRI measurements using a lattice Boltzmann based topology optimisation approach*, Computers & Fluids, 197, **2020**, 104391.
3. **R. Balbierer**, R. Gordon, S. Schuhmann, N. Willenbacher, H. Nirschl, G. Guthausen: *Sedimentation of lithium-iron-phosphate and carbon black particles in opaque suspensions used for lithium-ion-battery electrodes*, Journal of Materials Science, 54(7), **2019**, 5682-5694.

10.2 Poster und Vorträge

1. **R. Balbierer**, G. Guthausen: *Cell Casing Design for in situ Nuclear Magnetic Resonance Imaging on Electrochemical Systems (Präsentation)*, 15th International Conference on Magnetic Resonance Microscopy (ICMRM 2019), Paris, Frankreich, 18. – 22. August 2019
2. **R. Balbierer**, S. Herberger, G. Guthausen: *Li-Ion-Battery Cell Design for in situ Nuclear Magnetic Resonance Imaging (Poster)*, 16th Symposium on Modelling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies (ModVal 2019), Braunschweig, Deutschland, 12. – 13. March 2019
3. **R. Balbierer**, R. Gordon, H. Nirschl, G. Guthausen: *MRI on Gravity Driven Sedimentation of Lithium-Iron-Phosphate (LFP) and Carbon Black Battery Particles (Poster)*, NMR on Batteries and their components – International Workshop, KIT, Karlsruhe, Deutschland, 9. April 2018