

Transporteigenschaften hierarchisch strukturierter Elektroden für Lithium- und Natrium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

von

M.Sc. Luca Schneider

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2024

- 1. Referent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
- 2. Referent: Prof. Dr. rer. nat Helmut Ehrenberg
- 3. Referent: Prof. Dr. Jürgen Janek
- 4. Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Frank Gauterin

Danksagung

Zuallererst möchte ich Helmut Ehrenberg und Michael Hoffmann meinen tiefen Dank aussprechen, zum einen für die Möglichkeit zur Erstellung dieser Doktorarbeit, aber auch für die herzliche Aufnahme am Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme (IAM-ESS) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Mit großer Freude war ich auch Teil des Exzellenzclusters Post Lithium Storage (POLiS). Mein ganz besonderer Dank gilt Werner Bauer, dessen fachliche Expertise, hohe Diskussionsbereitschaft und tiefe Neugier mir geholfen haben, in zunächst fremde Gebiete vorzudringen und meine Forschung auf ein höheres Niveau zu bringen. Der Grundstein für die Idee dieser Arbeit wurde in einer Diskussion mit Fabian Jeschull gelegt und dafür vielen Dank. Ein herzliches Dankeschön geht an Julian Klemens für die gute Zusammenarbeit, den uneingeschränkten Ideenaustausch und die vielen gemeinsamen Projekte, die mir eine große Freude bereitet haben. Mein herzlicher Dank gilt auch Marcus Müller für seine freundliche Unterstützung. Ich möchte meinen Kollegen Marcel Häriger, Marius Schmidt, Andreas Gyulai und Francesco Colombo sowie allen Kollegen der Arbeitsgruppen "Elektrodenentwicklung" und "Synthese und keramische Pulvertechnologie" herzlich für ihre Unterstützung danken. Ebenso gilt mein Dank den Kollegen der Forschungsgruppe "Thin Film Technology".

Ein weiterer wichtiger Beitrag kam von den Bachelor- und Masteranden, die eng mit mir zusammengearbeitet haben. Chaima Hamrita, Eike Christian Herbst, Nadine Zimmerer, David Burger und Joshua Atencio Psille, ich möchte euch für eure harte Arbeit, wertvollen Beiträge und Unterstützung während meiner Forschungszeit danken. Die vorliegende Arbeit enthält viele experimentelle Daten, die nur mit dem entsprechenden Material und den richtigen Methoden erzeugt werden konnten. Daher möchte ich mich ganz herzlich bei Marcel Häringer für die Synthese des Natriumvanadiumphosphats, bei Nicole Bohn für die Synthese des Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxids, bei Marcus Müller für exzellente Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und bei Margarete Offermann für die Hg-Porosimetrie-, BET- und Partikelgrößenverteilungsmessungen bedanken.

Vielen Dank Francesco Nobili für die Möglichkeit, an der University of Camerino forschen zu dürfen. Grazie Hamideh e Leo per averti conosciuto.

Zuletzt möchte ich mich insbesondere bei meinen Freunden Bine, Joshy, Maxi, Sabrina und Steffi sowie bei meinen Eltern und meiner Tochter Sophia bedanken.

Kurzfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen dazu bei, das Verständnis des Transportverhaltens in hierarchisch strukturierten Poren von Elektroden mit porösen Aktivmaterialpartikeln zu verbessern. Dies kann zur Entwicklung effizienter und leistungsfähiger Batterien beitragen. Charakteristischen Größen der Elektrode sind die Porosität und die Tortuosität der Porenstruktur als auch der Elektronentransport, der durch die Perkolation der Aktiv- und Inaktivmaterialien und deren elektrischen Leitfähigkeit bestimmt wird.

Zur Erhöhung der Schnellladefähigkeit können strukturierte Aktivmaterialpartikel eingesetzt werden, die eine offene Porosität besitzen und damit die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt deutlich vergrößern. Die Verwendung solcher porösen Partikel erzeugt eine hierarchisch strukturierte Elektrode, bei der die Transportprozesse der Ionen in verschiedene Hierarchieebenen eingeteilt werden können. Das sind die Prozesse innerhalb eines Partikels auf Nano- und Mikrometerskala und auf Elektrodenoberfläche auf der Größenordnung von Dekaden bis Hunderten von Mikrometern.

Das Ziel der Arbeit besteht darin, das Verständnis des Transportverhaltens in hierarchischen Porenstrukturen zu vertiefen. Wenn konventionelle, kompakte Partikel in Elektroden verwendet werden, entstehen primär monomodale Porenstrukturen. Der Durchmesser der Partikel beeinflusst über die intergranuläre Porengröße die ionische Leitfähigkeit in der Pore. Die Parallelschaltung von Poren, wie sie in einer Elektrode auftreten, führt dazu, dass die Porenanzahl als einer der bestimmenden Parameter identifiziert wurde. Wird die Porengröße in einer Elektrode durch Verdichtung verringert, steigt der ionische Widerstand in der Porenstruktur an. Durch eine Nachbearbeitung von kompakten NCM111-Partikeln wurden sphärische, strukturierte und poröse NCM111-Partikeln erzeugt. Die so entstandene Porengrößenverteilung auf Elektrodenoberfläche ist bimodal. Die Verdichtung der Elektrode mit porösen Partikeln führte zu einem steilen Anstieg der Tortuosität. Dies ist auf eine hoch verdichtete intragranuläre Phase zurückzuführen. Im Vergleich zu den NCM111-Partikeln ist die intragranuläre Porengröße bei nanoporösen NVP-Partikeln, die als Kathodenmaterialien für Natrium-Ionen-Batterien entwickelt wurden, um eine Größenordnung geringer. Der extreme Größenunterschied zwischen inter- und intragranulären Poren führt zu einem fragmentierten Transportverhalten, das in einer Erweiterung des gängigen Impedanzmodells abgebildet wurde.

Abstract

The results of this work contribute to improving the understanding of transport behavior in hierarchically structured pores of electrodes with porous active material particles. This can contribute to the development of efficient and powerful batteries. Characteristic sizes of the electrode are the porosity and the tortuosity of the pore structure as well as the electron transport, which is determined by the percolation of the active and inactive materials and their electrical conductivity.

To increase the fast charging capability, structured active material particles can be used, which have an open porosity and thus significantly increase the contact area between active material and electrolyte. The use of such porous particles creates a hierarchically structured electrode, in which the transport processes of the ions can be divided into different hierarchy levels. These are the processes within a particle on a nano- and micrometer scale and at the electrode level on the order of decades to hundreds of micrometers.

The aim of the work is to deepen the understanding of transport behavior in hierarchical pore structures. When conventional, compact particles are used in electrodes, primarily monomodal pore structures are created. The diameter of the particles influences the ionic conductivity in the pore via the intergranular pore size. The parallel connection of pores, as they occur in an electrode, has led to the identification of the number of pores as one of the determining parameters. If the pore size in an electrode is reduced by compaction, the ionic resistance in the pore structure increases. By post-processing compact NCM111 particles, spherical, structured and porous NCM111 particles were produced. The resulting pore size distribution at the electrode level is bimodal. The compaction of the electrode with porous particles led to a steep increase in tortuosity. This is due to a highly compacted intragranular phase. Compared to the NCM111 particles, the intragranular pore size in nanoporous NVP particles, which were developed as cathode materials for sodium-ion batteries, is an order of magnitude smaller. The extreme size difference between inter- and intragranular pores leads to a fragmented transport behavior, which was depicted in an extension of the common impedance model.

Inhalt

Danksagung	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
I Einleitung und Grundlagen	1
1 Einleitung und Motivation	3
2 Grundlagen	5
2.1 Funktionsweise der Batterie	6
2.1.1 Allgemeines	6
2.1.2 Gleichgewichtsspannung	7
2.1.3 Überspannung	8
2.2 Batteriematerialien	10
2.2.1 Lithium-Ionen Batterien	10
2.2.1.1 Kathodenmaterialien	10
2.2.1.2 Anodenmaterial	11
2.2.2 Natrium-Ionen Batterien	13
2.2.2.1 Kathodenmaterial	14
2.2.2.2 Anodenmaterial	15
2.3 Elektrodenherstellung	18
2.4 Elektrodenstruktur	20
2.4.1 Porosität	20
2.4.2 Tortuosität und <i>M</i> -Faktor	21
2.4.3 Beschreibung der Elektrodenstruktur durch Tomographie und Simulation . .	22
2.5 Hierarchisch strukturierte Partikel und Elektroden	24
2.5.1 Strukturierte Partikel für LIB	26
2.5.2 Auswirkungen auf die Elektrodenherstellung für LIB	29
2.5.3 Strukturierte Partikel für SIB	30
2.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	31
2.6.1 Grundlagen	31

2.6.1.1	Mathematische Beschreibung der Impedanz	31
2.6.1.2	Graphische Darstellung	34
2.6.1.3	Ersatzschaltbilder	36
2.6.2	Transmission-Line Model (TLM)	37
2.6.2.1	Grundlagen	37
2.6.2.2	Grenzwertbetrachtung	41
2.6.2.3	Diskussion der Simulationsergebnisse der Porenimpedanz	42
2.6.2.4	Experimentelle Untersuchungen	43
2.6.2.5	Porenfeld	49
2.6.3	Anwendung bei der Zellcharakterisierung	50
2.6.3.1	Gesamtimpedanz der Zelle	50
2.6.3.2	Untersuchung der Elektrodenstruktur mit EIS	53
II	Experiment	55
3	Material und Elektrodenherstellung	57
3.1	Aktivmaterialien	57
3.1.1	Hard Carbon (HC)	57
3.1.2	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM111)	58
3.1.3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM622)	58
3.1.4	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP)	58
3.2	Elektrodenherstellung	59
3.2.1	Schlickerherstellung	59
3.2.1.1	Hard Carbon-Schlicker	59
3.2.1.2	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Schlicker	60
3.2.1.3	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Schlicker	60
3.2.2	Beschichtung	61
3.2.2.1	Diskontinuierliche Beschichtung / Batchbeschichtung	61
3.2.2.2	Kontinuierliche Beschichtung / Rolle-zu-Rolle	62
3.2.3	Kalandrierung	62
3.2.4	Trockenherstellung der Elektrode	63
3.2.4.1	Pulvermischung	63
3.2.4.2	Trocken Elektrodenherstellung	64
4	Charakterisierung	65
4.1	Pulvercharakterisierung	65
4.2	Schichtcharakterisierung	65
4.2.1	Porosität	65
4.2.1.1	Geometrische Porosität	65
4.2.1.2	Hg-Porosimetrie	66

4.2.2	Durchgangswiderstandsmessung	68
4.3	Elektrochemische Charakterisierung	69
4.4	Impedanzspektroskopie	69
4.4.1	Messung	69
4.4.1.1	Elektrolytherstellung	69
4.4.1.2	Zellherstellung	69
4.4.1.3	Geräte und Parameter	70
4.4.2	Methodik	71
4.4.2.1	Verwendete Modelle	71
4.4.2.2	Datenverarbeitung	72
4.4.3	Simulationen von Impedanzspektren	75
5	Methodenbewertung	77
5.1	Zeitliche Stabilität	78
5.2	Konzentrationsabhängigkeit	79
5.3	Temperaturabhängigkeit	81
5.4	Zusammenfassung und Diskussion	84
III	Ergebnisse	87
6	Einleitung	89
7	Partikelcharakterisierung	91
7.1	Hard Carbon (HC)	91
7.2	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM111)	93
7.3	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP)	94
8	Porenstruktur von Elektroden	97
8.1	Monomodale Porengrößenverteilung - Hard Carbon	97
8.2	Monomodale Porengrößenverteilung - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	99
8.3	Bimodale Porengrößenverteilung - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	101
8.4	Bimodale Porengrößenverteilung - $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	103
9	Impedanzbasierte Untersuchung der Porenstruktur	109
9.1	Monomodale Porengrößenverteilung	109
9.1.1	Impedanzmessung	109
9.1.1.1	Porengrößenvariation über Partikelgröße	109
9.1.1.2	Porengrößenvariation durch Verdichtung	113
9.1.2	Simulation von Impedanzspektren	114
9.1.2.1	Porengrößenvariation über Partikelgröße	114
9.1.2.2	Porengrößenvariation durch Verdichtung	118

9.2	Bimodale Porengrößenverteilung	123
9.2.1	Hoher intragranularer Porenradius - NCM111	123
9.2.2	Kleiner intragranularer Porenradius -NVP	125
9.2.2.1	Verdichtungsverhalten	125
9.2.2.2	Partikelgrößenvariation	126
9.3	Einfluss der CBD auf die Transporteigenschaften	128
9.3.1	Elektrodendicke als Länge im elektrischen Leiter	128
9.3.2	Tortuosität	129
9.3.3	Porenstrukturbetrachtung	132
10	Weiterentwicklung des TLM unter Berücksichtigung der hierarchischen Strukturierung der Elektrode	135
10.1	Motivation	135
10.2	Mathematische Weiterentwicklung/Herleitung des erweiterten TLM	138
10.3	Parametervariation	142
10.3.1	Variation: Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche n_{mi}	143
10.3.2	Variation: Porenradius der Makropore $r_{Pore,ma}$	144
10.3.3	Variation: Porenlänge einer Mikropore L_{mi}	148
10.3.4	Variation: Ionischer Widerstand in der Makropore $R_{ion,ma}$	149
10.3.5	Variation: Ionischer Widerstand in der Mikropore $R_{ion,mi}$	152
11	Impedanzbasierte Untersuchung des Kontaktwiderstands	155
11.1	Kontaktwiderstand in NCM111-Elektroden	155
11.2	Kontaktwiderstand von NVP-Elektroden	159
11.2.1	1. Formulierung	159
11.2.2	2. Formulierung	160
11.2.3	3. Formulierung	161
12	Anwendungsbeispiel an NVP-Kathoden für SIB	165
12.1	Synchrotron Messung und statistische Analyse	165
12.2	Tortuosität Diskussion	168
12.3	Elektrochemische Messungen	170
13	Zusammenfassung	173
13.1	Mono- und Bimodale Porengrößenverteilung	173
13.2	Schlussfolgerungen des erweiterten TLM	174
13.3	Kontaktwiderstand	175
IV	Fazit und Ausblick	177
14	Fazit und Ausblick	179

V	Anhang	I
	Technischer Anhang	III
A	Synthese von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP)	III
B	Porositäten	IV
B.1	Porositätsvergleich von geometrisch bestimmter und von Hg-Porosimetrie gemessen bei Elektroden mit HC	IV
B.2	Porositätsvergleich von geometrisch bestimmter und von Hg-Porosimetrie gemessen bei Elektroden mit NVP	V
B.3	Porositäten von NVP-Elektroden mit unterschiedlicher Aktivmaterial- Partikelgröße	VI
B.4	Porengrößenverteilung von NVP-Pulvern mit unterschiedlicher Partikelgröße	VI
C	Zellgehäuse	VII
D	MatLab Skripte	XI
D.1	Skript für Abbildung 2.22 mit Gleichungen 2.48 2.43 und 2.44	XI
D.2	Skript für Abbildungen 2.23 2.24 und 2.25 mit Gleichung 2.53	XII
D.3	Skript für Abbildungen 9.5 und 9.7 mit Gleichung 2.61	XIV
D.4	Skript für Erweitertes TLM in Kapitel 10 basierend auf den dort hergeleiteten Gleichungen	XVIII
	Verzeichnisse	XXI
A	Abkürzungen	XXI
B	Symbole	XXII
C	Abbildungsverzeichnis	XXV
D	Tabellenverzeichnis	XXIX
E	Literatur	XXXI
	Publikationen	XLIX
A	Publikationen	XLIX
B	Konferenzbeiträge	L
C	Betreute Abschlussarbeiten	LI

Teil I.

Einleitung und Grundlagen

1 Einleitung und Motivation

Im Jahr 2022 wurde in der Europäischen Union so viel elektrische Energie aus erneuerbaren Energien (EE) erzeugt wie noch nie.[1, 2] Ein weiterer Rekord wurde am 16.07.2022 um 13:00 Uhr aufgestellt. Hier wurden 103 % der benötigten Leistung in Deutschland alleine von den EE bereitgestellt.[3, 2] In der vorherigen Nacht am 15.07.2022 um 22:00 Uhr sank dieser Anteil auf 28 % und einige Nächte (18.07.2022 um 21:45) zuvor sogar auf 15 %.[2] Trotz der Rekorde zeigt insbesondere der Tag-Nacht Vergleich die hohe Volatilität der EE. Um Energie vom Tag für die Nacht zu speichern sind Batterien und Elektrolyseure die wichtigste Technologie. Batterien eignen sich insbesondere für Kurzzeitspeicher.[4] Aufgrund der hohen Lebensdauer und Effizienz sind Lithium-Ionen Batterien (LIB) derzeit eine der wichtigsten Batterietypen.[5] Gekoppelt mit der hohen Energiedichte, dem geringen Gewicht und dem geringem Wartungsaufwand, sind sie für Elektrofahrzeuge ideal.[6] Zur Stabilität des Stromnetzes könnten stationäre Batteriespeicher und Elektrofahrzeuge dienen.[7, 5] Mit letzterem können zwei Bedürfnisse mit einer Batterie bedient werden, das der Mobilität und das der Netzstabilität. Der Energiewirkungsgrad für Batterien liegt bei 70 % und der Gesamtwirkungsgrad am Beispiel eines elektrischen Fahrzeugs beträgt 75 %¹. [5] Bezogen auf die CO₂-Emission lassen sich beim Elektroauto bereits 89 % gegenüber einem Auto mit Verbrennungsmotor einsparen². [8] LIB sind derzeit teuer und beinhalten zum Teil kritische und toxische Rohstoffe wie Nickel und Kobalt.[9] Eine Alternative zu LIB insbesondere bei großskaligen Energiespeichern könnten Natrium-Ionen Batterien (engl.: *sodium-ion battery* (SIB)) sein. Wenn in der Anforderung die Kosteneffizienz der Energiedichte überwiegt, können sich in Zukunft SIB eignen.[10]

Bei Elektrofahrzeugen sowie bei stationären Energiespeichern ist die Schnelllade und -entladefähigkeit von entscheidender Bedeutung. Die Schnellladefähigkeit ist auf Zell- und Elektrodenenebene durch den geschwindigkeitskontrollierenden Prozess der Festkörperdiffusion von Ionen³ im Aktivmaterial bestimmt. [11, 12] Zur Optimierung der Schnellladefähigkeit können poröse Aktivmaterialpartikel eingesetzt werden. Diese porösen Partikel bestehen aus kleinen Primärpartikeln und einer inneren Porenstruktur. Der geringe Partikeldurchmesser der Primärpartikel reduziert die Diffusionslänge innerhalb des Aktivmaterials, was die Diffusionszeit verkürzt [12] und die Schnellladefähigkeit verbessert. Zusätzlich besitzen die porösen Partikel eine höhere spezifische Oberfläche, was die Kontaktfläche von Aktivmaterial und Elektrolyt erhöht. Dies könnte die Polarisierung poröser Partikel verringern, das einen positiven Einfluss

¹Zum Vergleich der Wirkungsgrad eines Verbrennungsmotors für Kraftfahrzeuge liegt bei 5 bis 10 %.[5]

²Betrachtet wurde in dieser Studie aktuelle PKW auf dem Markt und die gesamte Lebensspanne des Fahrzeugs.[8]

³Li⁺ oder Na⁺ in LIB bzw. SIB

auf die Lade- und Entladefähigkeit bei niedrigen und hohen Stromstärken zeigt.[12, 13] Mit dem Einsatz poröser Partikel kann dieselbe Zellchemie verwendet werden, wobei lediglich die Partikelmorphologie verändert ist. Die Verwendung solcher porösen Partikel erzeugt eine hierarchisch strukturierte Elektrode, bei der die Transportprozesse der Ionen in verschiedene Hierarchieebenen eingeteilt werden können. Das sind die Prozesse innerhalb eines Partikels auf Nano- und Mikrometerskala und auf Elektrodenoberfläche auf der Größenordnung von Dekaden bis Hunderten von Mikrometern.

Das Ziel der Arbeit ist es, das Transportverhalten in hierarchischen Porenstrukturen von Elektroden mit porösen Aktivmaterialpartikeln besser zu verstehen. Im Wesentlichen wurden zwei Herangehensweisen zur Untersuchung der Transporteigenschaften angewandt. Elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde an Elektroden in symmetrischer Anordnung und unter blockierenden Bedingungen durchgeführt. Die Parameter der Ersatzschaltbilder wurden an die gemessenen Spektren angepasst und analysiert. Die zweite Herangehensweise bestand darin basierend auf theoretischen Gleichungen, Impedanzspektren zu simulieren. Dazu lieferte insbesondere die Hg-Porosimetrie der Elektrode wichtige Inputparameter, wie Porenradius und Porosität. Die Simulationen der Impedanzspektren basieren auf diesen charakteristischen Größen der Elektrode und nicht auf deren Impedanzmessungen. Das wichtigste Modell, das zur Beschreibung der Porenimpedanz verwendet wurde, ist das Transmission-Line Model, welches in dieser Arbeit erweitert wurde.

In Elektroden mit kompakten Partikeln entstehen monomodale Porenstrukturen. Der Durchmesser der Partikel beeinflusst die intergranuläre Porengröße in der Elektrode. Hard Carbon in verschiedenen Partikelgrößen wird zur Untersuchung der Transporteigenschaften verwendet. Hierbei beeinflusst die Partikelgröße die Porengröße, welche zusammen mit der Porenanzahl als Parameter mit dem größten Einfluss identifiziert wurden. Die Elektroden mit NCM111-Partikel als Aktivmaterial besitzen ebenfalls eine monomodale Porengrößenverteilung. Die Porengröße wird durch Verdichtung der Elektrode verringert, wodurch der ionische Widerstand in der Porenstruktur ansteigt. Diese kompakten NCM111-Partikel werden außerdem dazu genutzt durch eine Nachbearbeitung sphärische, strukturierte und poröse NCM111-Partikel zu erzeugen. Elektroden mit solchen porösen Partikeln zeigen eine bimodale Porengrößenverteilung. Mit dem NCM111-Material ist es möglich, einen direkten Vergleich von kompakten Partikeln, die zu einer monomodalen Porengrößenverteilung führen, mit porösen Partikeln, die zu einer bimodalen Porengrößenverteilung führen, durchzuführen. Hierbei ist der Fokus auf dem Transportverhalten bei Verdichtung beider Porenstrukturen. Die Porenstruktur solcher Elektroden mit porösen NCM111-Partikeln können als stärker verzweigter Porenstruktur angesehen werden als bei vergleichbaren Elektroden mit kompakten Partikeln. Grund dafür ist die intragranuläre Porengröße der NCM111-Partikel. Neuartige, sphärische und nanoporöse NVP-Partikel, die als Kathodenmaterialien für Natrium-Ionen-Batterien entwickelt wurden, besitzen um eine Größenordnung kleinere Porengröße als bei den untersuchten porösen NCM111-Partikeln. Der Porendurchmesser der NVP-Partikel liegt im Bereich von 20 nm und führt zu einem fragmentierten Transportverhalten.

2 Grundlagen

Bei der Auswahl konkreter Anwendungsgebiete für eine spezifische Batterie werden die technischen Anforderungen mit den Batterieeigenschaften verglichen. Eine Batterie besitzt spezifische Eigenschaften wie z.B. Kapazität (gewichts- und volumenbezogen), elektrische Spannung (durchschnittliche Spannung, Spannungsfenster), elektrische Energie und Schnellladefähigkeit. Die spezifische praktische Kapazität $Q_{\text{pr.}}$ ist die Ladungsmenge, die in einer Zelle gespeichert werden kann. Sie wird über das Integral von Stromstärke I über der Zeit t gebildet und durch die Masse des Aktivmaterials m geteilt. Bei konstantem Strom gilt

$$Q_{\text{pr.}} = \frac{It}{m}. \quad (2.1)$$

Die spezifische Energie E einer Zelle berechnet sich durch die Integration der Spannungs-Kapazitäts-Kurve. Vereinfacht berechnet sich die spezifische Energie durch die Multiplikation der durchschnittlichen Spannung \bar{U} mit der spezifischen Kapazität Q

$$E = \bar{U}Q. \quad (2.2)$$

In dieser Arbeit ist die Schnellladefähigkeit eine entscheidende Eigenschaft, die untersucht wird. Die gängige Größe zur Quantifizierung der Schnellladefähigkeit ist die C-Raten-Verfügbarkeit. Die C-Rate gibt den Kehrwert der Lade-/Entladezeit an. Je höher die C-Rate, desto kürzer die Lade- bzw. Entladezeit

$$\text{C - Rate} = \frac{I}{Q_{\text{pr.}}} \cdot 1 \text{ h}. \quad (2.3)$$

Bei einer C-Rate von 1 benötigt das vollständige Laden oder das Entladen eine Stunde. Um ein Verständnis dafür zu bekommen welche physikalischen und technischen Größen diese Schnellladefähigkeit beeinflussen, wird in den nächsten Kapiteln auf die Funktionsweise der Batterie und auf deren Herstellung detailliert eingegangen. Hierbei zeigt sich, dass maßgeblich die Überspannung die Schnellladefähigkeit beeinflusst. Als Überspannung wird die erhöhte elektrische Spannung bezeichnet, die für eine elektrochemische Reaktion im Vergleich zur Gleichgewichtsspannung bereit gestellt werden muss. Die Transportfähigkeit der Ladungsträger in dem Porennetzwerk der Elektrode haben einen bedeutenden Beitrag zur Überspannung. Die Verwendung von hierarchisch strukturierten Aktivmaterialpartikeln kann das Überpotential absenken und führt somit zu verbesserter Schnellladefähigkeit. Bislang unklar ist, wie

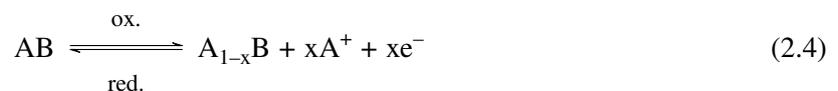
diese strukturierten Partikel, die eine offene Porosität zeigen, zur gesamten Porenstruktur der Elektrode beitragen und wie sie die Transporteigenschaften beeinflussen. Eine geeignete Methode um Beiträge zum Überpotential zu untersuchen, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie. Insbesondere das Transmission-Line Model, das eine analytische Lösung der Porenimpedanz liefert, wird verwendet, um das Transportverhalten innerhalb der Porenstruktur der Elektrode zu untersuchen.

2.1 Funktionsweise der Batterie

2.1.1 Allgemeines

Batterien sind elektrochemische Speicher, die elektrische Energie in chemische Energie umwandeln und speichern können. Eine Batterie besitzt zwei Elektroden in denen die chemische Energie gespeichert werden kann. In den elektrisch neutralen Elektroden werden Ionen ein und ausgelagert. Die Batterie ist mit Elektrolyt gefüllt, der aus dissoziiertem Salz und organischen Lösungsmitteln besteht. Für das Beispiel der Lithium- und Natrium-Ionen Batterie enthält der Elektrolyt Lithium- oder Natrium-Ionen. Beim Entladen rekombinieren Ionen aus dem Elektrolyt mit Elektronen aus dem äußeren Stromkreis an der positiven Elektrode zu neutralen Atomen, die im Kristallgitter interkaliert werden. Gleichzeitig verlassen Ionen an der negativen Elektrode das Kristallgitter.[14, 6] Die positive Elektrode wird Kathode genannt. An ihr werden beim Laden der Zelle Ionen ausgelagert (Oxidation) und beim Entladen Ionen eingelagert (Reduktion). An der negativen Elektrode finden die Reaktionen entgegengesetzt statt. Sie wird Anode genannt. Im Folgenden sind die chemischen Reaktionen in allgemeiner Form an den beiden Elektroden Kathode (Gleichung 2.4) und Anode (Gleichung 2.5) sowie die Reaktion der gesamten Zelle (Gleichung 2.6) gezeigt:

Kathode:



Anode:



Gesamtreaktion:



A ist je nach Zellchemie Lithium oder Natrium, B ist das Kathodenmaterial, C das Anodenmaterial und x ist die Anzahl an ausgetauschter Ladungen. Wird ein Verbraucher an eine geladene Zelle angeschlossen, verläuft die Reaktion spontan und in der Gleichung 2.6 nach links ab. Dabei fließen Elektronen über den äußeren Stromkreis und den Verbraucher, an den Energie abgegeben wird.[6] In Abbildung 2.1 ist eine elektrochemische Zelle schematisch dargestellt. Die Kathode befindet sich links, die Anode rechts und der Separator in der Mitte der Abbildung. Alle drei Komponenten sind mit Elektrolyt getränkt. Der Elektrolyt ist ein Ionenleiter und wirkt isolierend gegenüber der Leitung von Elektronen. Die Elektronen fließen daher über den äußeren Stromkreis. Zur Berechnung der spezifischen theoretischen Kapazität Q_{th} eines Aktivmaterials wird die molare Masse M und die Anzahl der transferierten Ladungen pro Ion z benötigt und F ist die Faraday-Konstante

$$Q_{th} = \frac{zF}{M}. \quad (2.7)$$

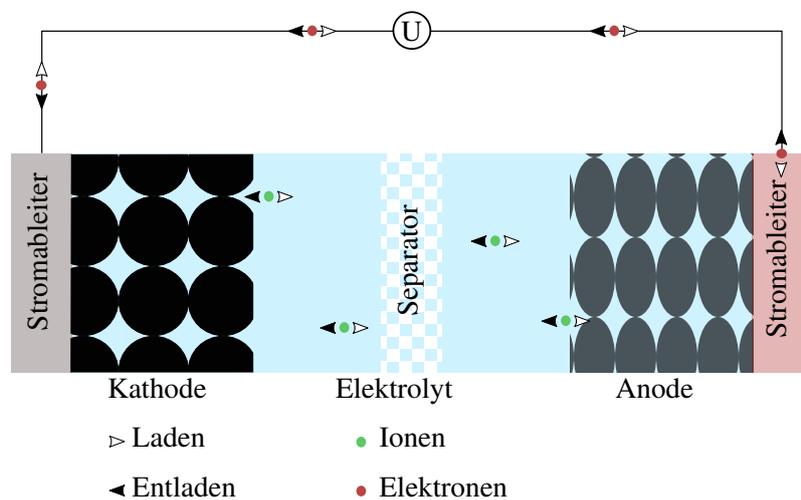


Abbildung 2.1.: Schematische Abbildung einer elektrochemischen Zelle. Mit Stromableitern, auf denen die Elektroden (Kathode, Anode) aufgebracht sind, welche getränkt von Elektrolyt sind. Dazwischen befindet sich der Separator, der die Elektroden trennt.

2.1.2 Gleichgewichtsspannung

Die Triebkraft für die spontan ablaufende elektrochemische Reaktion ist die Differenz der chemischen Potentiale μ der Transportionen in der Kathode und Anode

$$U_0 = -\frac{\mu_{Kathode} - \mu_{Anode}}{zF}, \quad (2.8)$$

mit der Anzahl der transferierten Ladungen pro Ion z (für Lithium und Natrium ist $z = 1$).[14, 15, 16]

2.1.3 Überspannung

Durch die Auftragung der Zellspannung während des Ladens und Entladens (= Zyklierens) über der Kapazität können bestimmte Charakteristika wie z.B. die Überspannung der Zelle graphisch dargestellt werden. In Abbildung 2.2 ist für den Ladeprozess ein solches Diagramm gezeigt. Bei $I \approx 0$ kann diese Kurve mit der Gleichung 2.8 beschreiben werden. Sie entspricht somit der Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Ladungszustandes.

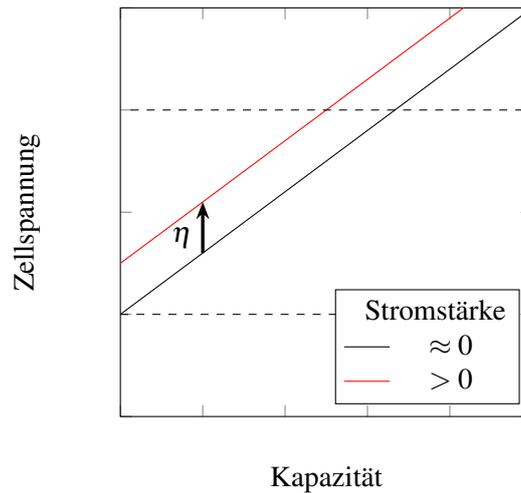


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Überspannung. Zellspannung über Kapazität bei verschiedenen Stromstärken. Ist $I > 0$ kommt es zu einer Überspannung η und die resultierende Spannung ist erhöht.

Der Spannungsverlauf der Kurve mit $I > 0$ ist beim Laden zu höheren Spannungen verschoben. Das bedeutet, dass mehr Energie in Form von elektrischer Spannung aufgebracht werden muss, um den gleichen Ladungszustand zu erreichen. Abbildung 2.2 zeigt ebenfalls, dass eine geringere Kapazität bei höherer Stromstärke und gleicher oberen Abschaltspannung (obere gestrichelte Gerade) erreicht wird im Vergleich zu einer Stromstärke nahe Null.

Die Zellspannung U_{Zelle} ist die Summe aus der Gleichgewichtsspannung U_0 und der Überspannung η

$$U_{\text{Zelle}} = U_0 + \eta. \quad (2.9)$$

Wird eine Spannung allgemein über das Ohmsche Gesetz berechnet, ist sie proportional zum Widerstand R und der Stromstärke I . Dies gilt ebenso für die Überspannung η

$$U = RI = \eta. \quad (2.10)$$

Die Überspannung wird neben der Stromstärke vom inneren Widerstand der Zelle R beeinflusst. Der innere Widerstand setzt sich aus einer Vielzahl von Vorgängen innerhalb der Zelle zusammen. Kommt es

zu erhöhtem Stromfluss, wird eine größere Anzahl an Ionen durch den Elektrolyten zur Aktivmaterialoberfläche transportiert. Da das Aktivmaterial nur eine begrenzte ionische Leitfähigkeit besitzt, können nicht alle Ionen eingelagert werden. Die zuerst eintreffenden Ionen müssen in das Material diffundieren, um Plätze an der Grenzfläche freizugeben. Aus diesem Grund kommt es zu einer Anlagerung von Ionen an die Oberfläche, die dadurch polarisiert wird. An der Grenzfläche wird eine Doppelschicht aus Ionen im Elektrolyten und Elektronen im Aktivmaterial gebildet. Das Aktivmaterial wird dadurch stärker negativ geladen. Das hat zur Folge, dass sich das Potential dieser Elektrode reduziert. Es handelt sich hierbei um ein gegenseitig beeinflussendes Zusammenspiel von Materialeigenschaften (elektrische/ionische Leitfähigkeit), Grenzflächeneigenschaften (Ladungsübertritt in das oder aus dem Aktivmaterial, Doppelschicht) und geometrischen Eigenschaften (Elektrodendicke, Partikeldurchmesser, Porosität). Es ist deshalb nicht möglich eine analytische Gleichung aufzustellen, die das Zellverhalten ausreichend genau beschreibt. Ein dynamisches Zellmodell basiert auf den Arbeiten von Newman[17, 18], Doyle[19] und Fuller[20]. Dieses Modell untersucht, wie sich die elektrochemischen Potentiale, Ströme und Konzentrationen der Teilchen in der Zelle im Laufe der Zeit ändern und beeinflussen.

Um den Transport von Ionen zwischen dem Elektrolyten und dem Aktivmaterialpartikel zu verknüpfen, wird die Butler-Volmer Gleichung verwendet.[21, 22, 23] Der Ionenfluss j vom Elektrolyt in oder aus dem Aktivmaterial ist abhängig von der Überspannung η_{BV} im Zusammenhang der Butler-Volmer Gleichung, der Salzkonzentration im Elektrolyten c_E und der Konzentration der Austauschionen an der Oberfläche des Aktivmaterials c_{AM}

$$j = j_0(\eta_{BV}, c_E, c_{AM}). \quad (2.11)$$

Die Überspannung kann in diesem Zusammenhang angegeben werden als

$$\eta_{BV} = \varphi_{AM} - \varphi_E - U_0, \quad (2.12)$$

mit den Potentialen im Aktivmaterial φ_{AM} und im Elektrolyten φ_E und der Gleichgewichtsspannung U_0 . Das Überpotential, welches in der Butler-Volmer Gleichung berücksichtigt werden kann, beruht auf den Potentialen im Aktivmaterial und dem Elektrolyten und zielt auf den Prozess der De- und Interkalation von Ionen ab. Damit werden allerdings nicht alle Verlustprozesse in einer Zelle beschrieben, die zu einer verminderten Schnellladefähigkeit führen können.

Verluste können auch in der Porenstruktur der Elektrode entstehen. Um die zu untersuchen können aus tomografische Daten 3D Elektrodenstrukturen virtuell rekonstruiert werden. Den Voxels werden, je nachdem ob es sich um das Aktivmaterial, Elektrolyt oder Grenzfläche handelt, die jeweiligen Eigenschaften und Gleichungen zuzuordnen. Eine Alternative hierzu ist die Simulation einer Raumdimension in Dickenrichtung der Elektrode/Zelle und die Verwendung effektiver Transportparameter im Sinne der Porous Electrode Theory.[24] Der Ladungstransport in der Porenstruktur der Elektrode führt zusätzlich zu Überpotential, welches die C-Raten-Verfügbarkeit beeinträchtigt. Darauf wird im Kapitel 2.4 detailliert eingegangen.

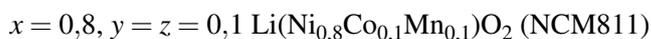
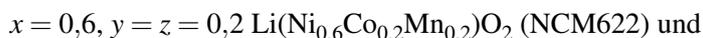
2.2 Batteriematerialien

2.2.1 Lithium-Ionen Batterien

John Goodenough entdeckte im Jahre 1973 das Kathodenmaterial LiCoO_2 mit einem elektrischen Potential von 3,9 V gegen Li^+/Li , das er 1979 patentieren ließ. Besenhard und Eichinger entwickelten 1976 eine aus Graphit bestehende Anode. Lithiumionen konnten darin reversibel ein- und ausgelagert werden, allerdings gab es zu der Zeit noch keinen geeigneten Elektrolyten. Die erste kommerzielle Lithium-Ionen Batterie mit dem Kathodenmaterial LiCoO_2 und Graphit als dem Anodenmaterial wurde von SONY nach mehrjähriger Entwicklung im Jahr 1991 zur Markteinführung gebracht. Diese Zellen enthielten das Leitsalz LiPF_6 , welches in dem organischen Lösungsmittelgemisch Propylencarbonat und Diethylcarbonat gelöst wurde.[25, 26] Auf der Kathodenseite hat seit dem $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ das LiCoO_2 wegen des geringeren Anteils von Kobalt ersetzt. Damit wurden Batterien mit Kathodenmaterialien bis zu einem Nickelanteil von 0,6 erfolgreich in den Markt eingeführt.[27] Aktuell sind Lithium-Ionen Batterien wegen ihrer geringen Größe und hohen Energiedichte die erfolgreichsten wiederaufladbaren Batterien auf dem Markt.[14, 28]

2.2.1.1 Kathodenmaterialien

Schichtoxide sind die größte Gruppe der Kathodenmaterialien für kommerzielle LIB. Diese Kristallstruktur zeichnet sich durch abwechselnde Li-Ebenen und Übergangsmetallebenen aus. Daraus resultiert ein schichtartiger Aufbau mit einer α - NaFeO_2 Steinsalzstruktur und der Raumgruppe $R\bar{3}m$. [14] In diese Materialklasse fallen die beiden wichtigen Vertreter $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (NCM) und $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA). Beim NCM sind wichtige Zusammensetzungen:



In Abbildung 2.3 ist der Aufbau der NCM111 Struktur dargestellt und die Lithium- und Übergangsmetallebenen markiert. Das Mangan ist in dieser Struktur in dem Zustand Mn^{4+} und sorgt für die Stabilität des Kristallgitters. Das Kobalt befindet sich im Oxidationszustand Co^{3+} , das bei hohen Spannungen zu Co^{4+} oxidiert. Kobalt verbessert die elektrischen Leitfähigkeit und damit die Zellperformance. Im lithiierten Zustand hat Nickel eine Oxidationszahl von 2+. Wird Lithium aus der Struktur ausgebaut ist zunächst das Nickel-Redoxpaar $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ und bei weiterer Auslagerung $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ elektrochemisch aktiv.[14, 29] Eine Erhöhung des Nickelanteils im $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ steigert die Kapazität.[27]

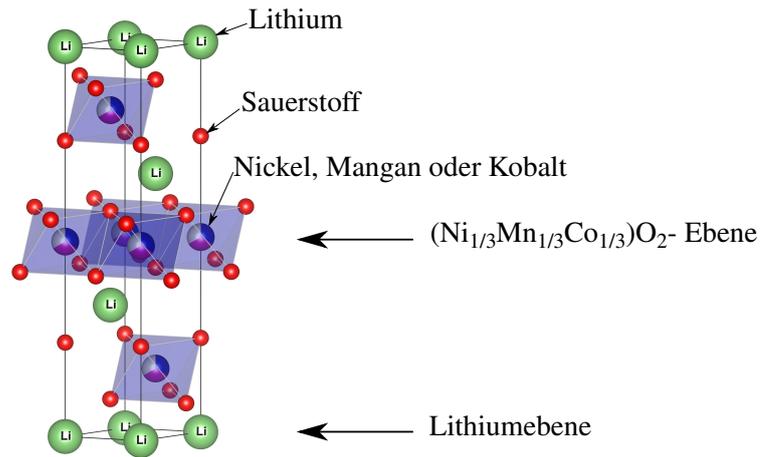


Abbildung 2.3.: Kristallstruktur von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ zeigt einen schichtartigen Aufbau von Übergangsmetall-Ebenen und Lithium-Ebenen.[30]

2.2.1.2 Anodenmaterial

Für Lithium-Ionen Batterien ist aktuell Graphit das wichtigste Aktivmaterial auf der Anodenseite. China ist 2022 Hauptexporteur für natürlichen Graphit.[31] Der natürliche Graphit ist etwas günstiger [32] und besitzt eine geordnetere Struktur mit Graphenabständen nahe am theoretischen Wert im Vergleich zu synthetischem Graphit.

Graphit ist aus parallelen Graphenschichten aufgebaut. Abbildung 2.4 zeigt drei parallel angeordnete Graphenschichten, die eine Stapelfolge von ABAB zeigen. Der Abstand der Graphenschichten beträgt 0,3354 nm.[33]

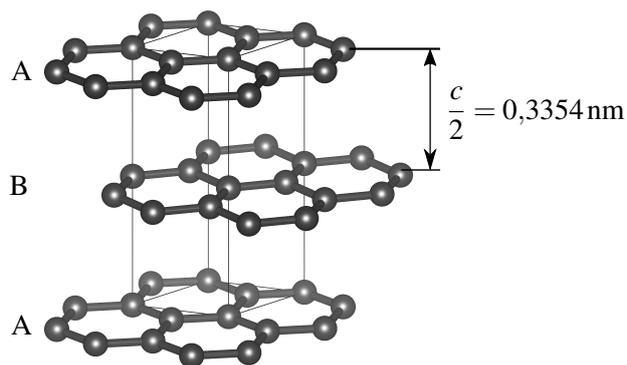


Abbildung 2.4.: Kristallstruktur von Graphit die aus versetzten Graphenschichten aufgebaut ist und eine Stapelfolge von ABAB hat. Gitterparameter entnommen aus [33].[30]

Li-Ionen diffundieren zwischen die Graphenschichten bei der Interkalation. Abbildung 2.5 zeigt, dass die zuvor versetzten Graphenschichten nun übereinander liegen und eine AA Stapelfolge bilden. Der

Abstand der Graphenschichten ist durch die Interkalation des Lithium auf 0,37 nm erhöht.[33] Von oben betrachtet liegt ein Lithium Atom in der Mitte eines C₆-Ringes.

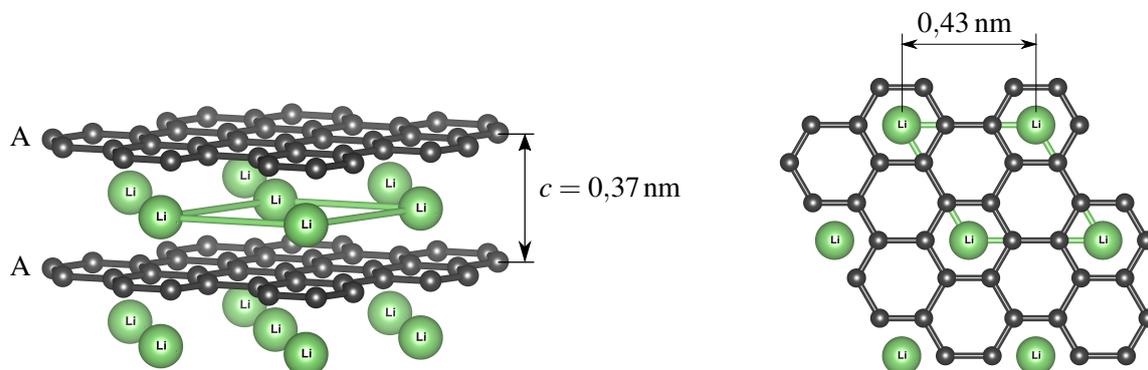


Abbildung 2.5.: Kristallstruktur von in Graphit eingelagertem Lithium (LiC₆). Gitterparameter entnommen aus [33].[30]

Die Einlagerung von Lithium in Graphit findet stufenweise statt. Erst in der letzten Stufe befindet sich eine Schicht Lithium zwischen allen Graphenschichten. Vollständig lithiiert bildet Graphit die Stöchiometrie LiC₆. Die stufenweise Einlagerung führt zu Spannungsplateaus im Potentialprofil während der Lithiierung. Abbildung 2.6 zeigt die Zweiphasengebiete zwischen Einlagerungsstufen als Spannungsplateaus bei den jeweiligen Stöchiometrien von Li_xC₆. [15] Die spezifische Kapazität von LiC₆ beträgt 372 mAhg⁻¹. [29, 15]

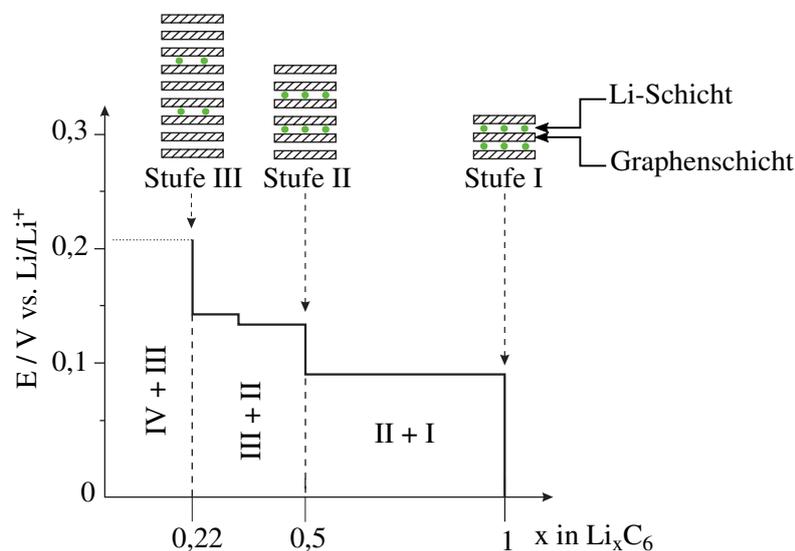


Abbildung 2.6.: Spannungsprofil bei der Interkalation von Lithium in Graphit, nach [33].[30]

Lithium ist als Metall aufgrund seiner niedrigen Elektronegativität thermodynamisch in einem instabilen Zustand. Das gilt ebenso für Li-reiche Legierungen wie Li_xC₆. Die Instabilität führt zu einer irreversiblen

Reaktion von Li_xC_6 und dem Elektrolyten. An der Grenzschicht von Anode und Elektrolyt währen der ersten Lade-Entladezyklen bildet sich in den meisten Fällen die Solid Electrolyte Interface (SEI). Die Zusammensetzung des Elektrolyten (Lösungsmittel und Leitsalze) beeinflussen die Zusammensetzung und Eigenschaften der SEI.[34, 35] Dieser Prozess wird Formierung genannt. Die SEI schützt das Li_xC_6 vor weiteren Reaktionen mit dem Elektrolyten.[33, 36] Die Kapazität der Zelle sinkt während dieses irreversiblen Prozesses.

Zur Kapazitätssteigerung wird derzeit versucht, Graphit/Silizium-Kompositanoden herzustellen. Vollständig lithiiert formt Silizium $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ mit einer spezifischen Kapazität von 3579 mA h g^{-1} . Der große Nachteil ist die während der Lithiierung auftretende Volumenexpansion von 300 %. Damit verbunden ist eine Pulverisierung der Partikel, instabile Elektroden und Kontaktverlust zu Leitadditiven.[37]

2.2.2 Natrium-Ionen Batterien

Die teuren, toxischen und kritischen Rohstoffe in LIB wie Lithium, Nickel und Kobalt [9] gilt es zu ersetzen. Eine Alternative insbesondere bei großskaligen Energiespeichern bietet die Natrium-Ionen Batterien, engl.: *sodium-ion battery* (SIB).[10] Natrium ist mit 2,75 % unter den sechs häufigsten Elementen in der Erdkruste. Das Rohmaterial Na_2CO_3 ist um ca. das 25-fache günstiger als das analoge Li_2CO_3 . Die Nachteile von Natrium gegenüber dem Lithium sind ein höheres Gewicht, geringeres elektrochemisches Standardpotential E^0 und ein größerer Ionendurchmesser (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1.: Eigenschaften von Lithium und Natrium.

Eigenschaften	Lithium	Natrium	Ref.
Vorkommen in der Erdkruste / ppm	20	23 600	[38]
Atommasse / u	6,94	23	[39, 38]
Ionendurchmesser / A	0,76	1,02	[40, 38]
E^0 (vs. SHE) ¹⁾ / V	-3,045	-2,7109	[10, 38]
spez. Kapazität / mA h g^{-1}	3861	1166	[38]
Preis ²⁾ / kg^{-1}	35,3	0,4	[9]

¹⁾ für die Redoxpaare Li/Li^+ und Na/Na^+

²⁾ für Lithium- und Natriumkarbonat

Ein weiterer Unterschied von LIB und SIB auf der Zellebene ist, dass Lithium mit Aluminium auf der Anodenseite eine Legierung bildet. Deshalb wird bei LIB als Stromableiter Kupfer verwendet. Natrium geht keine Reaktion mit dem Aluminium ein. Deshalb eignet sich Aluminium als Stromableiter für beide Elektroden. Das schwere und teure Kupfer kann so in SIB ersetzt werden.[10] Dies senkt den Preis und

das Gewicht von SIB gegenüber den LIB. Für SIB gibt es aktuell noch kein Standardkathodenmaterial. In den vergangenen Jahren wurden die Materialgruppen Metalloxide, Polyanionische Verbindungen, Hexacyanoferrat und organische Verbindungen untersucht.[10]. Insbesondere Preußisch Blau Analoge-Verbindungen PBA sind vielversprechend als Kathodenmaterial wegen der hohen Betriebsspannung, reversibler Kapazität und niedrigen Kosten.[10, 9] Eine ausführliche Liste aktueller und aussichtsreicher SIB Kathodenmaterialien mit Diskussion über Kapazität, Energiedichte, Kosten, Kritikalität und Kohlenstofffußabdruck findet sich bei Baumann et al. [9].

2.2.2.1 Kathodenmaterial

Zwei exemplarische Vertreter aus der Materialklasse der Schichtoxide, die kein Kobalt enthalten sind NaMnO_2 und P2-NaFeMnNiO . Die spezifische Kapazität und die spezifische Energie dieser Materialien sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Die spezifischen Kapazitäten liegen im Bereich der Schichtoxide der Lithium-Ionen Batterien. Die spezifische Energie ist jedoch geringer aufgrund der geringeren Zellspannung für die SIB Materialien. SIB Materialien befinden sich in einem geringeren Entwicklungsstadium und können noch nicht in großen Mengen hergestellt werden.

Einen guten Vergleich bei den Phosphaten ermöglicht das Eisenphosphat für LIB und SIB. Das NaFePO_4 hat eine spezifische Energie von 410 Wh g^{-1} . LiFePO_4 hingegen hat mit 569 Wh g^{-1} eine um fast 40 % höhere spezifische Energie.

Ein weiterer Vertreter der Phosphate ist $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP) mit einer geringeren spezifischen Kapazität von ca. 110 mA h g^{-1} . Das NVP gehört zu den NASICON (*N*atrium *S*uper *I*onic *C*ONductors) Materialien, die sich durch eine hohe ionische Leitfähigkeit auszeichnen. Die Kristallstruktur von NVP kann als sich wiederholende $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]_3$ -Einheit betrachtet werden, in der die isolierten VO_6 -Oktaeder über Ecken mit PO_4 -Tetraedern verbunden sind. Die Na^+ -Kationen befinden sich in der Struktur auf zwei verschiedenen Zwischengitterplätzen in den VO_6 -Oktaedern (Na2) und den PO_4 -Tetraedern (Na1). Die Na1-Ionen können aufgrund der losen Bindung der umgebenden Sauerstoffatome leicht extrahiert werden.[41] Bei der Desodierung wandelt $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ um. Damit findet die Zyklierung in einem Zweiphasengebiet statt. Das charakteristische Spannungsprofil von NVP zeigt ein Spannungsplateau bei ca. 3,4 V. Die hohe ionische Leitfähigkeit zeigt sich in einer hohen C-Ratenverfügbarkeit. Bei sehr hohen C-Raten bis zu 200C wurden spezifische Kapazitäten von 44 mA h g^{-1} erreicht.[42] Das Material weist zudem eine hohe Zyklenstabilität auf, z.B. wurde bei 20C nach 6000 Zyklen noch eine Kapazität von $75,9 \text{ mA h g}^{-1}$ gemessen.[43] In diesem Forschungsstadium finden die meisten elektrochemischen Untersuchungen in Halbzellen statt. Das bedeutet, das Potential der zu untersuchende Kathode wird gegen Natriummetall gemessen. Akcay et al. [44] wiesen darauf hin, dass das NVP über tausend Zyklen sehr stabil ist und ein Kapazitätsverlust von der Natriumanode herrühren kann.[44] Eine Pouchzelle mit NVP als Kathodenmaterial und Hard Carbon als Anodenmaterial konnte 88 % der Ursprungskapazität bei 300 Zyklen erreichen.[45] Um das teure Vanadium im NVP zu ersetzen wird beispielsweise Mangan hinzugefügt. Dennoch sind auch beim Vanadium-reduzierten $\text{Na}_3(\text{V}_x\text{Mn}_y)(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x + y = 2$)

das Versorgungsrisiko und die Aktivmaterialkosten höher als beim LiFePO_4 . [9] Die Phosphate besitzen eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Deshalb ist es notwendig bei diesen Materialien die Eigenschaften durch gezieltes Partikeldesign, wie einer Nanostrukturierung und Kohlenstoffbeschichtung zu verbessern.

Die Gruppe der Preußisch Blau Analoge von der $\text{Na}_{0,61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,94}$ ein exemplarischer Vertreter ist, hat den Vorteil der Verwendung unkritischer und günstiger Rohstoffe mit gleichzeitig mittlerer Energiedichte. [9]

Tabelle 2.2.: LIB- und SIB-Aktivmaterialien für Kathoden und Anoden. Die praktische spezifische Kapazität $Q_{\text{pr.}}$ ist für die jeweiligen Materialien angegeben. Die spezifische Energie E ist als Zelleigenschaft der Materialien mit Lithium- oder Natrium-Metall als Gegenelektrode angegeben. [9]

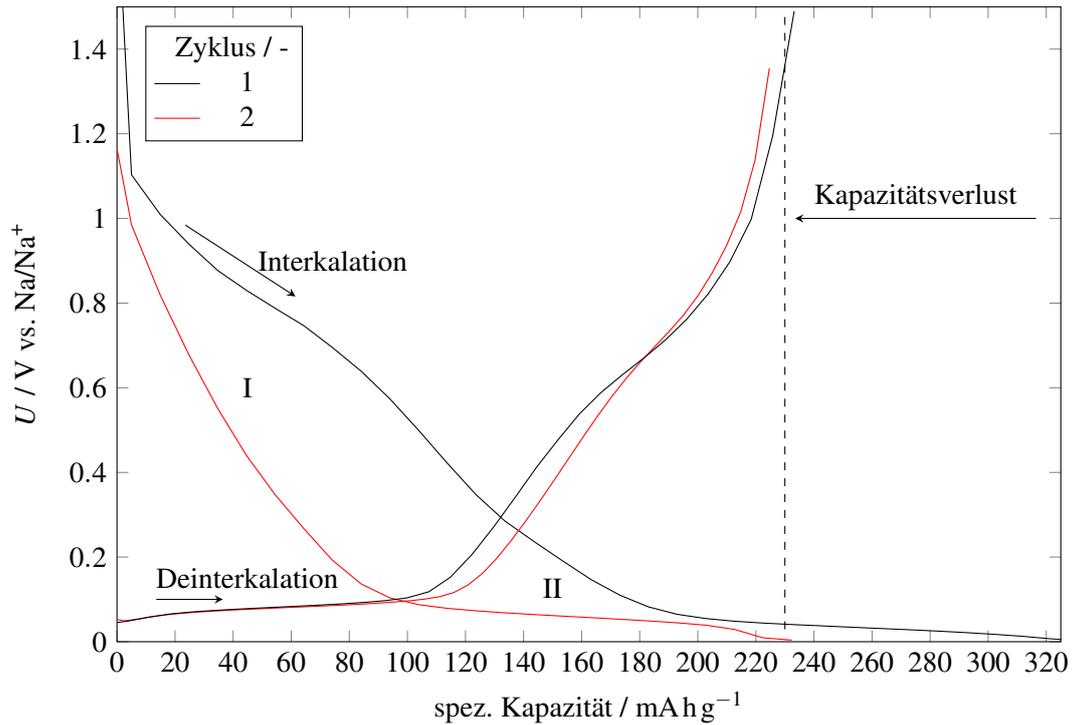
LIB			SIB		
	$Q_{\text{pr.}}$	E		$Q_{\text{pr.}}$	E
	mAh g^{-1}	Wh g^{-1}		mAh g^{-1}	Wh g^{-1}
Kathodenmaterial					
NCM111	150	592	NaMnO_2	185	509
NCM622	170	629	P2- NaFeMnNiO	175	481
NCA	188	696			
LiFePO_4	165	569	NaFePO_4	152	410
			$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	112	381
			$\text{Na}_3(\text{V}_x\text{Mn}_y)(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	110	380
			$\text{Na}_{0,61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,94}$	170	493
Anodenmaterial					
Graphit	360		HC	330	

2.2.2.2 Anodenmaterial

Wird Natrium in Graphit interkaliert wird lediglich eine Kapazität von 35 mAh g^{-1} bis ca. 132 mAh g^{-1} erreicht. [46] Aus diesem Grund ist Graphit für SIB keine Option. Eine Alternative dazu ist Hard Carbon (HC). [47] HC, auch als nicht graphitisierbarer Kohlenstoff bezeichnet, bedeutet, dass dieses Material selbst bei hoher Temperatur von über 3000°C nicht graphitisiert werden kann. Im Gegensatz zu Graphit ist die Kohlenstoffstruktur in HC ungeordnet und aus defekten Graphenschichten aufgebaut. [48] Die Synthese von HC besteht aus einer Vorbehandlung (z. B. Waschen, Zerkleinern, Säurebehandlung, Trocknen), der Pyrolyse und einer Nachbehandlung (z. B. Kühlen, Mahlen). [49, 50] Die

Karbonisierungstemperatur liegt zwischen 600 °C und 2000 °C [51], was viel niedriger ist als bei synthetischem Graphit. Eine standardisierte Karbonisierungstemperatur kann für HC nicht angegeben werden.[52] Es gibt eine Vielzahl von Ausgangsmaterialien für die Synthese von HC auf Batterieebene. Im Allgemeinen können die Vorläufer von HC in die folgenden Kategorien eingeteilt werden: Biomasse (z. B. Glucose, Cellulose und Lignin), kohlenstoffhaltiges Material (z. B. Pech und Harz), organische Abfälle (z. B. Obstabfälle, recyceltes Holz und Obstschalen) und anorganische Abfälle (z. B. Altreifen und Koksabfälle).[53, 32]

Die Struktur von HC führt zu einem anderen Speichermechanismus als bei Graphit. Die Potential-Kapazitäts-Kurve hat zwei zentrale Regionen, eine Steigung (I) und eine Plateuregion (II) (Abbildung 2.7(a)). Mehrere Interkalationsmechanismen von HC werden in der Literatur diskutiert, z. B. bezüglich der Interkalation von Natriumionen zwischen Graphenschichten, Adsorption an Kanten/Defekten und Füllen von Mikroporen.[54] Diese drei Interkalationsvorgänge führen zu unterschiedlichen Zuordnungsmöglichkeiten zu den Bereichen des Spannungsprofils. Insbesondere der Bereich des Niederspannungsplateaus bleibt unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.[54] In der Abbildung 2.7(b-e) sind vier mögliche Einlagerungsmodelle in HC schematisch gezeigt. Beim Interkalations-Füllungs-Modell wird dem Steigungsbereich (I) des Spannungsprofils die Interkalation von Natrium zwischen den Graphenschichten zugeordnet. Der Plateaubereich (II) wird mit der Porenfüllung in Verbindung gebracht. Bei dem Adsorption-Interkalations-Modell wird dem Bereich (I) die Adsorption an Defekten und der Bereich (II) die Interkalation zugeordnet. Bei dem Adsorptions-Füllungs-Modell wird davon ausgegangen, dass nur Adsorption an Defekten (I) und Porenfüllung (II) stattfindet. Im 3-Stufen-Modell werden alle drei Mechanismen mit einbezogen.[51] Die Struktur des HC wie Nanoporen, Graphenschichtabstände und Defekte in den Graphenschichten wird von den Herstellungsbedingungen wie Präkursormaterial, Karbonisierungsbedingungen, Dotierung mit Heteroatomen und Nachbearbeitung (Mahlen, Partikelbeschichtung) beeinflusst. Grundlegende Untersuchungen von Reaktionen mit Elektrolyt und Natriummetall zeigen unterschiedliche Verhaltensweisen bei der Gasentwicklung, die normalerweise als Nebenreaktionen identifiziert werden.[32] Insbesondere in SIB sind Nebenreaktionen und die SEI Bildung noch eine Herausforderung. Das Zusammenspiel von Aktivmaterial und Elektrolyt wird deshalb weiterhin untersucht.[47]



(a) Spannungs-Profil

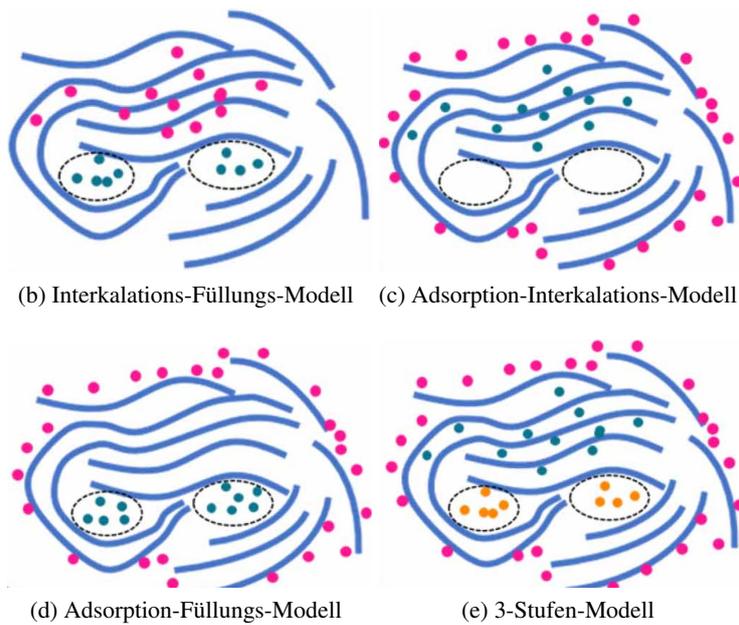


Abbildung 2.7.: Potential als Funktion der Kapazität mit zugehörigem Einlagerungsmechanismen in HC. Teilbilder (b-e) entnommen und modifiziert aus Fei Xie, Zhen Xu, Zhenyu Guo, Maria Magdalena Titirici. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond. *Progress in Energy*. DOI: 10.1088/2516-1083/aba5f5. [51] mit CC-BY 4.0 Lizenz.

2.3 Elektrodenherstellung

In Abbildung 2.8 ist die Prozesskette der Elektrodenherstellung schematisch dargestellt. Eine Elektrode besteht aus dem Aktivmaterial, in welches Ionen ein- und ausgelagert werden können, den Leitadditiven, die für die elektrische Leitfähigkeit zwischen Aktivmaterialpartikel und Stromableiter sorgen, und dem Binder, der für die mechanische Stabilität der Elektrode sorgt. Diese Komponenten werden in einem definierten Massenverhältnis in einem Mischprozess vermengt. Zu diesen Feststoffkomponenten wird noch ein Lösungsmittel zugegeben, damit sich ein viskosen Schlicker (engl.: *slurry*) ausbildet. Dieser Schlicker wird bei der Beschichtung auf eine Stromableiterfolie aufgetragen. Im Trocknungsvorgang wird das Lösungsmittel im Schlicker durch Verdampfung entfernt. Das Kalandrieren führt zu einer Verdichtung der Elektrode. Dies bringt wichtige Verbesserungen der Partikelkontakte und somit einen sinkenden elektrischen Widerstand in der Elektrode und eine Steigerung der Energiedichte. Anschließend werden die Elektroden auf die für die Batterie passende Geometrie zugeschnitten. Im Zellbau werden Kathode, Separator und Anode gestapelt, gefaltet oder gerollt und mit Elektrolyt getränkt.[55] Nach dem Verschließen des Gehäuses wird die Batterie formiert. In diesem Prozess wird die Batterie langsam und unter definierten Bedingungen be- und entladen, um insbesondere auf der Anode die SEI zu bilden.

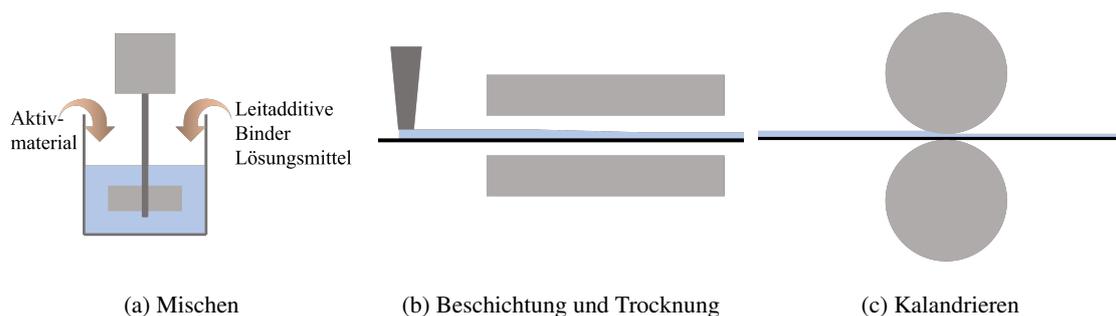


Abbildung 2.8.: Prozesskette der Elektrodenherstellung.

In der Industrie ist die Trocknung bei der Herstellung von Elektroden ein Flaschenhals, da eine geringere Trocknungsgeschwindigkeit zu weniger Durchsatz führt oder eine Verlängerung der Trocknerstrecke mit sich bringt. Während der Trocknung der Elektrode verdampft das Lösungsmittel, die Partikel nähern sich an und der Binder verfilmt und vernetzt die Partikel und die Leitzusätze miteinander. In diesem Vorgang wird die Mikrostruktur der Elektrode ausgebildet. In Abbildung 2.9(a) ist die Trocknung eines Schlickers zu einer Elektrode zu sehen. Der Schlicker trocknet zunächst mit gleicher Geschwindigkeit (engl.: *constant rate period*) so lange ein Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche vorhanden ist. In diesem Bereich trocknet der Schlicker wie eine Oberfläche aus reinem Lösungsmittel. Nachdem die Schicht auf Trockenfilmdicke geschrumpft ist, ist an der Oberfläche kein geschlossener Flüssigkeitsfilm mehr vorhanden. In der Porenstruktur der Elektrode entsteht ein Kapillartransport, wodurch Lösungsmittel an die Oberfläche transportiert werden. Dadurch bleibt die hohe Trocknungsgeschwindigkeit der Elektrode vorerst erhalten. Sind bereits einige große Poren entleert kann der Kapillartransport die konstante Trocknungsrate

nicht mehr aufrecht erhalten, dann zieht sich der Lösemittelfilm insgesamt in die Schicht zurück, und die Trocknungsgeschwindigkeit fällt (engl.: *falling rate period*). Da der Binder im Lösungsmittel gelöst ist, wird dieser durch den Kapillartransport mit in Richtung der Oberfläche gebracht. Das wird als Bindermigration bezeichnet, die neben einer geringeren Haftung zwischen Elektrode und Stromableiter auch zu geringerer C-Raten Verfügbarkeit führt. Je höher die aufgebrauchte Trocknungsgeschwindigkeit, desto ausgeprägter ist die Bindermigration und die beschriebenen negativen Effekte.[56, 57, 58] Es wurde gezeigt, dass die Bindermigration zu einer Erhöhung des ionischen Widerstands in der Porenstruktur der Elektrode führt. Es ist anzunehmen, dass dies zu der geringeren C-Raten Verfügbarkeit führt.[59, 60]

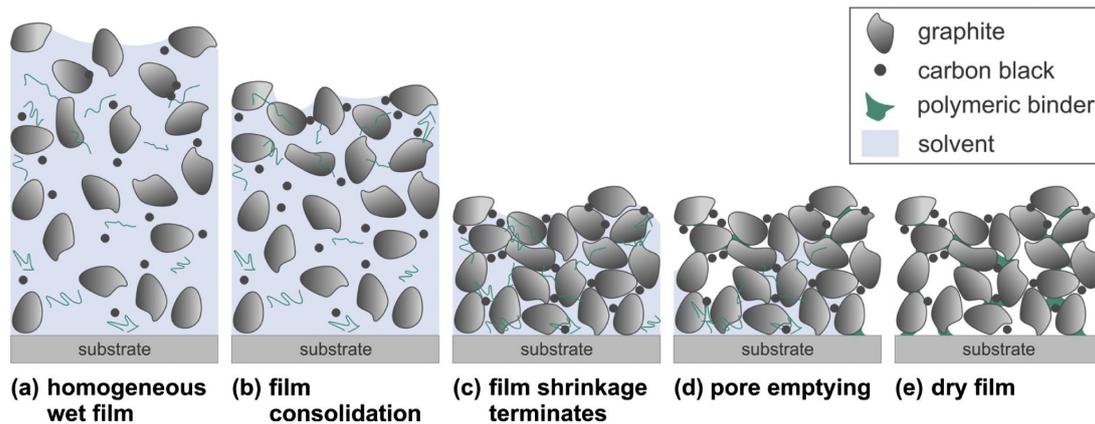


Abbildung 2.9.: Trocknungsvorgänge einer Elektrode mit kompakten Partikeln. Nachdruck aus Experimental investigation into battery electrode surfaces: The distribution of liquid at the surface and the emptying of pores during drying, 494, S. Jaiser, L. Funk, M. Baunach, P. Scharfer, W. Schabel, 22-31, ©(2017), mit Genehmigung von Elsevier.[61]

2.4 Elektrodenstruktur

In Abbildung 2.10 ist exemplarisch eine Kathode im Querschnitt gezeigt. Im unteren Bereich ist der Aluminium-Stromableiter zu erkennen. Die hellgrauen Partikel darüber sind das Aktivmaterial. Dazwischen befindet sich eine dunkelgraue Phase, bestehend aus den Leitadditiven und Binder. Die Leitadditive sind hier Leitrauß und Leitgraphit, also Kohlenstoffe, deshalb wird diese Phase Carbon-Binder-Domain (CBD) genannt. Die Abbildung durch das Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigt zudem dunklere Bereiche, welche die Poren der Elektrode sind. Die hier sichtbaren Porenflächen ergeben im dreidimensionalen eine verzweigte Porenstruktur durch die Elektrode.

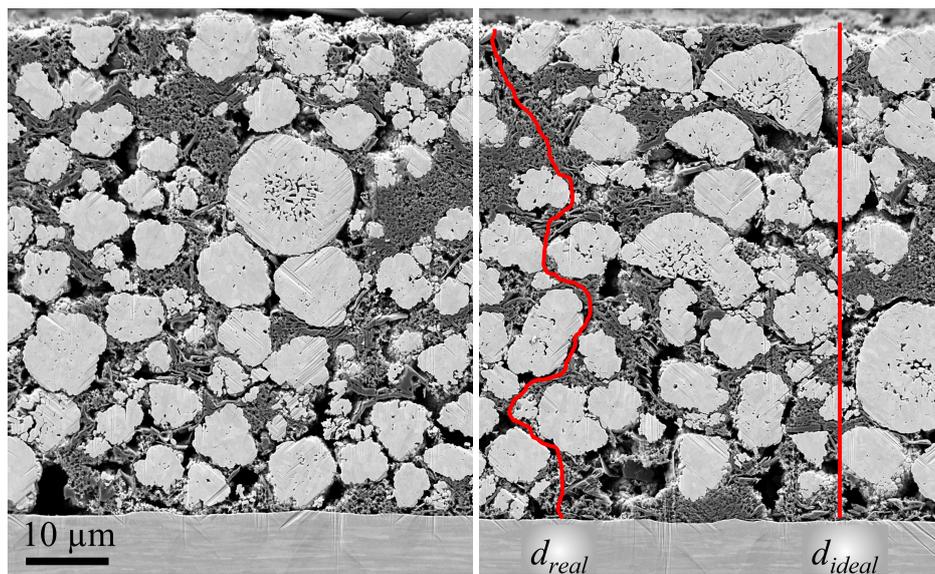


Abbildung 2.10.: Querschnitt einer exemplarischen Elektrode mit einem hypothetischen Diffusionspfad mit der Länge d_{real} und dem idealen Diffusionspfad mit der Länge d_{ideal} welche der Elektrodendicke entspricht. Modifiziert von [59].

Die Elektrodenstruktur kann über viele Größen beeinflusst werden, zum Beispiel Aktivmaterial, Partikelgröße und -verteilung, Leitadditive, Binder, Anteile der Komponenten, Mischprozedur, Trocknung und Kalandrierung. Bevor auf einige dieser Einflüsse genauer eingegangen wird, müssen zunächst Parameter bestimmt werden, welche die Elektrodenstruktur beschreiben können.

2.4.1 Porosität

Eine der wichtigsten Größen, um eine poröse Struktur zu beschreiben, ist die Porosität ϵ , die wie folgt definiert ist

$$\epsilon = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Probe}}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Poren}} + V_{\text{Fest}}}, \quad (2.13)$$

mit dem Porenvolumen V_{Poren} , dem Probenvolumen V_{Probe} und dem Volumen der Feststoffe V_{Fest} .

2.4.2 Tortuosität und M -Faktor

Die Porosität gibt an, wie groß der volumetrische Anteil von Poren an einer Probe sind. Das sagt aber noch nichts über die Länge der Transportpfade in der Elektrode aus. Zum Beispiel könnte in einer Elektrode eine zylindrische Pore vom Stromableiter bis zur Elektrodenoberfläche vorliegen. Die Länge des Pfads durch die Elektrode entspricht in diesem Beispiel der Höhe des Zylinders, und damit der Elektrodendicke. Angenommen die Pore in der Elektrode ist nicht gerade zylindrisch, sondern gewunden und gebogen wie ein Schlauch. Die Länge des Pfads durch ein Porensystem wäre so deutlich länger. Die Größe, welche die Länge eines Pfads durch eine Porenstruktur beschreibt ist die geometrische Tortuosität τ_{geo} . Sie beschreibt das Verhältnis der Länge eines realen Pfads d_{real} und eines idealen Pfads d_{ideal} [62]

$$\tau_{\text{geo}} = \frac{d_{\text{real}}}{d_{\text{ideal}}}. \quad (2.14)$$

In Abbildung 2.10 rechts sind diese beiden Pfade schematisch in den Querschnitt einer Elektrode eingezeichnet. Wird nun angenommen, dass ein Ion beim Laden oder Entladen durch die Elektrode diffundiert, benötigt es mehr Zeit und der Widerstand ist höher bei dem längeren Pfad. Hierbei handelt es sich allerdings ausschließlich um die geometrischen Weglängen. Phänomene aufgrund einer Änderung des Porendurchmessers (Flaschenhalseffekte) werden nicht berücksichtigt. Eine weitere Beschreibungsmöglichkeit der Transporteigenschaften der Porenstruktur ist die Betrachtung der ionischen Leitfähigkeit innerhalb einer porösen Struktur (effektive Leitfähigkeit κ_{eff}) im Verhältnis zur unbeeinflussten Leitfähigkeit κ des Elektrolyten. Der Parameter, der dieses Verhältnis angibt ist der M -Faktor, welcher der Kehrwert der MacMullin Nummer N_M ist

$$M\text{-Faktor} = \frac{1}{N_M} = \frac{\kappa_{\text{eff}}}{\kappa} \quad (2.15)$$

$$M\text{-Faktor} \approx \frac{\varepsilon^{1,15} \beta^{0,37}}{\tau_{\text{geo}}^{4,39}}. \quad (2.16)$$

Die Gleichung 2.16 zeigt eine Näherung zwischen dem transporteigenchafts-relevanten M -Faktor und Größen zur Beschreibung der Porenstruktur (Porosität ε , geometrische Tortuosität τ , Constriction Factor β). Der Constriction Factor β berücksichtigt Flaschenhalseffekte, die bei Änderungen des Porendurchmessers auftreten. Die Korrelation wurde von Neumann et al. [63] mit den angegebenen Exponenten präzisiert und gilt für M -Faktor $> 0,05$. Dazu wurde ein stochastisches graphenbasiertes Modell verwendet, um virtuelle Mikrostrukturen für einen großen Bereich der Mikrostrukturcharakteristika τ , ε , und β zu simulieren.[63]

Zur Tortuosität gibt es weitere Definitionen, z.B. die elektrische Tortuosität τ_{el}

$$\tau_{\text{el}} = \frac{\varepsilon}{M\text{-Faktor}} = \varepsilon \frac{\kappa}{\kappa_{\text{eff}}}. \quad (2.17)$$

Aus Gleichung 2.17 kann mit $\kappa_{\text{eff}} = d_S/AR$ (mit der Elektrodendicke d_S , Elektrodenfläche A und dem Widerstand R) der folgende Zusammenhang abgeleitet werden

$$\tau_{\text{el}} = \frac{\varepsilon A \kappa R}{d_S}. \quad (2.18)$$

Eine einfache Abschätzung der Tortuosität lässt sich über die Bruggeman-Beziehung (Gleichung 2.19) berechnen. Dabei ist $\tau_{\text{Bruggeman}}$ nur abhängig von der Porosität und dem Bruggeman Exponent γ . Bei einem Haufwerk sphärischer Kugeln liegt der Bruggeman-Exponent γ bei $-0,5$

$$\tau_{\text{Bruggeman}} = \varepsilon^\gamma. \quad (2.19)$$

2.4.3 Beschreibung der Elektrodenstruktur durch Tomographie und Simulation

Bei Lu et al. [64] wurde das Zellverhalten auf Basis unterschiedlicher Elektrodenstrukturen simuliert und experimentell bestimmt. Es wurde gezeigt, dass bei dünnen Elektroden im Bereich von $50 \mu\text{m}$ das Zellverhalten von der Festkörperdiffusion von Li im Aktivmaterial dominiert wird. Steigt die Elektrodendicke, nehmen die Einflüsse der Elektrodenstruktur auf das Zellverhalten immer mehr zu. Einflüsse von der Porosität und der Elektrodendicke spielen laut dieser Studie äquivalente Rollen.[64] Insbesondere dickere Elektroden erfordern daher eine Untersuchung der Porenstruktur. Bei Morasch et al. wurde durch eine Variation der Schichtdicken mit begleiteten Impedanzmessungen gezeigt, dass der Verlust durch die Porenstruktur gegenüber dem Verlust des Ladungsübertritts mit steigender Elektrodendicke zunimmt.[65]

Eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Elektrodenstrukturen ist die Röntgentomographie. Damit lassen sich die Partikel- und Porenverteilung sehr gut dreidimensional in der Elektrode erfassen. Mithilfe der Bildanalyse kann jedem Pixel bzw. Voxel die Aktivmaterialphase oder die Porenphase zugeordnet werden. Bei Kuchler et al. [66] wurden Elektroden verschiedener Kalandrierstufen und damit Porosität mittels Synchrotrontomographie untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit abnehmender Porosität die Sphärizität der Partikel zurückgeht, diese also durch das Kalandrieren geschädigt werden und dadurch ihre Form ändern. Grundlegend kann gesagt werden, dass je höher die Pressung zur Verdichtung, desto geringer die spezifische Oberfläche, die globale Porosität und der Flaschenhalseffekt und desto höher die geometrische Tortuosität und der Volumenanteil der Aktivmaterialpartikel.[66]

Bei Neumann et al. [67] wurden mittels statistischer Analysen Röntgentomographie-Aufnahmen von Elektroden untersucht. Eine Schichtdickenänderung durch variierende Beladungen der Elektroden zeigte keine deutlichen Effekte auf die Parameter Porosität, Tortuosität und Flaschenhalseffekt. Die Auswirkung von Partikelmorphologien auf die Anordnung der Partikel in der Elektrode wurde untersucht, indem Elektroden mit zwei unterschiedlichen Morphologien verwendet wurden. Die Morphologie der Aktivmaterialpartikel unterschied sich darin, dass es sich einmal um dichte, kompakte und einmal um

strukturierte, poröse Aktivmaterialpartikel handelte. Die Elektrodenstruktur bei den kompakten Partikeln führt dazu, dass die mittlere geometrische Tortuosität bei diesen Elektroden geringfügig höher ausfiel als bei der Elektrode mit porösen Partikeln.[67]

Des Weiteren können, basierend auf Tomographiedaten, 3D simulierte Elektrodenstrukturen mit weiteren Modellierungen ergänzt werden. Zum Beispiel wurden bei Hein et al. [68] die CBD virtuell in eine mittels Synchrotrontomographie gemessene Elektrodenstruktur eingefügt. Die lokale Struktur und Verteilung der CBD wurde dabei gezielt eingestellt. Im ersten Fall waren die CBD zufällig in der Porenstruktur verteilt. Im zweiten Fall befanden sich die CBD auf der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel. Im dritten Fall waren die CBD an den Kontaktpunkten der Aktivmaterialpartikel lokalisiert. Die Impedanzspektren solcher Elektrodenstrukturen wurden simuliert und mit experimentellen Daten abgeglichen. Als Schlussfolgerung konnte festgehalten werden, dass die CBD-Verteilung an den Kontaktpunkten der Aktivmaterialpartikel am besten mit experimentellen Daten übereinstimmt.[68] Eine ähnliche Herangehensweise ergab den Zusammenhang, dass bei Zunahme der CBD in der Porenphase die Tortuosität erhöht wird.[69] Zielke et al. [70] variierten simulativ die effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten in einem CBD. Je mehr CBD sich in dem Porenraum befindet, desto bestimmender wird die effektive ionische Leitfähigkeit im CBD.[70] Bei der Simulation von ionischen Widerständen in der Porenstruktur (basierend auf Tomographie-Daten) wurden die höchsten Widerstände innerhalb der CBD gefunden.[71]

Eine weitere Möglichkeit, die Elektrodenstruktur zu untersuchen, wird mittels *Focus Ion Beam* (FIB) - Rasterelektronenmikroskopie (REM) möglich. Die Auflösung ist deutlich höher als bei der Röntgentomographie. Bei der Röntgentomographie liegt die Auflösung im Bereich 0,5 μm pro Pixel [67, 72], wobei bei der FIB-REM Tomographie 30 bis 45 nm[73] möglich sind. Mit dieser Technologie kann zwischen drei Phasen unterschieden werden, der Aktivmaterialphase, der Porenphase und der CBD. Die Oberfläche des Aktivmaterials kann hiermit ebenfalls höher aufgelöst werden als mit der Röntgentomographie. Es konnte gezeigt werden, dass die CBD-Größe die Struktur und damit die Eigenschaften einer Elektrode stark beeinflusst.[74] Die FIB-REM Tomographie ermöglicht außerdem eine Untersuchung strukturierter Partikel, sodass es möglich ist, dafür Strukturparameter, wie die geometrischer Tortuosität, zu bestimmen.[75] In einigen Studien wurden die Röntgentomographie für die Makrostruktur der Elektrode und die FIB-REM Tomographie für die Mikrostruktur in ein Modell zusammengeführt.[76, 70, 77, 73]

Kritisch anzumerken ist, dass in der Zelle der PVDF Binder im Elektrolyt quillt und somit die Struktur der CBD verändert. Dieser Effekt wird in der Regel nicht bei der Simulation von Tomographie-Daten berücksichtigt.[78, 70]

2.5 Hierarchisch strukturierte Partikel und Elektroden

Neben der chemischen Zusammensetzung eines Materials ist die Partikelmorphologie von entscheidender Bedeutung für die Schnellladefähigkeit einer elektrochemischen Zelle. Um dies zu verdeutlichen wird die Ionendiffusion im Aktivmaterial und im Elektrolyten verglichen. Der Diffusionskoeffizient D im Aktivmaterial (z.B. Li in NCM mit $D = 1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [11] und Na in NVP mit $D = 1 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [79, 80]) ist um Größenordnungen geringer als der im Elektrolyten (z.B. 1M LiPF_6 in EC:DMC, 1:1 mit $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [81, 82]). Für schnelles Laden und Entladen sollte die Zeit, in der sich die Ionen mit geringem Diffusionskoeffizient bewegen, auf ein Minimum reduziert werden, da dies der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist. Die Zeit t_{diff} in der ein Ion diffundiert ist abhängig von der Diffusionslänge l_{diff} und dem Diffusionskoeffizient D wie in Gleichung 2.20 gezeigt [83]

$$t_{\text{diff}} = \frac{l_{\text{diff}}^2}{D}. \quad (2.20)$$

Eine Halbierung der Diffusionslänge führt zu einer Viertelung der Diffusionszeit. Bezogen auf das Aktivmaterial ist die Diffusionslänge der Partikelradius. Eine deutliche Verkleinerung der Partikelgröße ist deshalb eine effektive Möglichkeit, die C-Ratenverfügbarkeit der Zelle zu erhöhen.

In der Literatur wurden Kathodenmaterialien mit Nanoarchitekturen untersucht.[83] Diese Architekturen können in folgende räumliche Ausdehnung der Nanopartikel eingeteilt werden:

- 0D: Nanopartikel ohne sekundäre Struktur,
- 1D: Nanoröhren, Nanodrähte und Nanostäbchen,
- 2D: Nanoplättchen oder Nanoblätter und
- 3D: hierarchische Nanostrukturen.

Eine stärkere Oxidation von 0D Nanopartikeln führt zu einer verstärkten Zersetzung des Elektrolyten und der Bildung einer dickeren SEI, was letztendlich zu Kapazitätsverlust führt. Werden 1D-Nanostrukturen wie Nanoröhren, Nanodrähte und Nanostäbchen verwendet, führt das zu einer kurzen Ionendifusionslänge entlang der radialen Richtung und einem schnelleren Elektronentransport entlang der 1D-Richtung. Das ermöglicht eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. 2D-Strukturen wie Nanoplättchen, Nanoblätter und Nanobricks weisen oft große Oberflächen auf und ihre unterschiedlichen Dicken zeigen unterschiedliche elektrochemische Leistungen. Trotz dieser Vorteile gibt es immer noch Herausforderungen bei der Anwendung von Kathodenmaterialien in Nanogröße, wie eine geringe Packungsdichte, eine schlechte strukturelle Stabilität und Oberflächennebenreaktionen.[83] Bei Partikeln im Nanometerbereich führt die extrem hohen Partikeloberfläche im Schlicker zu einer sehr hohen Viskosität [84, 13, 85, 86] und kann nur durch intensive Anpassungen der Formulierung, wie geringerem Feststoffanteil und erhöhter Anteil der Inaktivmaterialien, verarbeitet werden. Um diese Herausforderungen zu überwinden, können hierarchische 3D-Nano-/Mikrostrukturen aus 0D-, 1D- oder 2D-Nanostrukturen

durch unterschiedliche Synthesen oder einer Nachverarbeitung des Aktivmaterialpulvers hergestellt werden. Solche Strukturen besitzen die kombinierten Eigenschaften der primären und sekundären Strukturen [83], worauf im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird. Eine schematische Darstellung hierarchisch strukturierter Partikel ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Die Agglomeration von Primärpartikel ergibt ein hierarchisch strukturiertes Sekundärpartikel mit intragranularen Poren. Eine Strukturierung der Materialeigenschaften kann über die Verwendung zweier oder mehrerer verschiedener Materialien innerhalb eines Partikels erzeugt werden. Das entstandene Sekundärpartikel mit multiplen Materialien wird Komposit genannt (Abbildung 2.11(b)). Werden hierarchisch strukturierte Partikel in einer Elektrode zusammengebracht, entsteht eine hierarchisch strukturierte Elektrode, bei der eine zusätzliche Strukturebene hinzukommt. Auf Partikelebene sind die Primärpartikel auf der kleinsten Strukturebene, darüber die Sekundärpartikel und auf Elektrodenebene kommt die Abmessung der Elektrode auf der größten Ebene hinzu (Abbildung 2.11(c)).

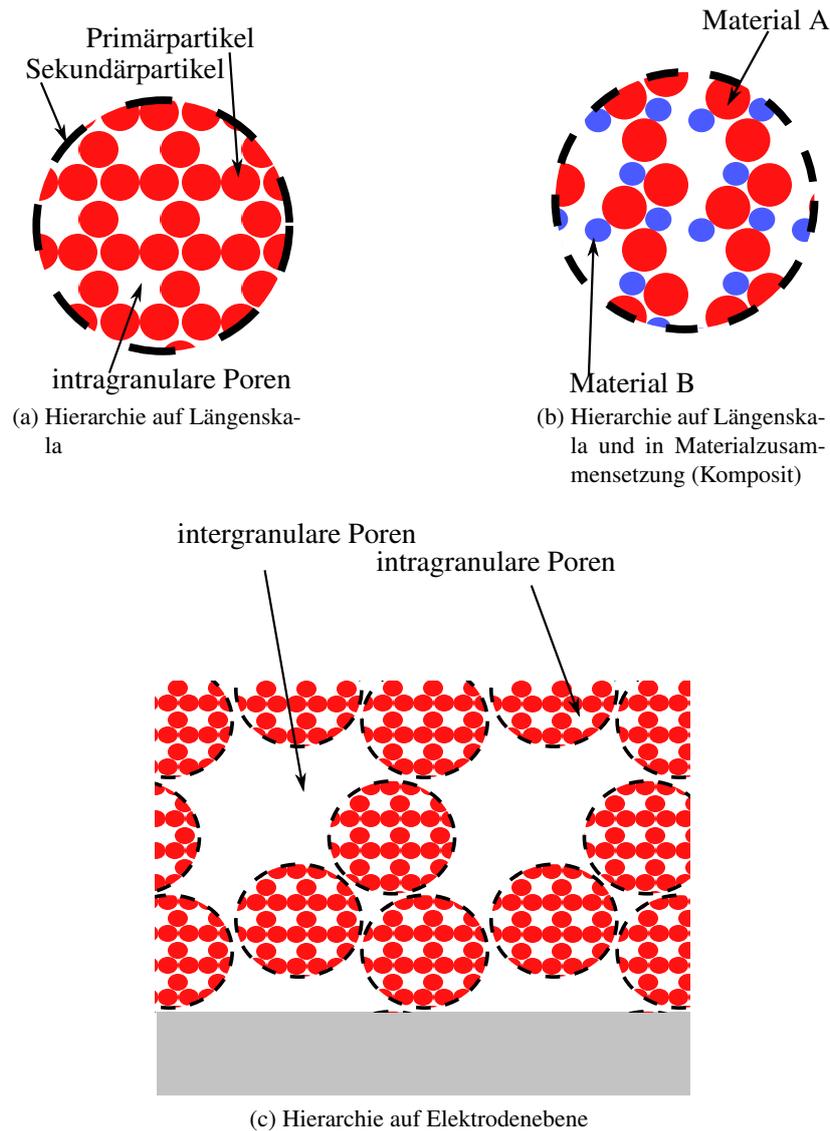


Abbildung 2.11.: Hierarchisch strukturierte Partikel und Elektroden.

2.5.1 Strukturierte Partikel für LIB

Die Erhöhung der C-Ratenfähigkeit durch Partikelgrößen und -morphologien wird in der Literatur intensiv untersucht. Für das NCM Material gibt es verschiedene Partikelmorphologien, wie bevorzugt orientierte Kristalle innerhalb der Partikel[87, 88], scheibenförmige Nanokristalle[89], eindimensionale Mikrostäbchen[90] und hierarchisch strukturierte Partikel [90, 91, 92]. Zur Herstellung von hierarchisch strukturierte Partikel wurde das Ausgangsmaterial in einer Kugelmühle zerkleinert und in einem Sprühtrockner versprüht. So entstehen aus den gemahlene Primärpartikeln sphärische, poröse Agglomerate, die in einem Sinterprozess (NCM111 bei 800 bis 950 °C[12] zu stabilen Agglomeraten bzw. Sekundärpartikeln werden. Die Morphologie solcher strukturierter poröser Partikel ist in Abbildung 2.12 zu

sehen. In diesem Beispiel handelt es sich um ein NCM111-Sekundärpartikel, das mittels fokussiertem Ionenstrahl (engl.: *focus ion beam* (FIB)) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) tomographiert und dreidimensional rekonstruiert wurde. Der Schnitt ins Innere des Sekundärpartikels zeigt eine homogene und regelmäßige Struktur aus Primärpartikel und Poren. Im Vergleich zu kommerziellem NCM111 Material konnte die C-Ratenverfügbarkeit bei 10C durch einen hierarchischen Aufbau der Partikel um das fünffache gesteigert werden.[12]

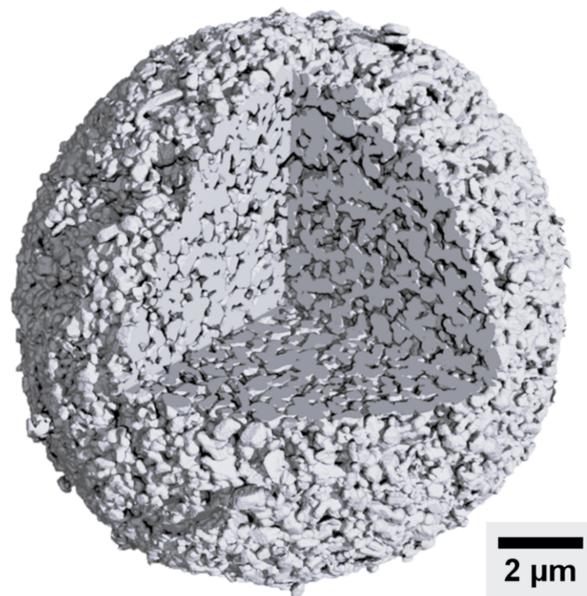


Abbildung 2.12.: Hierarchisch strukturiertes poröses Partikel aus NCM111. Rekonstruierte Tomographie-Aufnahme basierend auf FIB und REM. Verwendet mit Genehmigung durch IOP Publishing, Ltd, Effect of Tomography Resolution on Calculation of Microstructural Properties for Lithium Ion Porous Electrodes, J.L. Houx, M. Osenberg, M. Neumann, J.R. Binder, V. Schmidt, I. Manke, T. Carraro, D. Kramer, 97, 7, 2020©; Genehmigung erteilt durch Copyright Clearance Center, Inc. [75]

Auf der Sekundärpartikelebene gibt es zwei gegenläufige Effekte, welche die C-Ratenverfügbarkeit beeinflussen, zum einen die elektrische Leitfähigkeit im Aktivmaterial und zum anderen die ionische Leitfähigkeit in der Porenstruktur der Sekundärpartikel. Steigt durch eine höhere Sintertemperatur die Primärpartikelgröße, sinkt die Porosität des Sekundärpartikels. Die ionische Leitfähigkeit wird dadurch verschlechtert. Gleichzeitig werden durch eine höhere Temperatur die Sinterhalse zwischen Primärpartikeln dicker, was zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit führt. Bei Wagner et. al [12] wurden so die Auswirkungen variierender Partikeleigenschaften auf die C-Ratenverfügbarkeit untersucht. Ausgehend von einem hierarchisch strukturierten Partikel wie in Abbildung 2.12 wurde durch eine Variation der Sintertemperatur die Primärpartikelgröße von 357 nm auf 1199 nm erhöht. Die Sintertemperatur, die zu der besten C-Ratenverfügbarkeit führte, lag bei 900 °C und die dazugehörige Primärpartikelgröße bei 471 nm.[12]

Ein weiterer positiver Effekt, den hierarchisch strukturierte Partikel mit einer zugänglichen inneren Ober-

fläche mit sich bringen, ist eine signifikante Erhöhung der effektiven Oberfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten. An dieser effektiven Oberfläche findet der Austausch von Ionen während dem Laden und Entladen statt. Bei einem gegebenen äußeren Strom, wird in der Zelle ein bestimmter Ionenfluss induziert. Bei einem Aktivmaterial mit geringer effektiver Oberfläche ist der Ionenstrom pro Aktivmaterialoberfläche höher als bei einem Aktivmaterial mit hoher effektiver Oberfläche. Ein erhöhter Ionenfluss pro Aktivmaterialoberfläche führt an der Grenzfläche zur Konzentrationserhöhung im Elektrolyt. Das wiederum erhöht die Überspannung. Müller et al. [13] verglichen das elektrochemische Verhalten von Kathoden mit unstrukturierten, kompakten und strukturierten, porösen NCM111 Partikeln in Pouch-Vollzellen gegen eine Graphitanode. In Abbildung 2.13 ist die Spannung bei unterschiedlichen C-Raten als Funktion der Kapazität aufgetragen. Die schwarzen Kurven entsprechen einer Kathode mit unstrukturierten, kompakten NCM111-Partikeln und die roten Kurven zeigen Spannungsprofile einer Kathode mit strukturierten, porösen NCM111-Partikeln. Bei einer geringen C-Rate (0,05C) sind die Spannungsverläufe beider Partikelsysteme gleich. Eine höhere C-Rate führt beim Laden zu einer höheren Überspannung bei den kompakten Partikeln. Das ist auf die kürzere Diffusionszeit der Ionen im Aktivmaterial als auch auf die höhere Oberfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt zurückzuführen.

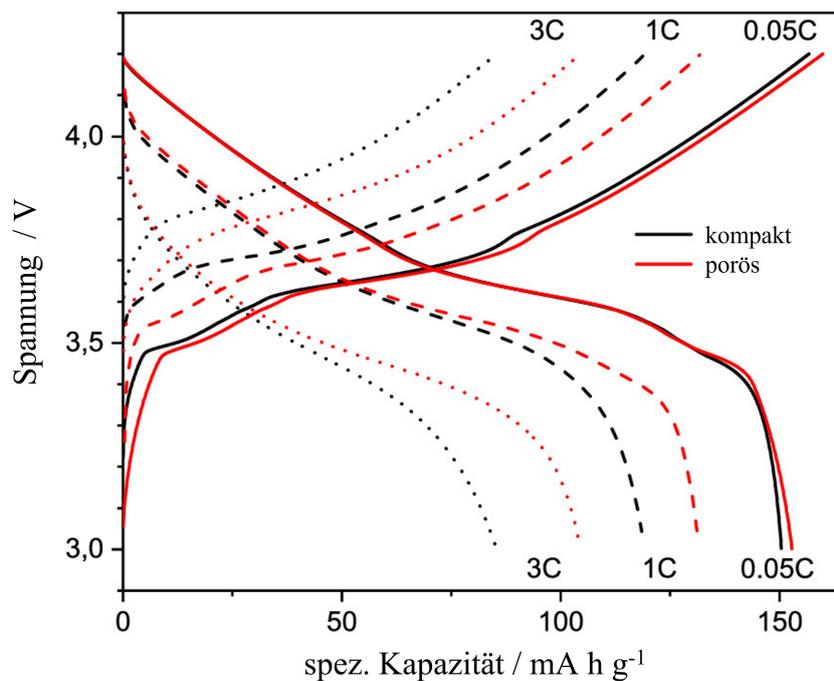


Abbildung 2.13.: Spannung als Funktion der spez. Kapazität bei C-Raten: 0,05, 1 und 3. Vollzellen mit einer Graphitanode und einer Kathode mit kompakten NCM111 Partikeln in schwarz und Kathode mit porösen NCM111 Partikeln in rot. Nachdruck aus M. Müller, L. Schneider, N. Bohn, J.R. Binder, und W. Bauer, ACS Appl. Energy Mater. 4, 1993–2003, (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03187> mit einer CC-BY 4.0 Lizenz.

Elektroden mit porösen Partikeln zeigten nach 1100 Zyklen einen Kapazitätserhalt von 92 %. Bei Zellen mit kompakten Partikeln lag der Kapazitätserhalt nur noch bei ca. 63 %. Post-mortem Untersuchungen an diesen Elektroden zeigten bei den kompakten NCM111-Partikeln, dass diese während der Zyklierung gebrochen sind und die Oberfläche der Partikel mit Reaktionsprodukten belegt war. Die Sekundärpartikel, sowie die Primärpartikel der porösen Partikel zeigten keine Risse und eine saubere Oberfläche.[13] Während des Ladens und Entladens ändert sich die Li-Konzentration im Aktivmaterial. Das führt zu Änderungen der Gitterparameter der Kristalle während des Zyklierens. Diese Änderungen können richtungsabhängig sein, was bedeutet, dass für das NCM beispielsweise der Gitterparameter in der Lithiumebene eine andere Änderung erfährt als senkrecht zu dieser Ebene (Abbildung 2.3).[93] Kommt es zu Li-Konzentrationsunterschieden innerhalb eines Kristalliten, treten aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter mechanische Spannungen auf. Das Kristallvolumen ist als Funktion der Gitterparameter ebenfalls von der Lithiumkonzentration abhängig und führt insbesondere bei hohen Konzentrationsunterschieden zu mechanischen Spannungen auf Partikelebene.[94, 88] Kleinere Partikel zeigen wegen der geringeren Diffusionslänge und höheren effektiven Oberfläche geringere Li-Konzentrationsgradienten als größere Partikel.[95, 96] Das führt zu geringeren mechanischen Spannungen innerhalb der Kristallite und im Partikel.[94, 97] Resultat sind weniger und schwächer ausgeprägte Risse innerhalb der Partikel. Die Risse verlaufen bei porösen Partikeln meistens an den Kristallgrenzflächen, im Vergleich zu kompakten Partikeln.[98, 13]

2.5.2 Auswirkungen auf die Elektrodenherstellung für LIB

Der wesentliche Unterschied zu einem Schlicker mit kompakten Partikeln im Bezug auf die Trocknung ist, dass das Lösungsmittel, in dem der Binder gelöst ist, in die porösen Partikel eindringt. Das vermindert die Lösungsmittelmenge zwischen den Partikeln und erhöht damit die Viskosität des Schlickers. In der Phase mit konstanter Trocknung trocknet eine Schicht mit kompakten oder porösen Partikeln identisch. Nach der Filmschrumpfung entleeren zunächst die großen Poren zwischen den Sekundärpartikeln (Abbildung 2.14(a-b)). Ein Kapillartransport durch die porösen Partikel findet nicht statt. Wenn die intergranularen Poren entleert sind, findet eine Verdampfung von außen in die Partikel statt (Abbildung 2.14(c-e)). Bestätigt wurde das indem die Elementkonzentration von Fluor im PVDF mittels Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) innerhalb der porösen Partikel gemessen wurde.[56] Abbildung 2.14(e) zeigt, wie die gesamte Porosität der Elektrode sich aus intergranularen und intragranularen Porositäten zusammensetzt.

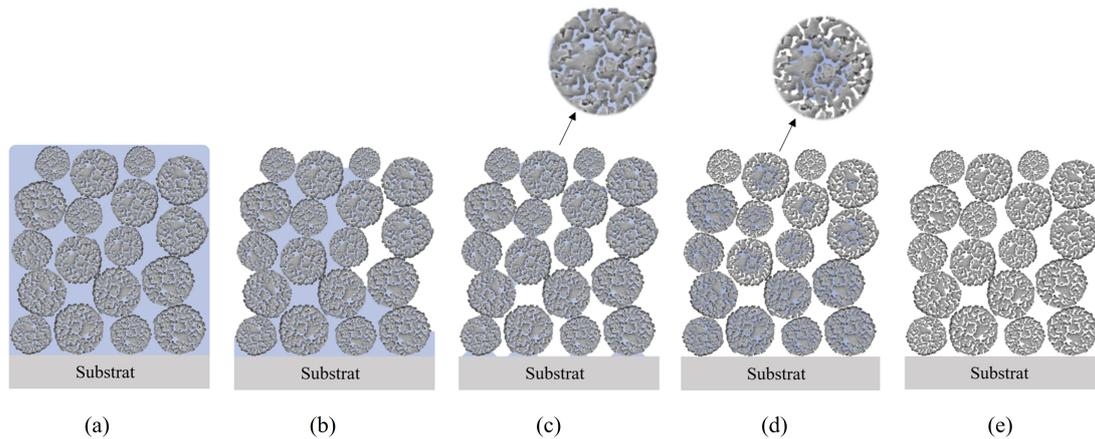


Abbildung 2.14.: Trocknungsvorgänge einer Elektrode mit porösen Partikeln. Nachdruck aus J. Klemens, L. Schneider, E.C. Herbst, N. Bohn, M. Müller, W. Bauer, P. Scharfer, und W. Schabel, *Energy Technol.* 10, 2100985, (2022). <https://doi.org/10.1002/ente.202100985> mit CC-BY 4.0 Lizenz. [56].

Bei gleicher Formulierung des Schlickers und Elektrodenherstellung, besitzen Elektroden mit kompakten Partikeln eine Porosität von ca. 0,5 und mit porösen Partikeln zwischen 0,6 bis 0,7. Das verringert die Energiedichte der Elektrode. Ein Verdichten durch das Kalandrieren kann die Porosität auf 0,35 bis 0,40 herabsenken.[13]

2.5.3 Strukturierte Partikel für SIB

Bei NVP als aktives Kathodenmaterial für SIB ist die elektrische Leitfähigkeit mit $1 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ [99] deutlich geringer als z.B. beim NCM111 mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bis $6,8 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ [100]. Deshalb ist es für das NVP von existenzieller Bedeutung, die Leitfähigkeit durch die Verwendung von Nanopartikeln und zusätzlichen Leitadditiven zu verbessern. Einige Studien untersuchten Nanopartikel im Bereich von 100 bis 400 nm, Nanofasern und flockenförmige poröse Partikel meistens mit verschiedenen Kohlenstoffbeschichtungen oder Kohlenstoffkompositen.[101, 102, 103, 104, 105, 99, 106] Hierarchische Sekundärpartikel können durch Sprühtrocknen und anschließender Temperaturbehandlung (bis zu 850°C) mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ erhalten werden.[44, 45, 107] Bei Mohsin et al. [45] wurden Pouchzellen mit porösen NVP-Kompositen als Kathodenaktivmaterial und HC als Anodenaktivmaterial auf deren zyklischen Stabilität untersucht. Nach 300 Zyklen wurde ein Kapazitätserhalt von 88 % von der ursprünglichen Kapazität gemessen. In den gealterten Zellen stieg der Widerstand der HC-Anode maßgeblich an. Bei der post-mortem Untersuchung der HC-Anode war eine Schicht aus Nebenreaktionen auf der Oberfläche der Elektrode zu sehen. Die porösen NVP Partikel zeigten jedoch keine sichtbare Veränderung. Das NVP trug demnach nicht signifikant zu einem Kapazitätsverlust bei.[45] Bei Akcay et al. [44] konnte für das NVP gegen Natriummetall eine Zyklusstabilität bis 1200 Zyklen gezeigt werden und bei Häringer [107] eine hohe C-Ratenverfügbarkeit.

2.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine leistungsfähige Technik, um elektrochemische Systeme zu charakterisieren und deren Verhalten und Eigenschaften zu untersuchen.[108] Unter Berücksichtigung der verwendeten Aktivmaterialien und Elektrodendesigns können Verlustprozesse unterschiedlicher Art auftreten, von denen eine oder mehrere vernachlässigbar oder dominant für den Innenwiderstand sein können. Die Verlustprozesse lassen sich nach der Größenordnung der Zeitkonstanten ordnen und identifizieren. In Abbildung 2.6 werden die auftretenden Verlustmechanismen in Bezug auf ihre Zeitkonstanten bzw. Eigenfrequenzen schematisch dargestellt. Ohmsche Verluste fallen in den Bereich des Ladungstransports bei sehr hohen Frequenzen. Der Bereich von einigen kHz bis wenigen Hz umfasst den Kontaktwiderstand, den Ladungstransfer, die beiden Deckschicht-Widerstände sowie den Elektrolytkonzentrationswiderstand, die alle einen Anteil an den elektrochemischen Reaktionen haben. Die langsameren Diffusionsprozesse mit hohen Zeitkonstanten finden sich im Bereich mHz bis μ Hz. Abhängig von der Ausprägung der einzelnen Verluste sowie der Belastungsart und -dauer ergibt sich ein unterschiedliches Spannungsverhalten der Zelle.[109]

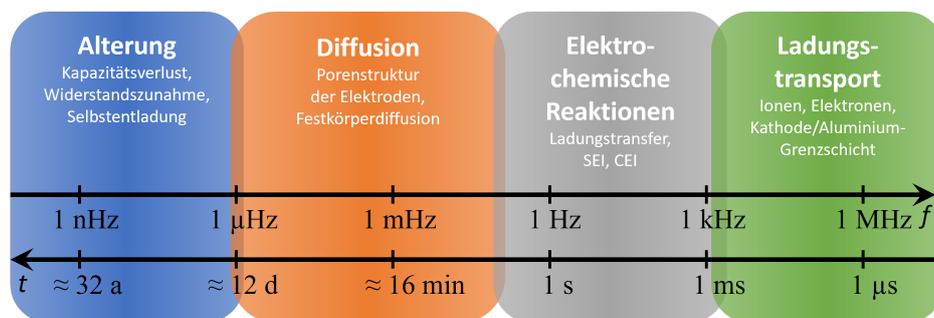


Abbildung 2.15.: Verlustprozesse in elektrochemischen Systemen treten in einer breiten Größenordnung der Frequenz f und Zeit t auf. Basierend auf [109, 110].

2.6.1 Grundlagen

2.6.1.1 Mathematische Beschreibung der Impedanz

Bei Gleichspannung ist der Zusammenhang zwischen der Spannung U und der Stromstärke I abhängig vom Widerstand R (Gleichung 2.10). Je nach von außen aufgebrachtener Spannung und dem Widerstand des Systems stellt sich eine bestimmte Stromstärke ein. Bei einer Wechselspannung ändert sich die aktuelle Spannung $U(t)$ als Funktion der Zeit t . Daher ist die Strom-Antwort $I(t)$ des Systems ebenfalls zeitabhängig. Bei gegebener Spannungsanregung wird die Stromantwort von der Impedanz des Systems bestimmt. Ein allgemeiner Ausdruck für eine periodische Spannungsanregung ist

$$\underline{U}(t) = U_0(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) \cdot (\cos(\varphi_1) + i \sin(\varphi_1)) = U_0 \exp(i(\omega t + \varphi_1)), \quad (2.21)$$

$$\underline{I}(t) = I_0(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) \cdot (\cos(\varphi_2) + i \sin(\varphi_2)) = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi_2)), \quad (2.22)$$

mit der komplexen und zeitabhängigen Spannung $\underline{U}(t)$ und dem komplexen und zeitabhängigen Strom $\underline{I}(t)$, der Spannungs- und Stromamplitude U_0 und I_0 , der imaginären Zahl i und der Kreisfrequenz ω . In der Impedanzspektroskopie wird zum einen die Frequenz f und zum anderen die Kreisfrequenz ω verwendet

$$\omega = 2\pi f. \quad (2.23)$$

Die Gleichungen 2.21 und 2.22 können in bestimmte Beiträge aufgeteilt werden, in einen mobilen und immobilen Beitrag. Der mobile Beitrag zeichnet sich durch die Zeitabhängigkeit aus und ist in $(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t))$ zu finden. Der immobile Beitrag beinhaltet die Phasenverschiebung mit dem Phasenwinkel φ . Dieser immobile Beitrag der Spannung \tilde{U} und des Stroms \tilde{I} erhält die Definition

$$\tilde{U} = U_0 \exp(i\varphi_1), \quad (2.24)$$

$$\tilde{I} = I_0 \exp(i\varphi_2). \quad (2.25)$$

Die Phasenverschiebung zwischen diesen Funktionen ist

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (2.26)$$

Wird eine periodische äußere Spannung angelegt, wird das Stromsignal auf die Spannung referenziert. Aus diesem Grund hat die Spannung keine Phasenverschiebung ($\varphi_1 = 0$). Für eine sinusförmige Spannungsanregung ist die Stromantwort ebenfalls sinusförmig mit einer Phasenverschiebung (Abbildung 2.16).

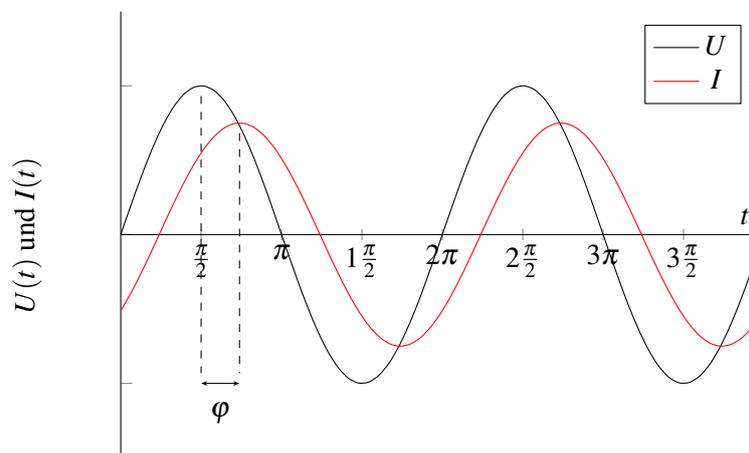


Abbildung 2.16.: Wechselspannung U und die Stromantwort I eines Systems mit ohmschen und kapazitivem Verhalten. Basierend auf [111, 109].

Die Wechselstromimpedanz Z eines Systems ist durch das Verhältnis von \tilde{U} und \tilde{I} definiert

$$Z(i\omega) = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = \frac{U_0}{I_0} \exp(i\varphi). \quad (2.27)$$

Bei der Impedanzspektroskopie ist die Frequenzabhängigkeit wichtiger als die zeitliche Abhängigkeit, deshalb wird eine Fourier- oder Laplace-Transformation durchgeführt, um ausgehend vom Zeitraum den Frequenzraum zu erhalten. Daraus folgt die Definition der Impedanz in Gleichung 2.28 (hier mit der Fourier-Transformation der Spannung $F[U(t)]$ und des Stroms $F[I(t)]$). Das Verhältnis von \tilde{U} und \tilde{I} entspricht dem Verhältnis der Fourier-Transformationen von Spannung und Strom. Es gilt für die Impedanz

$$Z(i\omega) = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = \frac{F[U(t)]}{F[I(t)]}. \quad (2.28)$$

Mit Gleichung 2.29 können die realen Anteile Z' und imaginären Anteile Z'' der Impedanz getrennt werden

$$\frac{U_0}{I_0} \exp(i\varphi) = Z \exp(i\varphi) = Z' + iZ''. \quad (2.29)$$

Elektrotechnische Bauelemente besitzen unterschiedliche Impedanzen. Der reine ohmsche Widerstand R ist frequenzunabhängig, d. h. der Imaginärteil $Z'' = 0$ (Gleichung 2.30). Eine Spule induziert eine Phasenverschiebung von 90° . Die Impedanz ist rein imaginär und im positiven Bereich $Z'' > 0$ (Gleichung 2.31). Ein idealer Kondensator, besitzt ausschließlich einen frequenzabhängigen Imaginärteil und einer Phasenverschiebung um -90° . Daher sind die Impedanzen stets negativ $Z'' < 0$. Die Messgröße in einem Kondensator ist die Kapazität C (Gleichung 2.32). Ein Constant Phase Element (CPE) ist ein Element, welches nicht direkt aus einer physikalische Betrachtung folgt. Es kann einen Widerstand, eine Spule oder einen Kondensator abbilden. Gleichung 2.33 beschreibt die Impedanz eines CPE. Für $\alpha = 1$ ist das CPE ein Kondensator, für $\alpha = 0$ ein Widerstand und für $\alpha = -1$ eine Spule. Auch das Verhalten eines Diffusionselementes wie das Warburg-Element kann mit einem CPE für $\alpha = 0,5$ beschrieben werden.

$$\text{Widerstand:} \quad Z = R, \quad (2.30)$$

$$\text{Spule:} \quad Z = L_{\text{Induktion}} \omega i, \quad (2.31)$$

$$\text{Kondensator:} \quad Z = \frac{1}{C \omega i}, \quad (2.32)$$

$$\text{CPE:} \quad Z = \frac{1}{Q(\omega i)^\alpha}. \quad (2.33)$$

Für diese Arbeit wird das CPE ausschließlich als eine reale Annäherung des kapazitiven Verhaltens verwendet was bedeutet, dass für α nur Werte zwischen 0,7 und 1 akzeptiert werden. Die Messgrößen sind die Quasi-Kapazität Q und der Exponent des CPE α . Bei der Verwendung eines CPE entsteht allerdings das Problem, dass die erhaltene Quasi-Kapazität des CPE keine reale Kapazität besitzt. Um eine reale Doppelschicht-Kapazität C_{dl} daraus zu berechnen, gibt es verschiedene Ansätze, gängig ist die Brug-Gleichung [112]

$$C_{dl} = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{1-\frac{1}{\alpha}}. \quad (2.34)$$

2.6.1.2 Graphische Darstellung

Zur graphischen Darstellung von Impedanzen bzw. Impedanzspektren wird häufig ein Nyquist-Diagramm verwendet. Darin werden die realen und imaginären Anteile gegeneinander aufgetragen. Die Frequenzabhängigkeit kann sichtbar gemacht werden, wenn den Messpunkten deren jeweiligen Frequenzen hinzugefügt werden. Die Frequenzabhängigkeit kann deutlicher mit dem Bode-Diagramm dargestellt werden. Im Bode-Diagramm wird der Realteil, der Imaginärteil, der Betrag der Impedanz oder der Phasenwinkel als Funktion der Frequenz dargestellt. In den Abbildungen 2.17, 2.18 und 2.19 sind einfache elektrotechnische Bauelemente im Nyquist-Diagramm und im Bode-Diagramm mit dem Phasenwinkel als Funktion der Frequenz dargestellt.

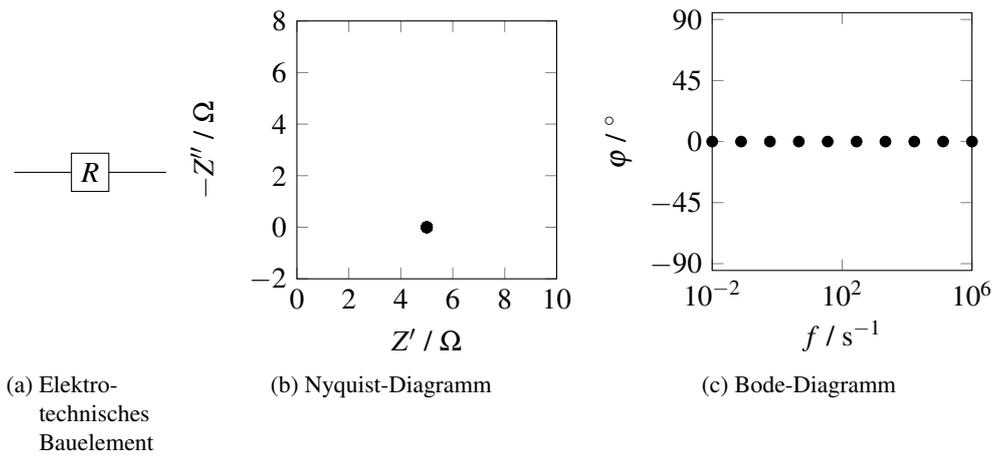


Abbildung 2.17.: Darstellung eines Gleichstrom-Widerstands nach Gleichung 2.30.

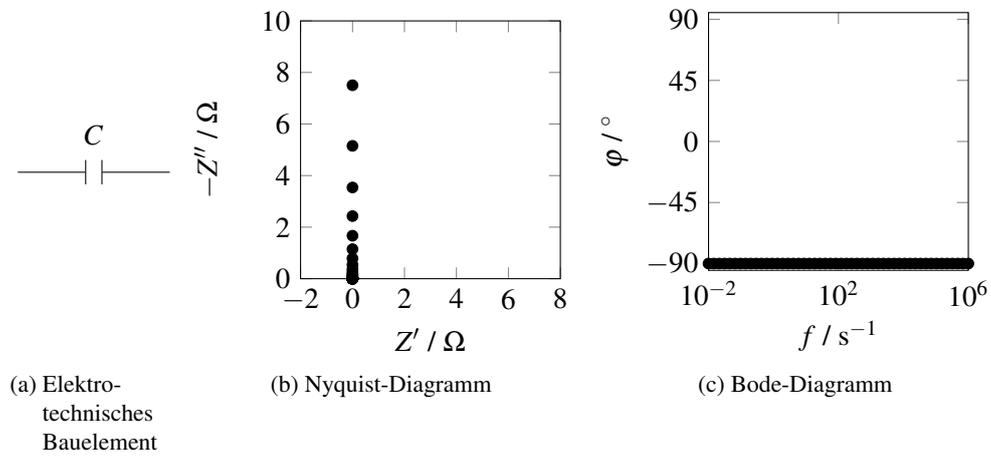


Abbildung 2.18.: Darstellung eines idealen Kondensators nach Gleichung 2.32.

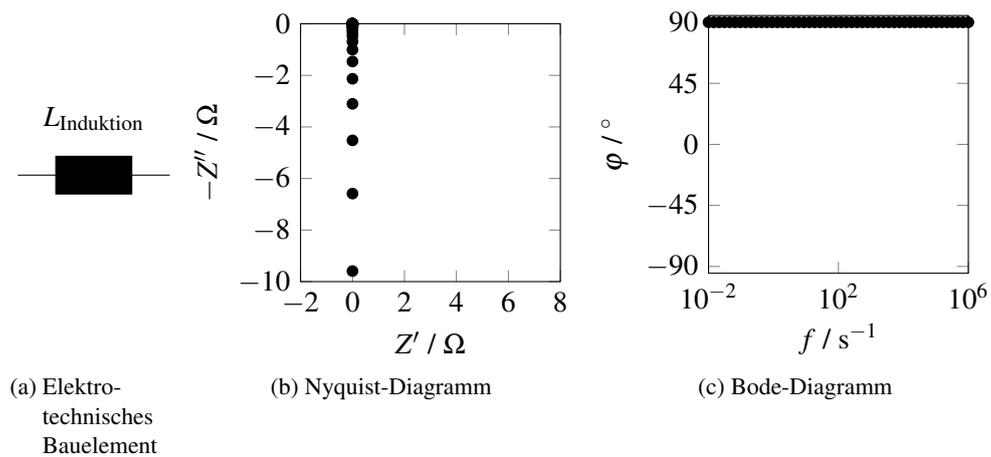


Abbildung 2.19.: Darstellung einer idealen Spule nach Gleichung 2.31.

2.6.1.3 Ersatzschaltbilder

Die gesamte Impedanz (Z_{ges}) eines elektrotechnischen und elektrochemischen Systems ist aus den Impedanzen der einzelnen Komponenten und deren Wechselwirkung zusammengesetzt. Sind die Komponenten in einer Serien- oder Parallelschaltung angeordnet, gilt:

$$Z_{\text{Serien}} = Z_1 + Z_2, \quad (2.35)$$

$$Z_{\text{Parallel}} = \left[\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right]^{-1}. \quad (2.36)$$

In elektrochemischen Systemen können Impedanzspektren mit einfachen elektrotechnischen Bauelementen beschrieben werden. Um aus einer Impedanzspektroskopie physikalische Größen, wie Widerstand R , Kapazität C und Induktion $L_{\text{Induktion}}$ des Systems zu erhalten, werden Ersatzschaltbilder verwendet.

Hierzu ein Beispiel: Ein Widerstand ist parallel zu einem Kondensator und dieser seriell zu einem weiteren Widerstand geschaltet (Abbildung 2.20(a)). Das zugehörige Nyquist-Diagramm ist in Abbildung 2.20(b) zu sehen, in dem der negative Imaginärteil $-Z''$ über dem Realteil Z' aufgetragen ist. Das Nyquist-Diagramm zeigt eine Verschiebung auf der Realachse um R_1 und einen anschließenden Halbkreis mit dem Durchmesser R_2 . In diesem Diagramm sind die Frequenzen nicht direkt ablesbar, aber die hohen Frequenzen befinden sich links und die niedrigen Frequenzen rechts. Die Abbildung 2.20(c) zeigt das zugehörige Bode-Diagramm mit dem Phasenwinkel als Funktion der Frequenz. Ein Phasenwinkel von 0 gibt das Verhalten eines Widerstands wieder, was in diesem Beispiel bei sehr hohen und niedrigen Frequenzen der Fall ist. Dazwischen findet eine Überlagerung von Widerstands- und Kondensatorverhalten statt. Mathematisch lässt sich dieses Verhalten mit Gleichung 2.37 beschreiben. Nach den Kirchhoffschen Gesetzen lassen sich serielle und parallele elektrotechnische Bauelemente zusammensetzen. Der erste Term R_1 ist frequenz-unabhängig und deshalb eine horizontale Verschiebung auf der Realachse. Bei $\omega \rightarrow 0$ wird der Term $(C_2\omega i)$ sehr klein und somit ist die Impedanz nahezu real und entspricht $R_1 + R_2$

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + C_2\omega i}. \quad (2.37)$$

Als Zeitkonstante τ_{RC} eines solchen Systems entspricht dem Kehrwert der frequenz am Hochpunkt des Halbkreises in Abbildung 2.20 und wird berechnet mit

$$\frac{1}{\tau_{RC}} = \frac{1}{RC} = 2\pi f_{RC}. \quad (2.38)$$

Eine Verwindung von CPE anstatt eines Kondensators, d.h. $\alpha < 1$, würde zu einer Stauchung des Halbkreises im Nyquist-Diagramm führen.

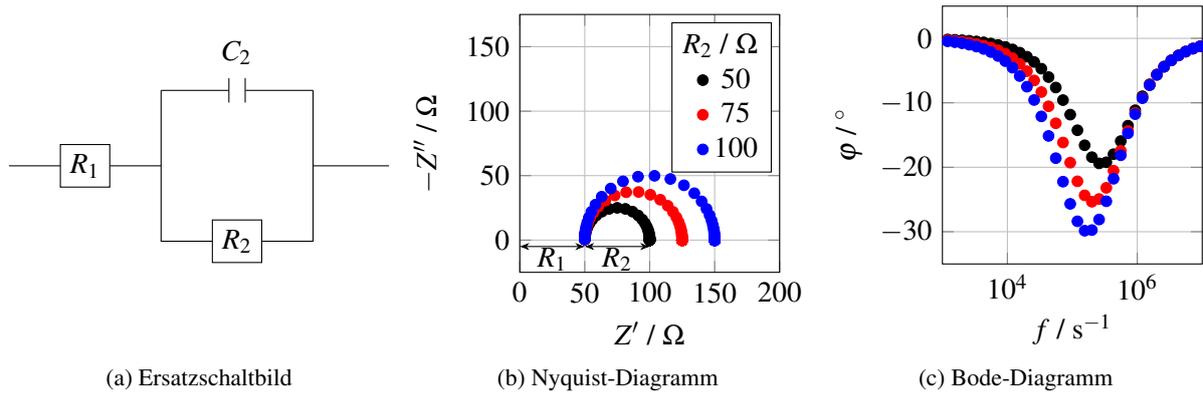


Abbildung 2.20.: Ersatzschaltbild und Impedanzverhalten nach Gleichung 2.37 mit den Werten: $R_1 = 50 \Omega$; $C_2 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ F}$.

2.6.2 Transmission-Line Model (TLM)

Batterieelektroden sind poröse Strukturen, die während der Impedanzmessung zyklisch polarisiert werden. Die Elektrodenporosität führt zu einem Verlustprozess der Ionen im Elektrolyten die sich in der Porenstruktur bewegen. In erster Näherung kann die Porenstruktur als eine zylindrische Pore in der Elektrode beschrieben werden. Das Transmission-Line Model (TLM) ist ein Modell, welches die Impedanz einer zylindrischen Pore beschreibt. Grundsätzlich besteht es aus Widerständen und Kondensatoren/CPE, die in serieller und paralleler Weise in einem Kettenleiter verschaltet sind. In Abbildung 2.21 sind drei mögliche Anordnungen von TLM gezeigt. Die Überführung eines Kettenleiters (engl.: *transmission line*) in ein Modell, dem so genannten de Levie Modell (1963) war ein Meilenstein bei der Entwicklung des TLM.[113]

2.6.2.1 Grundlagen

Bisquert et al. [114, 115] formulierten eine mathematische Beschreibung der Impedanz für eine zylindrische Pore. Darin gibt es drei Parameter: zum einen den elektrischen Widerstand R_{el} des Feststoffes, den ionischen Widerstand R_{ion} des Elektrolyten in der Pore und ζ die Impedanz an der Grenzfläche zwischen Porenwand und Elektrolyt. Für die allgemeine Porenimpedanz gilt:

$$Z_{\text{TLM,allgemein}} = \frac{R_{\text{el}}R_{\text{ion}}}{R_{\text{el}} + R_{\text{ion}}} \left(L + \frac{2\lambda}{\sinh(L/\lambda)} \right) + \lambda \frac{R_{\text{el}}^2 + R_{\text{ion}}^2}{R_{\text{el}} + R_{\text{ion}}} \coth \frac{L}{\lambda}, \quad (2.39)$$

$$\lambda = \left(\frac{\zeta}{R_{\text{el}} + R_{\text{ion}}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.40)$$

Dieser Fall beschreibt das Schema in Abbildung 2.21(a). Die Widerstände R_{el} und R_{ion} sind die Summe der Inkremente r_e und r_i , wie ζ die Summe aus z_0 ist. In Abbildung 2.21(b) wird angenommen, dass

der elektrische Widerstand in der Elektrode vernachlässigbar klein ist im Vergleich zum ionischen Widerstand im Elektrolyten. z_O kann einen Ladungsübertritt repräsentieren. Dann wäre z_O ein Widerstand parallel zu einem Kondensator (bzw. CPE). Ein Ladungsübertritt findet somit in jedem Inkrement der Transmission-Line statt. Für den Fall, dass ein Ladungsübertritt verhindert wird, findet nur Polarisation und Doppelschichtausbildung an der Porenwand statt (Abbildung 2.21(c)). Dann ist $z_O = Z_{Kondensator}$ bzw. $z_O = Z_{CPE}$ (Gleichung 2.32 und 2.33).

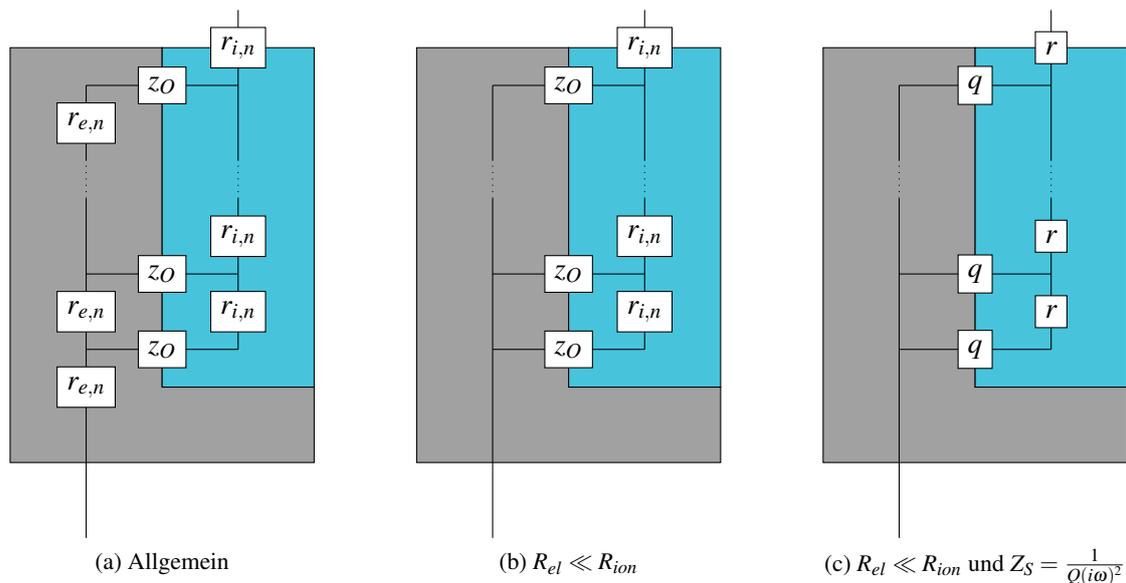


Abbildung 2.21.: Anwendung einer transmission line auf eine Pore in einer Elektrode für unterschiedliche Fälle. Zu sehen ist der Querschnitt einer halbierten zylindrischen Pore mit eingezeichneten inkrementellen Widerständen und Impedanzen. Der graue Bereich repräsentiert die Elektrode und der blaue Bereich die mit Elektrolyt gefüllte Pore. Im allgemeinen Fall (a) werden alle Widerstände und Impedanzen berücksichtigt. Wenn $R_{el} \ll R_{ion}$ (b) gilt, dann kann der elektrische Widerstand in der Elektrode vernachlässigt werden. Wenn zusätzlich die Impedanz an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt sich wie ein CPE verhält, gilt der Fall in (c).

Die im Folgenden beschriebene Herleitung ist dem Lehrbuch *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* von A. Lasia entnommen.[112] Eine weitere Herleitung zu einer Transmission-Line ausgehend von der Diffusion ist in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* nachzulesen.[116]

Die Pore wird ausschließlich mit Wechselspannung beansprucht. Es wird angenommen, dass R_{el} vernachlässigbar klein ist, damit ist $R_{ion} \gg R_{el} \approx 0$, was der Abbildung 2.21(b,c) entspricht. In diesem einfachen Transmission-Line Model wird eine zylindrische Pore mit der Porenlänge L und dem Porenradius r_{pore} betrachtet. Wird eine mit Elektrolyt gefüllte Pore mit einer Wechselspannung beansprucht, wird ein wechselnder Ionenstrom innerhalb der Pore induziert. Der Ionenstrom fällt mit zunehmender Porenlänge ab, da sich Ionen an der Porenwand anlagern und eine Doppelschicht ausbilden. Mit steigen-

der Porenlänge nimmt der ionische Widerstand der Pore zu und somit die Spannung ab. Dieses Verhalten kann mithilfe zweier Differentialgleichungen beschrieben werden. Die Gleichung 2.41 beschreibt den Stromabfall über die Porenlänge und die Gleichung 2.42 den Spannungsabfall:

$$\frac{d\tilde{I}}{dx} = \frac{\tilde{U}}{z}, \quad (2.41)$$

$$\frac{d\tilde{U}}{dx} = -R_{\text{ion}}\tilde{I}. \quad (2.42)$$

Darin ist x eine örtliche Variable, die Werte zwischen 0 an der Porenöffnung und dem Porenboden gleich L annimmt, z ist die Impedanz der Porenwand (Ωcm); für ideal polarisierbare Porenwände ist $z_{\text{Kondensator}} = 1/(i\omega)C$ und für nicht ideale $z_{\text{CPE}} = 1/Q(i\omega)^\alpha$ (Abbildung 2.21(c)). R_{ion} ist der ionische Widerstand des Elektrolyten pro Porenlänge und ist

$$R_{\text{ion}} = \frac{R_{\Omega,p}}{L} = \frac{\rho_{\text{ion}}L}{\pi r_{\text{Pore}}^2} = \frac{\rho_{\text{ion}}}{\pi r_{\text{Pore}}^2}, \quad (2.43)$$

mit $R_{\Omega,p}$ dem gesamten ionischen Widerstand der Pore. Die Impedanz an den Porenwänden z kann mit spezifischen Einheiten, wie der spezifischen Doppelschichtkapazität C_{dl} beschrieben werden, wobei A_{Pore} die Mantelfläche der Pore ist

$$z = \frac{1}{i\omega C_{\text{dl}}} \cdot \frac{L}{A_{\text{Pore}}} = \frac{1}{i\omega C_{\text{dl}}} \cdot \frac{L}{2\pi r_{\text{Pore}}L}. \quad (2.44)$$

Über die 2. Ableitung von $\tilde{U}(x)$ können die Differentialgleichungen 2.41 und 2.42 verknüpft werden zu

$$\frac{d^2\tilde{U}}{dx^2} = -R_{\text{ion}}\frac{d\tilde{I}}{dx} = \frac{R_{\text{ion}}}{z}\tilde{U}. \quad (2.45)$$

An der Porenöffnung bei $x = 0$ ist die Spannung der von außen aufgetragenen Spannung \tilde{U}_0 äquivalent. Am Porenboden bei $x = L$ ist die Spannungsänderung gleich Null. Damit gelten die Randbedingungen:

$$x = 0 \quad \tilde{U} = \tilde{U}_0, \quad (2.46)$$

$$x = L \quad \frac{d\tilde{U}}{dx} = 0. \quad (2.47)$$

Mit diesen Randbedingungen folgt aus der Differentialgleichung 2.45 folgende Lösung für \tilde{U}

$$\tilde{U} = \tilde{U}_0 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}} \cdot (L-x)\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}} \cdot (L)\right)}. \quad (2.48)$$

Mit dem Zusammenhang in Gleichung 2.48 kann die lokale Spannung \tilde{U} über die Porenlänge berechnet werden. Die Frequenzabhängigkeit der lokalen Spannung \tilde{U} wird über den Parameter z bestimmt,

wegen der Kreisfrequenz ω (Gleichung 2.44). Die Gleichung 2.48 wird verwendet, um den Einfluss der Frequenz f auf die lokale Spannung als Funktion der Ortsvariable x zu untersuchen. Abbildung 2.22(a) zeigt, dass eine Verringerung der Frequenz die lokale Spannung erhöht. Das ist damit zu erklären, dass eine geringere Frequenz zu einer längeren Periodendauer führt, in der der Ionenstrom fließt. Das führt zu einer erhöhten ionischen Ladungsmenge, die in die Pore eintritt. Bei geringen Frequenzen stehen somit viele Ionen zur Verfügung, um an der Porenwand eine Doppelschicht auszubilden und dadurch tiefer in die Pore eindringen können. Eine erhöhte Ionenkonzentration führt zu einer höheren lokalen Spannung im Elektrolyten.

Mithilfe der Gleichung 2.48 kann neben der Frequenzabhängigkeit der Einfluss der Porengeometrie untersucht werden. Dazu wird die Frequenz konstant gehalten und der Porenradius r_{Pore} variiert. Eine Verringerung des Porenradius führt einmal dazu, dass die Mantelfläche der zylindrischen Pore abnimmt und somit die Kapazität an der Porenwand herabsetzt (Gleichung 2.44). Der ionische Widerstand R_{ion} ist umgekehrt proportional vom Quadrat des Porenradius abhängig (Gleichung 2.43). Eine Verringerung des Porenradius, führt somit zu einer Steigerung des ionischen Widerstands. Abbildung 2.22(b) zeigt, dass eine Verringerung des Porenradius dazu führt, dass die lokale Spannung sinkt. Der starke Anstieg von R_{ion} bei Verringerung des Porenradius führt dazu, dass der Spannungsabfall größer ausfällt, wie es bereits Gleichung 2.48 zeigt.

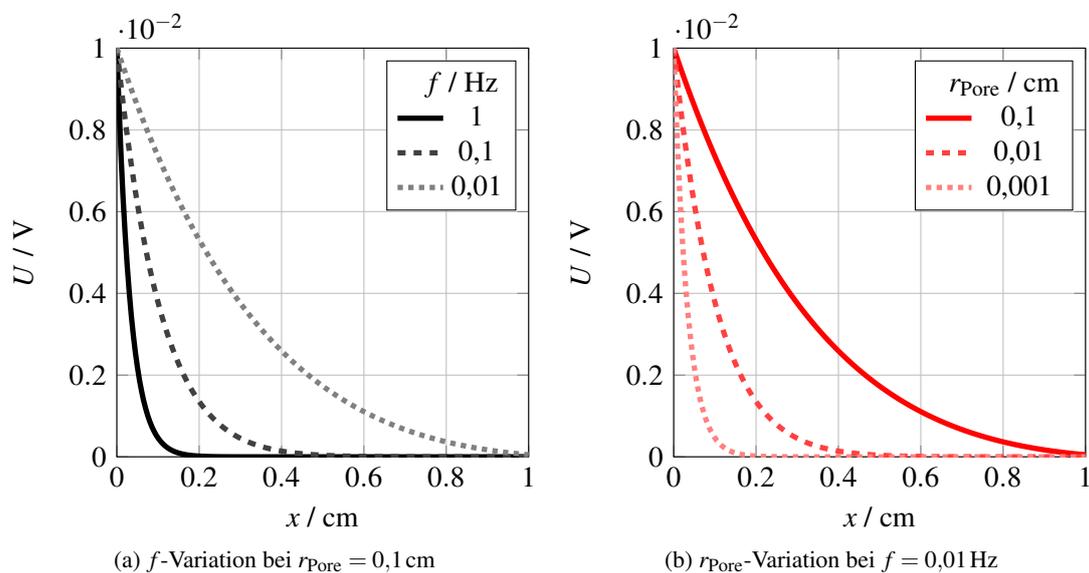


Abbildung 2.22.: Simulierter Spannungsabfall über die Porentiefe x Gleichung 2.48. Parameter: $\tilde{U}_0 = 10\text{ mV}$, $\rho_{\text{ion}} = 2857\ \Omega\text{cm}$, $L = 1\text{ cm}$, $C_{dl} = 10\ \mu\text{Fcm}^{-2}$. Zur Berechnung dieser Graphen ist darauf zu Achten, dass ein Programm verwendet wird, das zur Berechnung imaginärer Zahlen geeignet ist. In diesem Beispiel wurde ein MatLab Skript verwendet, dessen Code im technischen Anhang D.1 zu finden ist.

Die Ableitung der Gleichung 2.48 ist

$$\frac{d\tilde{U}}{dx} = -\tilde{U}_0 \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}} \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}}(L-x)\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}}L\right)}. \quad (2.49)$$

Bei $x = 0$ tritt die gesamte Impedanz der Pore auf. Der Bruch in Gleichung 2.49 lässt sich für $x = 0$ vereinfachen mit $\tanh(\dots)$. Daraus folgt ein Ausdruck in Gleichung 2.50 für die Spannungsänderung am Poreneingang, was mit $-R_{\text{ion}}\tilde{I}_0$ (Gleichung 2.41) gleichgesetzt werden kann

$$\left. \frac{d\tilde{U}}{dx} \right|_{x=0} = -\tilde{U}_0 \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}} \tanh\left(\sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}}L\right) = -\tilde{I}_0 R_{\text{ion}}. \quad (2.50)$$

Die Porenimpedanz Z_{TLM} ist gleich der Wechselspannung am Poreneingang \tilde{U}_0 geteilt durch dem Wechselstrom am Poreneingang \tilde{I}_0

$$Z_{\text{TLM}} = \frac{\tilde{U}_0}{\tilde{I}_0} = \sqrt{R_{\text{ion}}z} \coth\left(L \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{z}}\right). \quad (2.51)$$

Verhält sich die Impedanz der Porenwand wie ein idealer Kondensator ist z gleich Gleichung 2.32 und für die Porenimpedanz folgt daraus

$$Z_{\text{TLM,Kondensator}} = \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{C_i \omega}} \coth\left(L \sqrt{R_{\text{ion}} C_i \omega}\right). \quad (2.52)$$

Wenn sich die Porenimpedanz nicht wie ein idealer Kondensator verhält, kann ein CPE verwendet werden. Dann kann z mit Gleichung 2.33 beschrieben werden. Für die Porenimpedanz gilt in diesem Fall

$$Z_{\text{TLM,CPE}} = \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{Q(i\omega)\alpha}} \coth\left(L \sqrt{R_{\text{ion}} Q(i\omega)\alpha}\right). \quad (2.53)$$

2.6.2.2 Grenzwertbetrachtung

Die analytische Form der hergeleiteten mathematischen Beschreibung des TLM in Gleichung 2.53 bietet die Möglichkeit, Grenzwertbetrachtungen durchzuführen. Bei hohen Frequenzen nähert sich der Kotangens hyperbolicus 1 an und nach dem Umstellen folgt

$$Z_{\text{Pore}} \cong \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{Q_S(\omega i)\alpha}} = \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{Q_S}} (\omega i)^{-\alpha/2}. \quad (2.54)$$

Der erste Term in der Gleichung 2.54 ist konstant, wohingegen der zweite die Beiträge des Real- und Imaginärteils beschreibt. Dieser zweite Term lässt sich auch als trigonometrische Funktionen ausdrücken,

was die Möglichkeit bietet, den Exponent des CPE (α) im Nyquist-Diagramm zu untersuchen, es folgt

$$(\omega i)^{-\alpha/2} = \left(\cos\left(\frac{\pi}{4} \cdot \alpha\right) - i \sin\left(\frac{\pi}{4} \cdot \alpha\right) \right). \quad (2.55)$$

Nach Gleichung 2.55 ist für $\alpha = 1$ der Realteil gleich dem Imaginärteil und im Nyquist-Diagramm eine Steigung von -45° zu sehen. Für $\alpha < 1$ wird die Steigung größer als -45° zugunsten des Realteils.

Bei kleinen Frequenzen hingegen wird $\omega \rightarrow 0$. Mit der Reihenentwicklung von $\coth(x)/x \approx 1/3 + 1/x^2$, wird die Gleichung 2.53 zu

$$Z_{Pore} = \frac{R_{ion}L}{3} + \frac{1}{Q_S} \cdot (\omega i)^{-\alpha}. \quad (2.56)$$

Gleichung 2.56 zeigt, dass die Impedanz in diesem Bereich durch einen Widerstand in Reihe zu einem Kondensator repräsentiert werden kann. Der Widerstand ist demnach ein Drittel von dem gesamten ionischen Widerstand der Pore. Der letzte Term in Gleichung 2.56 als trigonometrische Funktionen dargestellt ist Gleichung 2.57 gezeigt

$$(\omega i)^{-\alpha} = \left(\cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \alpha\right) - i \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \alpha\right) \right). \quad (2.57)$$

Für $\alpha = 1$ wird der reale Teil gleich 0 und der imaginäre gleich -1 , was bedeutet, dass die Impedanz in diesem Bereich vollständig imaginär ist und durch eine -90° Steigung im Nyquist-Diagramm dargestellt ist. Physikalisch bedeutet das rein kapazitives Verhalten. Ist α jedoch kleiner 1, dann erhält die Impedanz reale Anteile. Interessanterweise ist das Verhältnis der Winkel bei niedriger und hoher Frequenz immer gleich 2 ist, auch wenn $\alpha < 1$. [117, 115]

2.6.2.3 Diskussion der Simulationsergebnisse der Porenimpedanz

Basierend auf dem TLM in Gleichung 2.53 wird das Impedanzverhalten einer Pore simuliert und diskutiert. Im Anhang D.2 ist das MatLab-Skript gezeigt, das zur Berechnung von Gleichung 2.53 verwendet wird. Abbildung 2.23(a) zeigt das Nyquist-Diagramm, welches im wesentlichen aus zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung besteht. Diese Steigungen werden im Bode-Phasenwinkel-Diagramm (b) als Phasenwinkel (φ) ausgegeben. Bei sehr hoher Frequenz ist $\varphi = -45^\circ$ und bei sehr niedriger Frequenz ist $\varphi = -90^\circ$. Diese Werte entsprechen den Steigungen im Nyquist-Diagramm. In dem Bereich von $\varphi = -45^\circ$ findet Diffusion der Ionen in die Pore statt und die Beiträge zur Impedanz sind $-Z'' = Z'$. Abbildung 2.22(a) zeigt wie die Eindringtiefe mit abnehmender Frequenz zunimmt. Ist die Frequenz so gering, dass die Spannungsamplitude und damit der Ionenstrom den Boden der Pore erreichen, kann es keine weiteren Beiträge des ionischen Widerstands geben. Aus diesem Grund nimmt die Steigung der zweiten Gerade im Nyquist-Diagramm -90° an. In diesem Bereich findet ausschließlich weitere Polarisierung der Porenwände statt. Da die Porenwände bereits bei höherer Frequenz polarisiert waren, steigt der kapazitive Widerstand auf der $-Z''$ Achse sehr schnell an. Zwischen den beiden klar abgetrennten Steigungsbereichen findet ein Übergangsbereich zwischen dem diffusiven und polarisierenden Verhalten

statt. Im Bode-Phasenwinkel-Diagramm ähnelt diese Stelle der Form einer Schulter und wird deshalb so genannt. Das Bode-Impedanz-Diagramm zeigt in der doppellogarithmischen Auftragung ebenfalls zwei Geraden unterschiedlicher Steigung.

Die drei Parameter, ionischer Widerstand (R_{ion}), Quasi-Kapazität des CPE (Q) und Exponent des CPE (α) können variiert werden, um das Modell an Messdaten anzupassen. In den Abbildungen 2.23, 2.24 und 2.25 sind Nyquist- und Bode-Diagramme gezeigt, in denen für die Parameter Q , α und R_{ion} unterschiedliche Werte eingesetzt wurden.

Wird die Quasi-Kapazität des CPE (Q) im TLM erhöht, ändert sich die Form der Kurve im Nyquist-Diagramm nicht (Abbildung 2.23(a)). Allein die Lage der Datenpunkte wird verschoben, was insbesondere bei niedrigen Frequenzen zu beobachten ist. Je höher Q , desto geringer der kapazitive Anteil $-Z''$ bei gleicher Frequenz. Mit steigendem Q verschiebt sich im Bode-Phasenwinkel-Diagramm die Schulter des Übergangs zu niedrigeren Frequenzen (Abbildung 2.23(b)). Im Bode-Impedanz-Diagramm sinkt die Impedanz, wenn Q steigt.

Der Exponent des CPE (α) zeigt bei $\alpha = 1$ das gleiche Ergebnis wie ein idealer Kondensator. Das TLM verhält sich bei niedriger Frequenz rein kapazitiv, deshalb wird in Abbildung 2.24 zunächst dieser Bereich betrachtet. Wird α verringert, steigt der Phasenwinkel ausgehend von -90° und führt zu niedrigeren Steigungen im Nyquist-Diagramm. Auch der Phasenwinkel bei hohen Frequenzen steigt mit sinkendem α , jedoch nicht im gleichen Ausmaß. Im Bode-Impedanz-Diagramm ist eine Verkippung um die Übergangsfrequenz zu beobachten.

Die Variation des ionischen Widerstands R_{ion} ist in Abbildung 2.25 gezeigt. Die deutlichste Änderung ist im Nyquist-Diagramm zu erkennen. Je größer R_{ion} , desto weiter verschiebt sich die -90° Gerade zu höheren Z' Werten und parallel zu $-Z''$. Die Schulter im Bode-Phasenwinkel-Diagramm verschiebt sich mit steigendem R_{ion} zu geringeren Frequenzen. Im Bode-Impedanz-Diagramm ist Z bei hohen Frequenzen etwas nach oben verschoben. Für $R_{\text{ion}} = 100 \Omega \text{m}^{-1}$ wird der Realanteil bei sehr geringen Frequenzen gleich $33,33 \Omega$, was einem Drittel des gesamten ionischen Widerstands entspricht (Abbildung 2.25). Dies ist eine einfache Möglichkeit über die graphische Auswertung des Nyquist Diagramms R_{ion} zu erhalten. In der Literatur wird oft vereinfacht angenommen, dass der ionische Widerstand R_{ion} , der laut Definition (Gleichung 2.43) auf die Porenlänge normiert ist, dem gesamten ionischen Widerstand in der Pore entspricht.[118, 119] Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn die Porenlänge $L = 1 \text{m}^1$ gilt. In der Simulation zu Abbildung 2.25 tritt genau dieser Fall ein. Deshalb, ist der graphisch entnommene ionische Widerstand für die gesamte Pore, gleich dem R_{ion} .

2.6.2.4 Experimentelle Untersuchungen

Ein experimenteller Beleg wurde von Sharma et al. [120] erarbeitet, die an einer Graphitplatte mit variierenden Lochdurchmessern, und -tiefen das Verhalten von einem TLM untersuchten. Die mit dem TLM

¹Für den Fall, dass R_{ion} die Einheit Ωm besitzt.

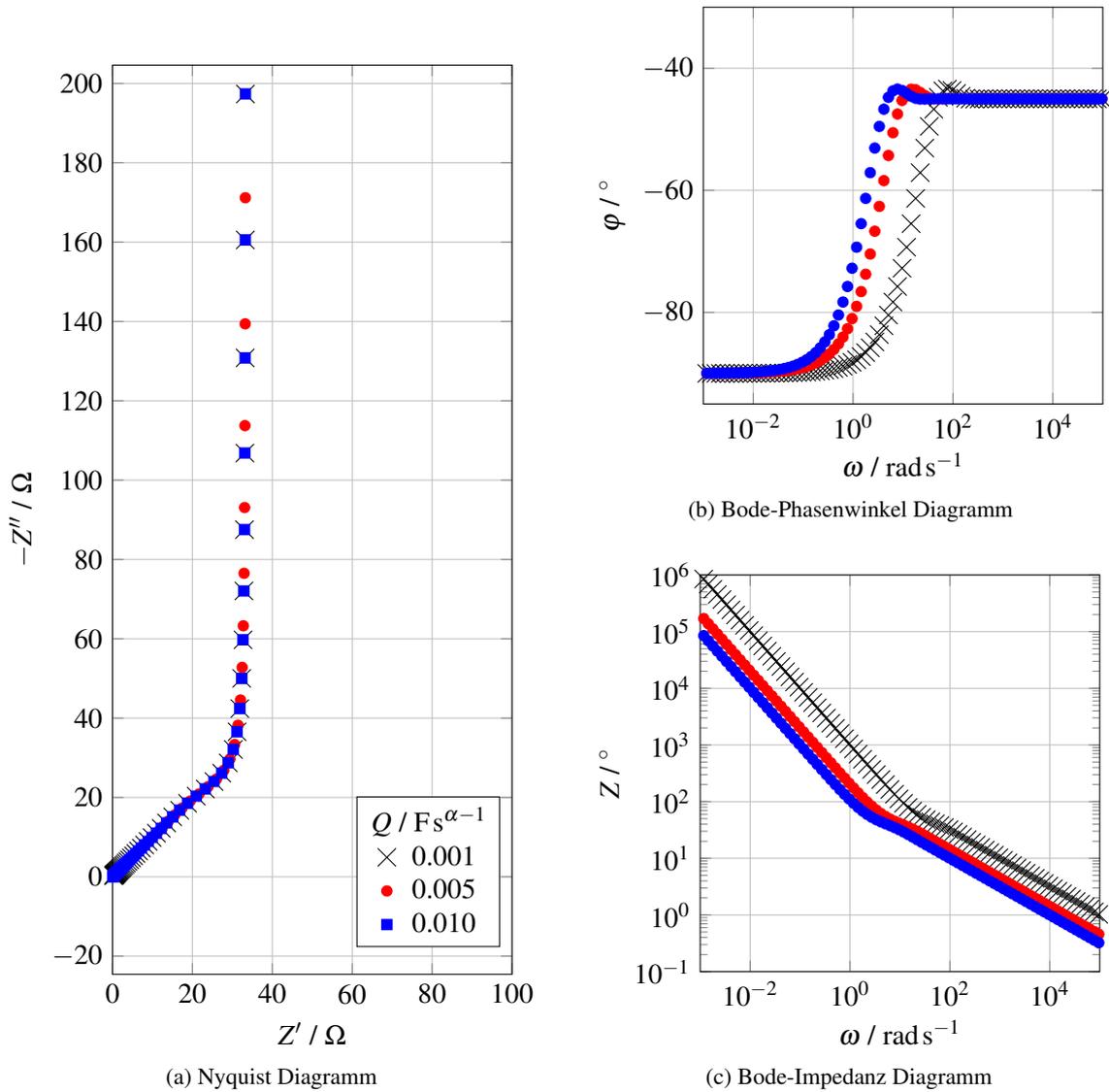


Abbildung 2.23.: Simulation einer zylindrischen Pore als Q -Variation mit dem TLM nach Gleichung 2.53 mit den Parametern $R_{\text{ion}} = 100\Omega$, $\alpha = 1$ und $L = 1$ m. Farbliche Zuordnung entsprechend (a).

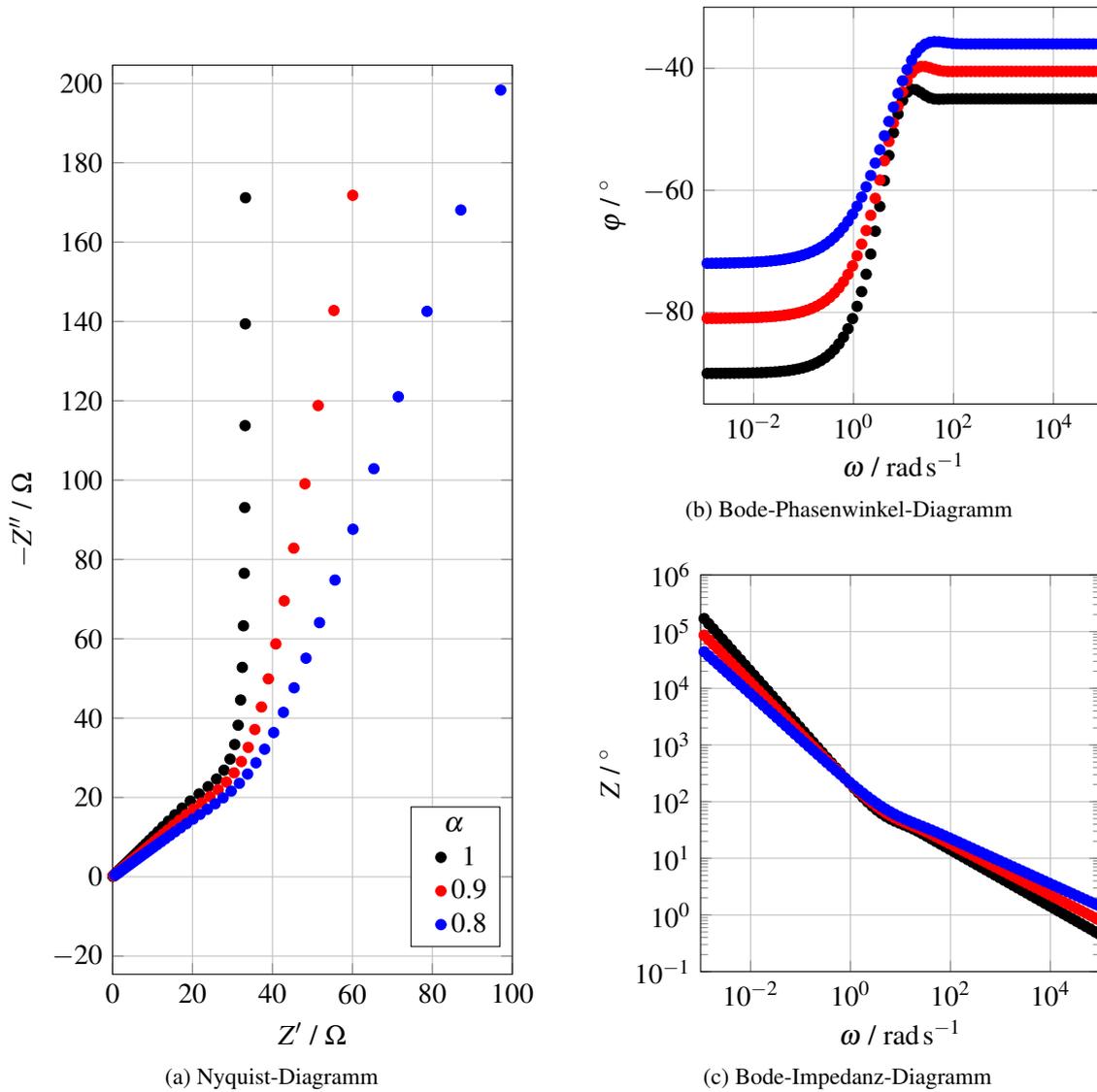


Abbildung 2.24.: Simulation einer zylindrischen Pore als α -Variation mit dem TLM nach Gleichung 2.53 mit den Parametern $R_{\text{ion}} = 100\Omega$, $Q = 0,005\text{Fs}^{\alpha-1}$ und $L = 1\text{m}$. Farbliche Zuordnung entsprechend (a).

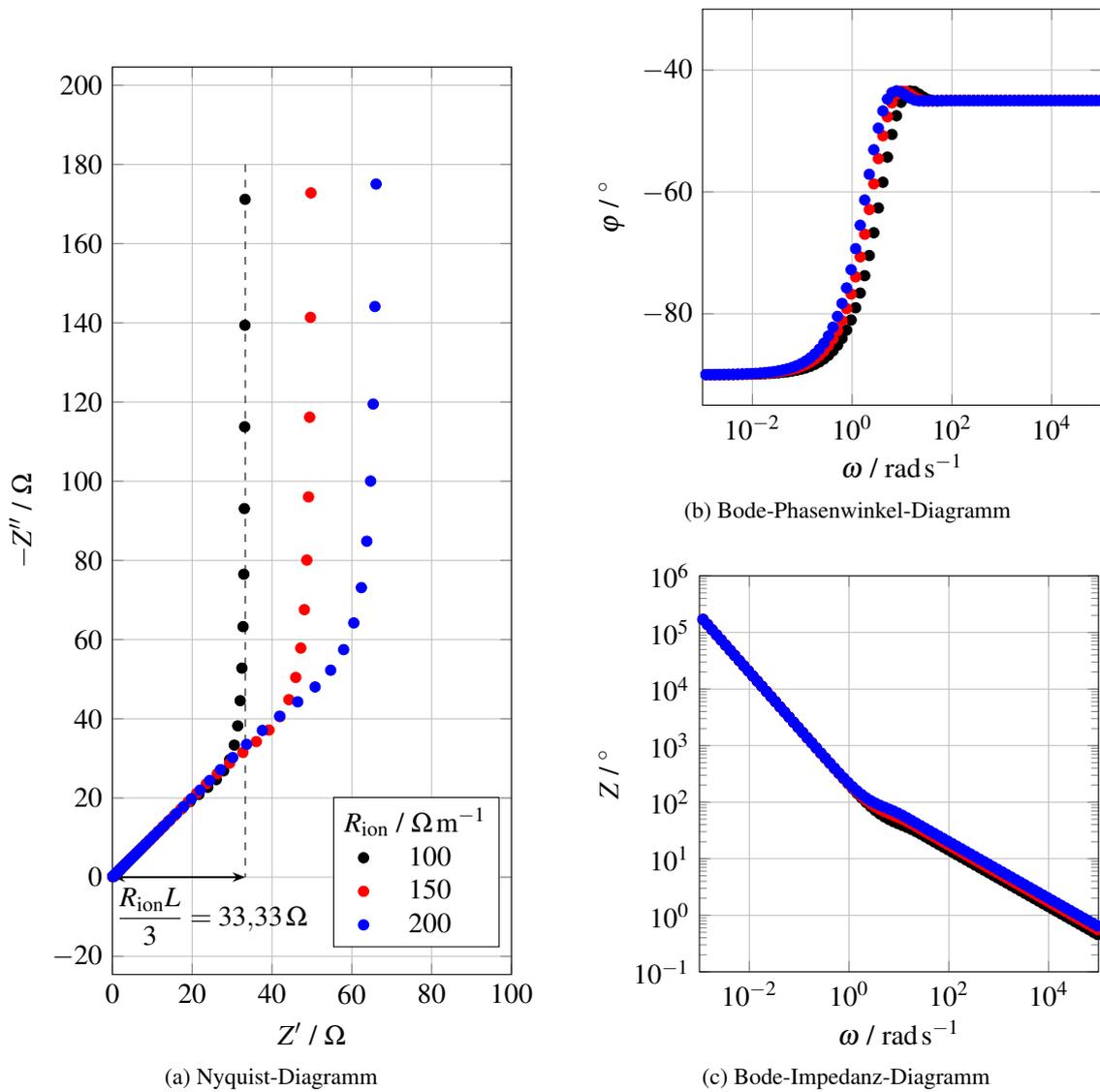


Abbildung 2.25.: Simulation einer zylindrischen Pore als R_{ion} -Variation mit dem TLM nach Gleichung 2.53 mit den Parametern $Q = 0,005 \text{Fs}^{\alpha-1}$, $\alpha = 1$ und $L = 1 \text{m}$. Farbliche Zuordnung entsprechend (a).

vorausgesagten Abhängigkeiten von Porentiefe, Porenradius und Elektrolytleitfähigkeit konnten alle experimentell bestätigt werden. Im Bode-Phasenwinkel-Diagramm ist der Übergang von einem Phasenwinkel von -45° zu -90° ein markanter Punkt. Die zugehörige Frequenz wird als Übergangsfrequenz $f_{\ddot{u}}$ bezeichnet und kann mit der Gleichung 2.58 berechnet werden

$$f_{\ddot{u}} = \frac{9r_{\text{Pore}}}{4\rho_{\text{ion}}L^2C_{\text{dl}}}. \quad (2.58)$$

Experimentell konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Porenradius und die Porenlänge in gegensätzlicher Weise die Übergangsfrequenz im Bode-Phasenwinkel-Diagramm beeinflussen und dass der Einfluss der Porenlänge stärker ist als der des Porenradius.[120]

Zur Untersuchung der Einflüsse auf den Exponent des CPE (α) wurden außerdem identische Loch-/Porengeometrien mit unterschiedlichen Elektrolyten gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass Elektrolyte mit gleichen Komponenten, aber variierenden Leitsalzkonzentrationen x , und somit unterschiedlichen Elektrolytleitfähigkeiten, zu systematischen Änderungen des Exponent des CPE (α) führten (Tabelle 2.3). Wenn sich die Leitsalzkonzentration bzw. die Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen ändert, variiert α um ca. 0,05. Damit ist ein schwacher Einfluss der Leitfähigkeit des Elektrolyten auf α zu erkennen.

Tabelle 2.3.: α -Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration des Elektrolyten (x mol H_2SO_4). Mit der Leitfähigkeit des Elektrolyten κ und dem CPE-Exponent α . Daten von Sharma et al. (2019) [120]

x / mol	κ / $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	α
1	0,369	0,959
0,1	0,043	0,913
0,01	0,006	0,906

Untersuchungen des Exponent des CPE α wurden von Wang et al. [121] an verschiedenen Aktivmaterialien in Batterieelektroden in symmetrischen Zellen durchgeführt. Ein Bereich für α von 0,87 bis 0,96 konnte für die unterschiedlichen Materialien wie LFP, NCM, LTO und LCO gemessen werden. Eine vollständige Analyse ist jedoch nicht möglich, da sich auch die Partikelmorphologie, Partikeldurchmesser, Massenbeladung, Porosität und Formulierung der Elektrode unterscheiden.[121] Oswald et al. und Sim et al. untersuchten Testelektroden, die nur aus Leitadditiven und Binder bestanden. Übereinstimmend wurde ein α von 0,97 gemessen.[122, 123] Beinhaltet die Elektrode zusätzlich Aktivmaterialien wie $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ oder $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, sinkt α bis auf 0,84. Eine systematische Abhängigkeit von α konnte gezeigt werden, indem eine Kathode mit $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ kalandriert wurde. Dabei kam es zum Bruch der Partikel, was die spezifische Oberfläche erhöhte. Damit ändert sich das Verhältnis von Oberfläche der Leitadditive und Oberfläche des Aktivmaterials.[123] Auch nach einer zyklischen Alterung von NCM622 wurde eine Erhöhung der Oberfläche aufgrund von Rissen im Aktivmaterial festgestellt. Das führte ebenfalls zu einer Senkung von α . [122] Eine Schlussfolgerung kann

daher sein, dass Materialien spezifische Polarisierungseigenschaften haben, die folglich α beeinflussen. Elektroden aus Leitadditiven und Binder erreichen eine hohe Übereinstimmung mit dem idealen Verhalten eines Kondensators. Kathoden mit Aktivmaterialien führen zu größeren Abweichungen. In einer Elektrode beeinflusst dann das Verhältnis der jeweiligen Materialoberflächen die Höhe des Exponenten α des CPE.

Eingangs des Kapitels wurde die allgemeine Formel zum TLM in Gleichung 2.51 vorgestellt, die zusätzlich den elektrischen Widerstand (R_{el}) beinhaltet. Die Gleichung 2.53 des vereinfachten TLM ist nur gültig, wenn der elektrische Widerstand R_{el} viel kleiner als der ionische Widerstand R_{ion} ist. Landesfeind et al. [124] zeigten, dass für

$$\frac{R_{el}}{R_{ion}} < \frac{1}{100}, \quad (2.59)$$

das Impedanzspektrum vom ionischen Widerstand dominiert wird. Der Realteil bei niedrigen Frequenzen ist dann $R_{ion}/3$. In einem Zwischenbereich, für den das Verhältnis des elektrischen zum ionischen Widerstand

$$\frac{1}{100} < \frac{R_{el}}{R_{ion}} < \frac{1}{10}, \quad (2.60)$$

ist, kann der Realteil bei geringen Frequenzen im Nyquist-Diagramm um 20 % unter $R_{ion}/3$ liegen. Ist der elektrische Widerstand viel höher als der ionische, nimmt der Realteil bei niedrigen Frequenzen $R_{el}/3$ an. Dann wäre es möglich, den ionischen Widerstand zu vernachlässigen.[124] Das zeigt, dass der elektrische und ionische Widerstand im TLM äquivalent behandelt werden. Für bestimmte Grenzfälle in denen der eine Widerstand (elektrisch oder ionisch) mindestens um den Faktor 100 größer ist als der andere Widerstand, kann das vereinfachte TLM verwendet werden. Im Zwischenbereich werden Beiträge beider Widerstände wichtig und müssen berücksichtigt werden.

Des Weiteren gibt es Modellierungen, die nicht nur R_{el} mit einbeziehen, sondern auch den Einfluss von Anionen im Elektrolyten. Angenommen, $LiPF_6$ ist in einem Lösungsmittel dissoziiert, entstehen Li^+ -Kationen und $(PF_6)^-$ -Anionen jeweils mit Solvathülle. Eine äußere Spannung beschleunigt solvatisierte Ionen aufgrund verschiedener Molarmassen unterschiedlich. Zusätzlich kommt es zu Stößen zwischen solvatisierten Kationen und Anionen. Basierend auf *transmission lines* werden drei *Lines* anstatt zwei parallel geschaltet. Das Ersatzschaltbild ähnelt einem dreiseitigen Prisma, bei dem die Längskanten den *transmission lines* entsprechen. Eine Berücksichtigung solcher Effekte führt schnell zu einem komplexen TLM.[125, 126]

Wie bereits die lokale Spannung in Abhängigkeit des Porenradius über die Porenlänge untersucht wurde (Abbildung 2.22(b)), wird an dieser Stelle der Einfluss des Porendurchmessers auf die Porenimpedanz untersucht. Dazu wird ein Ausdruck für die Impedanz eines TLM, in dem der Porenradius r_{Pore} berücksichtigt wird, gesucht. Hierzu kann R_{ion} mit $\rho_{ion}/\pi r_{Pore}^2$ (siehe Gleichung 2.43) und z mit $1/i\omega C_{dl} \cdot 1/2\pi r_{Pore}$ (siehe Gleichung 2.43) in der Gleichung 2.51 eingesetzt werden. Daraus ergibt sich die Porenradius ab-

hängige Impedanz

$$Z_{\text{Pore,Porenradius}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{ion}}}{\pi r_{\text{Pore}}^2} \cdot \frac{1}{i\omega C_{\text{dl}}} \cdot \frac{1}{2\pi r_{\text{Pore}}}} \coth \left(\sqrt{\frac{\rho_{\text{ion}}}{\pi r_{\text{Pore}}^2} \cdot i\omega C_{\text{dl}} 2\pi r_{\text{Pore}} \cdot L} \right). \quad (2.61)$$

Der erste Term $\rho_{\text{ion}}/\pi r_{\text{Pore}}^2$ gibt bereits den Zusammenhang vom Porenradius und dem spezifischen ionischen Widerstand auf R_{ion} an. Interessant ist eine genauere Betrachtung von ρ_{ion} . Es ist der spezifische ionische Widerstand in der Pore, die mit Elektrolyt gefüllt ist. Also muss der spezifische ionische Widerstand der Kehrwert der Leitfähigkeit κ des Elektrolyten sein

$$\rho_{\text{ion}} = \frac{1}{\kappa}. \quad (2.62)$$

Das zeigt, wenn die Leitfähigkeit unterschiedlicher Elektrolyte gleich ist, gilt $\rho_{\text{ion}} = \text{konst.}$. Dann ist $R_{\text{ion}} \propto 1/r_{\text{Pore}}^2$, der ionischer Widerstand steigt quadratisch, wenn der Porenradius sinkt. Bei Sharma et al.[120] wurden dazu Experimente durchgeführt, in denen Poren verschiedener Radien aber gleicher Länge in eine Graphitanode eingebracht wurden. Die relevanten Messdaten sind in der Tabelle 2.4 zu sehen. Wird ρ_{ion} mit Gleichung 2.43 berechnet (4. Spalte) ist zu sehen, dass sich dieser im Bereich von 2,20 bis 2,93 Ωcm befindet und der variierende Porenradius nur einen sehr geringen Einfluss zeigt. Ein sinkender Porenradius führt zu einer Erhöhung des ionischen Widerstands, was sich in einer einer Verlängerung des mittel-frequenten Bereichs im Nyquist-Diagramm niederschlägt.

Tabelle 2.4.: Ionischer Widerstand in Abhängigkeit des Porenradius. Daten von Sharma et al. (2019) [120].

r_{Pore} mm	$R_{\Omega,p}$ Ω	L mm	ρ_{ion}^1 Ωcm
0,23	917,18	5,2	2,93
0,33	438,16	5,2	2,88
0,37	271,69	5,2	2,25
0,51	139,72	5,2	2,20
0,66	104,55	5,2	2,75

¹ berechnet mit Gleichung 2.43

2.6.2.5 Porenfeld

Wird ein Feld von gleichgroßen zylindrischen Poren in einer Elektrode betrachtet, kann angenommen werden, dass diese parallel zueinander angeordnet sind. Mit der Gleichung 2.36 resultiert daraus für die

Anzahl an gleicher Poren n_{Poren} (Anzahl parallel geschalteter TLM) die Gleichung

$$Z_{\text{ges}} = \frac{Z_{\text{Pore,Porenradius}}}{n_{\text{Poren}}}. \quad (2.63)$$

Das bedeutet, dass die gesamte Impedanz eines Porenfeldes um den Faktor der Porenanzahl geringer ausfällt.[127, 113, 128]

2.6.3 Anwendung bei der Zellcharakterisierung

2.6.3.1 Gesamtimpedanz der Zelle

Die Darstellung in Abbildung 2.26 verdeutlicht die Komplexität der Verlustvorgänge in der Elektrode. An der Grenzfläche des Stromableiters und der Elektrodenschicht entsteht ein Ladungsübertritt und Ausbildung einer Doppelschicht (schwarzer Kreis). In der Elektrode selbst finden zwei Verlustprozesse statt, im elektronenleitenden Netzwerk der Aktiv- und Inaktivmaterialien kommt es zu elektrischen Widerständen (rote Linie). Zum anderen treten in der Porenstruktur der Elektrode, die mit Elektrolyt gefüllt ist, ionische Widerstände auf (grüne Linie). Kommt es zu einem Ladungsübertritt der Ionen in das Aktivmaterial entstehen hier ebenfalls Verluste. Im Aktivmaterial selbst diffundieren die Atome, um Konzentrationsgradienten, die durch Laden oder Entladen der Zelle entstehen, auszugleichen (blaue Linie).

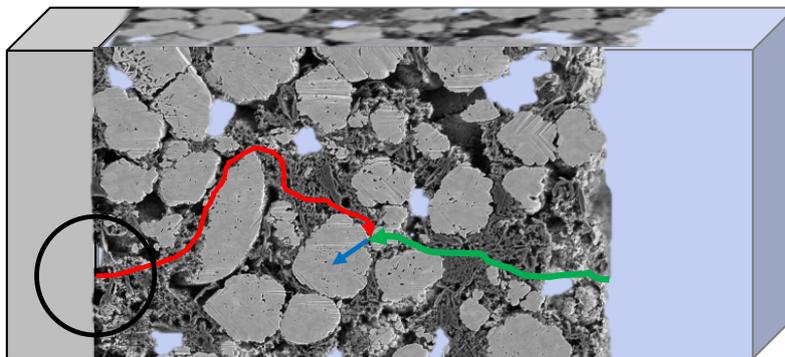


Abbildung 2.26.: Verlustvorgänge in der Elektrode. Elektrode im Querschnitt mit eingezeichneten Transportvorgängen. Kontaktimpedanz in schwarz, elektrischer Widerstand R_{el} in rot, ionischer Widerstand R_{ion} in grün und Diffusion im Aktivmaterial in blau.

Aus dieser mechanistischen Betrachtung lässt sich ein beispielhaftes Ersatzschaltbild für eine gesamte Batteriezelle ableiten (Abbildung 2.27). Häufig resultieren aus den Kabeln des Messsystems und/oder der Batterie ein induktives Verhalten, welches mit einer Spule dargestellt wird. Der Verlustprozess an der Grenzfläche zwischen Stromableiter und Elektrodenschicht ist die Kontaktimpedanz und besteht aus einem Widerstand der parallel zu einem Kondensator geschaltet ist. Der elektrische und ionische Widerstand innerhalb der Elektrode kann von einem TLM abgebildet werden. In diesem Beispiel ist der

Ladungsübertritt der Ionen vom Elektrolyten in das Aktivmaterial ebenfalls in das TLM integriert. Zur Modellbildung des Ladungsübertritts gibt es allerdings eine große Anzahl an Möglichkeiten. In der Literatur wird hierfür häufig ein Widerstand parallel zu einem Kondensator verwendet.[129, 130, 131, 110] Die Diffusion innerhalb des Aktivmaterials kann mit einem Warburg-Diffusionselement beschrieben werden. Die Summe der reinen Widerstände werden mit einem einzelnen Widerstand beschrieben, da diese aufgrund der Frequenzunabhängigkeit nicht unterschieden werden können. Dazu gehört der ionische Widerstand in der Porenstruktur des Separators und die elektrischen Widerstände in den Kabeln des Messsystems.

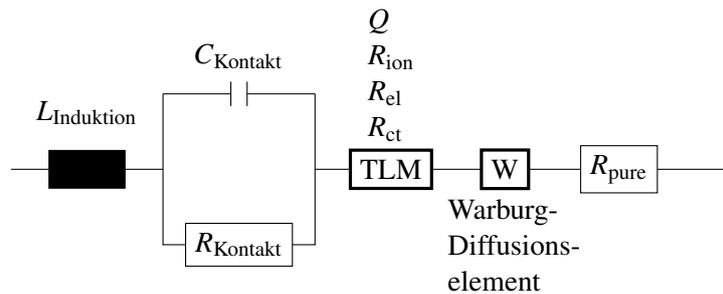


Abbildung 2.27.: Beispiel für ein Ersatzschaltbild für eine Halbzelle. Aufgebaut aus den Elementen: Spule (Kabel, Messsystem), Widerstand parallel zu einem Kondensator (Kontaktimpedanz), TLM Diffusion in der Porenstruktur, Warburg-Diffusionselement (Festkörperdiffusion im Aktivmaterial), Widerstand R_{pure} (Elektrolytwiderstand, Kabelwiderstände). Für eine Vollzelle müsste ein weiteres TLM und Warburg-Diffusionselement für die zweite Elektrode hinzugefügt werden.

Abbildung 2.28 zeigt die Impedanz einer Zelle im Nyquist-Diagramm basierend auf dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.27. Die Frequenz sinkt von links nach rechts, also zu höheren Impedanzen. Bei hoher Frequenz ist der Imaginärteil positiv und zeigt somit induktives Verhalten das häufig aus Kabeln des Messsystems ($L_{\text{Induktion}}$) resultiert. Der Schnittpunkt mit der Realachse entspricht der Summe der rein ohmschen Widerstände innerhalb der Zelle. Dazu gehört der ionische Widerstand des Elektrolyten, der elektrische Widerstand des Aktivmaterials, des Stromableiters und der elektrischen Kontakte (R_{pure}). Anschließend sind im mittleren Frequenzbereich ein oder mehrere Halbkreise sichtbar. In bestimmten Fällen kann der hochfrequente Halbkreis einer Kontaktimpedanz zwischen dem Stromableiter und der Elektrode zugeschrieben werden (C_{Kontakt} , R_{Kontakt}).[132, 118, 121, 117, 133, 134, 135, 68] Der Durchmesser des Halbkreises wird vom Stromableitermaterial[117, 132, 135], dem Leitzusatzanteil [132, 136], den Zellzuständen (ursprünglich, formiert, gealtert)[133] und dem Aufbringen einer äußeren mechanischen Pressung [132] beeinflusst. Einige der wichtigsten Einflüsse sind das Kalandrieren, Pressen und Verdichten der Elektrode.[118, 121, 59, 123] Der zweite größere Halbkreis zeigt bei hohen Frequenzen einen kleinen linearen Anstieg. Darin finden sich die Beiträge der Elektrodenstruktur (R_{ion} , R_{el} und Q). Der Halbkreis bildet den Ladungsübertritt von Ionen in das Aktivmaterial mit dem Ladungstransfer Widerstand R_{ct} ab. Dieser Prozess findet parallel zur Doppelschichtausbildung an der Partikeloberfläche statt. Normalerweise werden zwei unterschiedliche Elektroden für die Kathode und die Anode verwendet, was zu zwei Halbkreisen führen kann. Die Ladungsübertrittsprozesse unterscheiden sich in Größe

des Widerstands und der Doppelschichtkapazität und somit in der charakteristischen Frequenz.[131] Der niederfrequente Bereich repräsentiert die Ionendiffusion im Aktivmaterial, die sich als 45°-Gerade im Nyquist-Diagramm zeigt.[131]

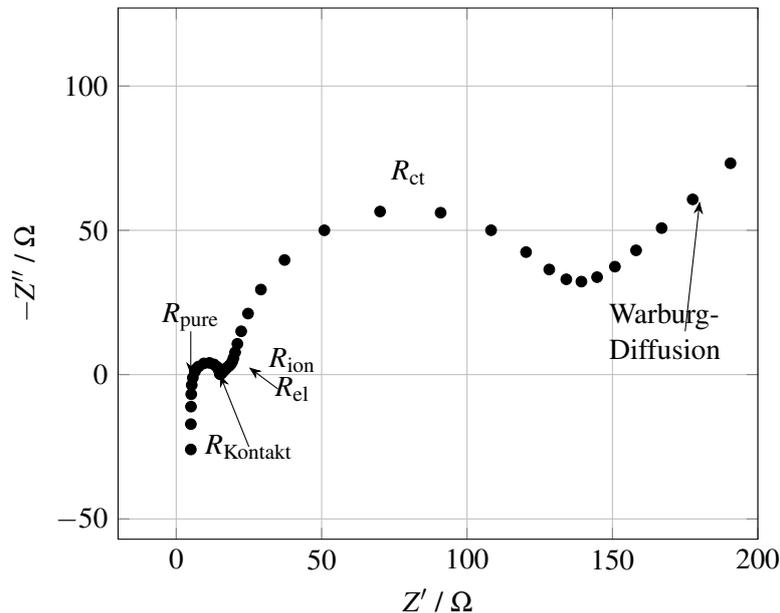


Abbildung 2.28.: Simulation eines Impedanzspektrums basierend auf dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.27.

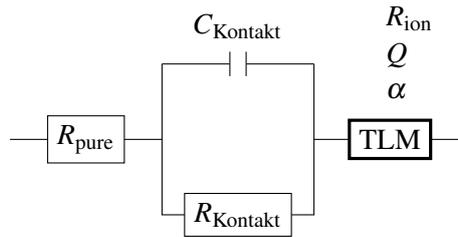
Die verwendeten Ersatzschaltbilder können sehr unterschiedlich ausfallen und werden üblicherweise an die zu erwartenden Prozesse bzw. an die vorhandenen Impedanzspektren angepasst. Bei der Auswahl an erwartenden Prozessen muss häufig eine Simplifikation stattfinden. Wird eine Elektrode betrachtet, so findet an jedem Partikel ein Ladungsübertritt statt. Es müsste theoretisch pro Partikel einen Widerstand parallel zu einem Kondensator (bzw. CPE) hinzugefügt werden. Eine pragmatische Annahme ist, dass alle Ladungsübertritte an den Partikeln gleich ablaufen und somit in der Regel mit einem einzigen Widerstand parallel zu einem Kondensator angepasst werden.[109, 131] Das Transmission-Line Model wird verwendet, um die Elektrodendicke und Porenstrukturen zu berücksichtigen.[118, 137, 109] Das hat zur Folge, dass auch der Ladungsübertritt über die Elektrodendicke nicht gleich abläuft. Wie im Kapitel 2.6.2.1 gezeigt wurde, reduziert der ionische Widerstand die lokale Spannung im Elektrolyten. Diese Spannung beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit für den Ladungsübertritt. Die Verwendung eines Widerstands parallel zu einem Kondensator zur Abbildung des Ladungstransfers führt zu zwei wesentlichen Vereinfachungen. Zum einen wird der ionische Widerstand in der Porenstruktur zum Ladungsübertrittswiderstand hinzugezählt und zum anderen wird angenommen, dass der Ladungsübertritt über die Elektrodendicke homogen abläuft. Das TLM hat somit gegenüber der Vereinfachung Vorteile und eine höhere Genauigkeit.[134]

2.6.3.2 Untersuchung der Elektrodenstruktur mit EIS

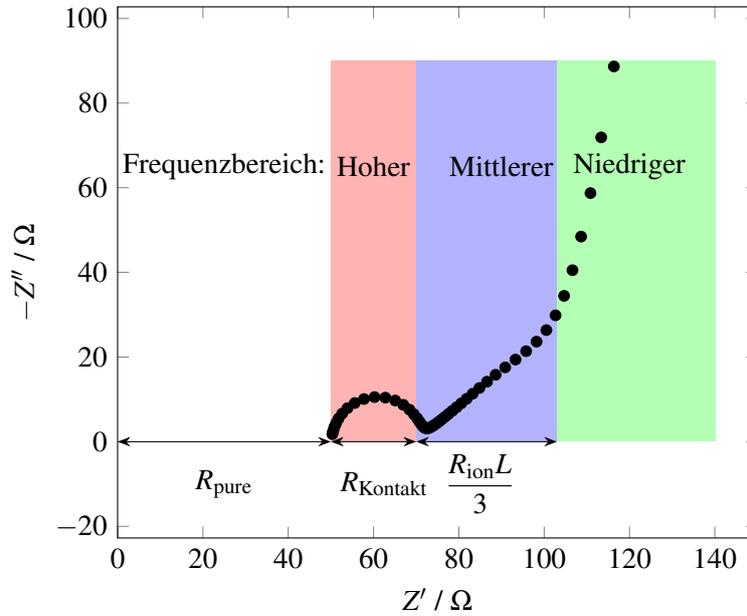
Durch eine Anpassung des Zelldesigns können die Effekte der Messgrößen, welche die Porenstruktur betreffen (z.B. ionischer Widerstand), verstärkt werden. Zudem ist es möglich bestimmte Phänomene, wie den Ladungsübertritt, während der Messung zu eliminieren. Beispielsweise kann in einer funktionierenden Zelle eine Impedanzmessung bei unterschiedlichen Ladezuständen durchgeführt werden. Wird eine solche Messung unterhalb der Spannung durchgeführt, bei der eine elektrochemische Reaktion auftritt, ist der Ladungsübertritt unterbunden.[122, 134, 138, 139] Um die Interkalation von Ionen bei der Impedanzmessung zu verhindern, gibt es noch die Möglichkeit, einen Elektrolyt zu verwenden in dem ein Salz dissoziiert ist, welches nicht in das Aktivmaterial interkalieren kann.[118]

Wird bei der Impedanzmessung eine Zelle bestehend aus Kathode und Anode verwendet, überlappen deren jeweilige Beiträge im Impedanzspektrum. Diese sind oft nur schwer voneinander zu separieren. Eine Methode zur Separierung ist die Verwendung einer Referenz-Elektrode, bei der allerdings bereits die Positionierung innerhalb der Zelle unterschiedliche Messartefakte produzieren kann.[140] Beispiele für Referenzelektroden für Batteriezellen sind lithiierte Golddrähte [141, 137] und verzinnertes Kupfer [142]. Die einfachste Methode, ausschließlich das Verhalten einer Elektrode zu messen, ist die Verwendung von symmetrischen Zellen. Das bedeutet, es wird die gleiche Elektrode als negative und positive Elektrode verwendet. Die Studie von Landesfeind et al. ist explizit zu nennen. Dort wurde gezeigt wie es möglich ist, mittels der Impedanzspektroskopie Aussagen über die Elektrodenstruktur zu treffen.[118, 119] Die Zelle wurde symmetrisch aufgebaut und ein blockierender Elektrolyt (ein so genannter *blocking electrolyte*) verwendet, z.B. Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO_4) Salz, das in verschiedenen organischen Lösungsmitteln in unterschiedlichen Anteilen (z.B. Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) und Diethylcarbonat (DEC)) dispergiert werden kann. Dieser Elektrolyt enthält keine Ionen, die in das Aktivmaterial eingelagert werden können. Untersucht wurden in dieser Studie eine Vielzahl von Elektroden und Aktivmaterialien für LIB. Ziel war es den ionischen Widerstand in der Porenstruktur zu messen. Bei der Verwendung einer 1M Lösung ist R_{ion} aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten sehr gering. Zum Verstärken dieser Messgröße wird daher ein stark verdünnter Elektrolyt verwendet. Der Elektrolyt mit der geringsten Salzkonzentration lag bei 10 mM.[118]

Das hier beschriebene Vorgehen führt zu einer Reduktion der Prozesse und Parameter, somit vereinfacht sich das Ersatzschaltbild, wie in Abbildung 2.29(a). Es besteht aus einem Widerstand für die rein ohmschen Anteile, einem Widerstand parallel zu einem Kondensator für die Kontaktimpedanz zwischen Stromableiter und Elektrodenschicht und dem TLM für den ionischen Widerstand in der Porenstruktur. In Abbildung 2.29(b) sind die zugehörigen Impedanzen im Nyquist-Diagramm dieses Ersatzschaltbildes gezeigt. Drei Frequenzbereiche lassen sich erkennen, in denen charakteristische Prozesse stattfinden. Bei hohen Frequenzen findet die Kontaktimpedanz, bei mittlerer Frequenz die Ionendiffusion in der Porenstruktur und bei niedriger Frequenz ausschließlich die Polarisierung der Porenwände statt.



(a) Beispiel für ein Ersatzschaltbild für eine symmetrische Zelle.



(b) Nyquist-Diagramm

Abbildung 2.29.: Schematische Darstellung der Impedanz einer porösen Elektrode als Ersatzschaltbild und in Nyquist-Diagramm. In (b) sind die farblich markierten Bereiche, bei den entsprechenden Frequenzen, den Prozessen aus (a) zugeordnet.

Teil II.

Experiment

3 Material und Elektrodenherstellung

3.1 Aktivmaterialien

3.1.1 Hard Carbon (HC)

Hard Carbon als Anodenmaterial für SIB wurde bei Kuraray und Gelon erworben. Zur Übersicht sind die Aktivmaterialien in Tabelle 3.1 nach Hersteller und Partikelgrößen sortiert.

Tabelle 3.1.: Eigenschaften von Hard Carbon laut Datenblätter der Hersteller.[143, 144]

		Kuraray - Kuranode Typ 2			Gelon
Partikelgröße	μm	3	5	9	8 - 12
Spezifische Oberfläche	m g^{-2}	12	6	4	-
Kapazität	mA h g^{-1}	298			245

Der Handelsname für das HC von der Firma Kuraray ist Kuranode Typ 2. Es steht in drei unterschiedlichen Partikelgrößen zur Verfügung mit einem D_{50} von $3\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ und $9\ \mu\text{m}$. Der Abstand der Graphenebenen d_{002} liegt laut Datenblatt bei größer $0,380\ \text{nm}$. Eigene Röntgendiffraktometrieuntersuchungen ergaben $d_{002} \approx 0,401\ \text{nm}$. [86] Die Kristallitgröße der Graphendomänen beträgt laut Datenblatt $1,1\ \text{nm}$. Die Dichte des Materials liegt bei $1,48\ \text{g cm}^{-3}$. Entladekapazitäten von $298\ \text{mA h g}^{-1}$ wurden laut Hersteller erreicht. In eigenen Messungen wurden für das HC Material Kuranode Typ 2 eine spezifische Entladekapazität von $225\ \text{mA h g}^{-1}$ bei einer Stromrate von $12\ \text{mA g}^{-1}$ [86] und $320\ \text{mA h g}^{-1}$ bei einer Stromrate von $5\ \text{mA g}^{-1}$ [85] ermittelt.

Das HC Material von dem Händler Gelon mit der Bezeichnung GNBHC-240 besitzt laut Datenblatt einen $D_{50} = 8 - 12\ \mu\text{m}$, einen Graphenebenenabstand $d_{002} = 0,375\ \text{nm}$ und eine spezifischen Kapazität von $(245 \pm 10)\ \text{mA h g}^{-1}$. Laut eigenen Messungen ist $d_{002} = 0,353\ \text{nm}$ und die Entladekapazität bei ca. $95\ \text{mA h g}^{-1}$ bei einer Stromrate von $12\ \text{mA g}^{-1}$ [86] bzw. $145\ \text{mA h g}^{-1}$ bei einer Stromrate von $5\ \text{mA g}^{-1}$ [85].

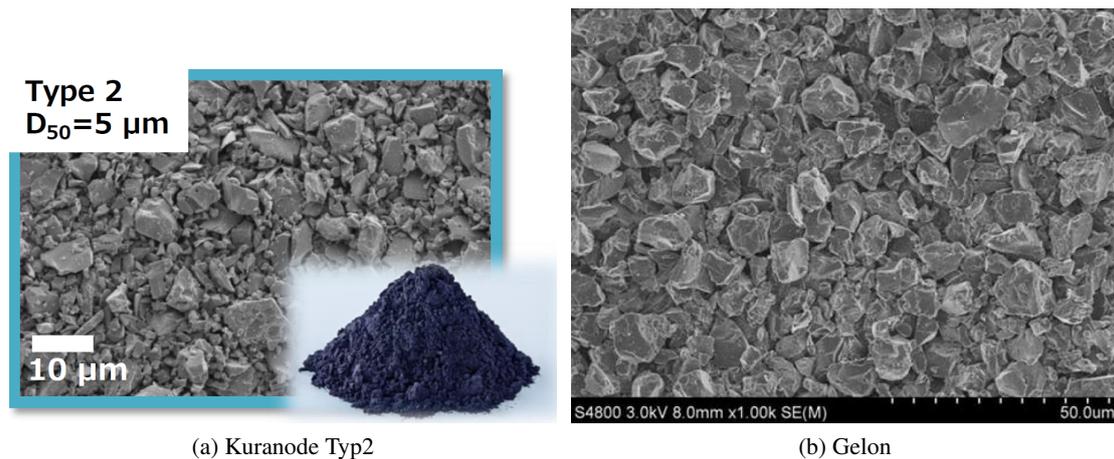


Abbildung 3.1.: Hard Carbon REM-Aufnahmen aus Datenblatt von den Herstellern Kuraray und Gelon.[143, 144]

3.1.2 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM111)

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM111) dient als Kathodenmaterial für LIB. Als Referenzmaterial wurde ein kommerzielles $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NM-3100, Toda Kogyo Corp.) mit kompakten Partikeln verwendet. Diese Partikel haben einen geringen Anteil an nicht zugänglichen Poren. Die Herstellung von nanostrukturierten porösen Partikeln fand institutsintern statt, indem das Pulver auf Submikrometer Partikelgröße gemahlen wurde. Anschließend wurde das Pulver sprühgetrocknet, um Agglomerate ähnlich der ursprünglichen Partikelgröße zu bilden und bei 850 °C in synthetischer Luft für 5 h kalziniert. Der detaillierte Verarbeitungsweg ist in Wagner et al.[12] und Müller et al.[13] beschrieben. Im Kapitel 7.2 sind die Partikeleigenschaften dieses Pulvers beschrieben.

3.1.3 $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM622)

$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM622) dient als Kathodenmaterial für LIB. Das NCM622 ist ein kommerzielles Material und wurde von der Firma BASF unter dem Produktnamen HED NMC622 bezogen.

3.1.4 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP)

Das $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ als Kathodenmaterial für SIB wurde institutsintern synthetisiert und von Marcel Häring im Rahmen seiner Doktorarbeit optimiert.[107] Die Synthese der NVP-Komposite erfolgte durch Sprühtrocknung mit anschließendem Kalzinierungsprozess. Der Syntheseprozess ist im technischen Anhang A beschrieben. Untersucht wurden Elektroden mit NVP Partikeln in 3 unterschiedliche Partikelgrößen. Eine Variation der Partikelgröße konnte dadurch erreicht werden, indem während der Sprühtrocknung das Zerstäuberrad mit geringerer Drehzahl betrieben wurde. Die gängige Partikelgröße,

die in diesem Prozess erreicht wird ist $\approx 10\mu\text{m}$. In der Literatur wurde bereits eine Vergrößerung der Sekundärpartikel von $d_p = 8\mu\text{m}$ auf $d_p = 37\mu\text{m}$ für $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ erreicht.[12]

3.2 Elektrodenherstellung

3.2.1 Schlickerherstellung

3.2.1.1 Hard Carbon-Schlicker

Zur Herstellung der Anodenschlicker[85] wurde ein Dissolver Dispermat CN10 der Firma VMA- Getzmann benutzt. Als Haltevorrichtung des Dispergierbehälter dient ein doppelwandiges und kühlbares Vakuum-Dispergiersystem CDS1000 mit Glasdeckel. Als Dispergierwerkzeug dienen Zahnscheiben mit Durchmessern von 70 cm und 92 cm. Die Zusammensetzung der Anodenschlicker mit einem Feststoffgehalt von 43 % ist in Tabelle 3.2 gegeben. Die Inaktivmaterialien sind Leitrüß SUPER C65 (Imerys Graphite & Carbon), Natrium-Carboxymethylcellulose (CMC) MAC500LC (Sunrose) und Styrene-Butadiene Rubber (SBR) BM-4xx (Zeon). CMC dient als Dispergier- und Bindemittel. SBR dient ausschließlich als Binder. Bei dieser Formulierung handelt es sich um einen wässrigen Schlicker. Die Batchgröße betrug 350 g und 800 g.

Tabelle 3.2.: Zusammensetzung der trockenen Hard Carbon Anoden und der Feststoffanteil im Schlicker.

Material	Feststoffanteil Gew. %	Anteile im Schlicker %
Hard Carbon	93,00	43
Leitrüß	1,40	
CMC	1,87	
SBR	3,78	
H ₂ O		57

Nach einem ersten Mischschritt der trockenen HC und Leitrüß-Komponenten zum Zerkleinern von Agglomeraten bei einer Drehzahl von 300 UPM wurde eine 2 Gew.% CMC-H₂O-Lösung hinzugegeben. Nach einem Dispergierprozess mit einer Dauer von 45 min bei einer Drehzahl von 1500 UPM wurde der SBR zugegeben und mit langsamer Drehgeschwindigkeit vermengt. In diesem letzten Mischschritt wurde Vakuum angelegt, damit die Luftblasen aus dem Schlicker entfernt werden können.

3.2.1.2 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Schlicker

Zur Herstellung [145] der Kathoden für LIB mit NCM111 wurden als Leitadditive Leitruß Super C65 (Imerys Graphite & Carbon) und Leitgraphit KS6L (Imerys Graphite & Carbon) und als Bindemittel Polyvinyliden-Difluorid (PVDF) Solef 5130 (Solvay S.A.) verwendet. 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) wurde als Lösungsmittel verwendet. Die Tabelle 3.3 zeigt die Formulierung der Kathodenschlicker.

Tabelle 3.3.: Zusammensetzung der trockenen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Kathodenschlicker und der Feststoffanteil im Schlicker.

Material	Feststoffanteil Gew. %	Anteile im Schlicker %
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	89,29	50
Leitruß	3,57	
Leitgraphit	3,57	
PVDF	3,57	
NMP		50

Schlicker für Kathoden mit NCM-Partikeln wurden in einem Dissolver (Dispermat SN-10, VMA Getzmann/Deutschland) gemischt. Zuerst wurde eine Stammlösung aus 7,5 Gew.% PVDF in NMP hergestellt. Im nächsten Dispergierschritt wurden die Leitadditive und 50 % des NMP's bei einer Drehzahl von 1000 UPM für 30 min gemischt. Im zweiten Dispergierschritt wurde das NCM111 schrittweise mit dem restlichen NMP zugegeben und bei einer Drehzahl von 1000 UPM für 30 min gemischt. Das Anlegen des Vakuums in den letzten Minuten des Mischens führt zur Entgasung der Schlicker. Die Batchgrößen betragen 80 g, 150 g und 250 g Aktivmaterial.

3.2.1.3 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Schlicker

Zur Herstellung der Kathode für SIB mit NVP wurde als Leitadditiv ausschließlich Leitruß Super C65 (Imerys Graphite & Carbon) und als Bindemittel Polyvinyliden-Difluorid (PVDF) Solef 5130 (Solvay S.A.) verwendet. Das Lösemittel zur Schlickerherstellung ist 1-Methyl-2-pyrrolidon. Mit dem Aktivmaterial NVP wurde eine Formulierungsvariation durchgeführt. Ausgehend von einem Aktivmaterialanteil im Schlicker von 0,9 Gew.% und gleichen Leitruß-, Binderanteilen wird der Leitrußanteil gesenkt und der Binderanteil im gleichen Maße gesteigert. Die letzte Formulierung beinhaltet keinen Leitruß aber besitzt einen Binderanteil von 0,1 Gew.%. In Tabelle 3.4 sind die drei Formulierungen gelistet.

Tabelle 3.4.: Zusammensetzung der trockenen $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Kathoden und der Feststoffanteil im Schlicker.

Material	Formulierung		
	1	2	3
	Feststoffanteil		
	Gew. %	Gew. %	Gew. %
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	90	90	90
Leitruß	5	2,5	0
PVDF	5	7,5	10

Schlicker für Kathoden mit NVP-Partikeln wurden in einem Dissolver (Dispermat SN-10, VMA Getzmann/Deutschland) gemischt. Zuerst wurde eine Stammlösung aus 7,5 Gew.% PVDF in NMP hergestellt. Im nächsten Dispergierschritt wurden die Leitadditive und 50 % des NMP's bei einer Drehzahl von 1000 UPM für 30 min gemischt. Im zweiten Dispergierschritt wurde das NVP schrittweise mit dem restlichen NMP zugegeben und bei einer Drehzahl von 1000 UPM für 30 min gemischt. Das Anlegen des Vakuums in den letzten Minuten des Mischens führt zur Entgasung des Schlickers. Die Batchgrößen betragen 80 g, 150 g und 250 g Aktivmaterial.

3.2.2 Beschichtung

3.2.2.1 Diskontinuierliche Beschichtung / Batchbeschichtung

Die Schlicker wurden in einem diskontinuierlichen Kontakt- und Konvektionstrockner getrocknet, der die Einstellung definierter Trocknungsbedingungen ermöglicht. Auf einer Seite des Trockners wird mit einem Rakel der Schlicker auf die Stromableiterfolie aufgetragen. Diese ist auf einer fahrbaren Heizplatte aufgebracht. Bewegt sich die Heizplatte in die Trocknungskammer wird gleichzeitig beschichtet. Damit auf der zu trocknenden Elektrode keine lokal variierenden Trocknungsbedingungen auftreten, bewegt sich die Heizplatte periodisch unter den Schlitzdüsen des Trockners vor und zurück. Die eingestellten Parameter während der Beschichtung sind in Tabelle 3.5 zusammengetragen.

Tabelle 3.5.: Einstellungen am Kontakt- und Konvektionstrockner.

Parameter	Einheit	HC	NCM111	NVP
Trocknungsrate	$\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$	0,75	0,75	0,75
Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	80	80	80
Beharrungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$	22,3	61	61
Geschwindigkeit der Platte	m s^{-1}	0,1	0,1	0,1
Rakelspalt	μm	225 - 255	200 - 330	180 - 250
Lösungsmittel		H_2O	NMP	NMP
Stromableiter		Cu	Al	Al

Die Trocknereinstellungen für die jeweiligen Trocknungsraten wurden für HC in der Masterarbeit von Nadine Zimmerer [85] und für NCM111 von Eike Christian Herbst [145] berechnet und bei Klemens et al. [56, 146] publiziert. Die Einstellungen für NVP wurde aus der Vorarbeit für NCM111 übernommen.

3.2.2.2 Kontinuierliche Beschichtung / Rolle-zu-Rolle

Die Schlicker wurden auf einer Rolle-zu-Rolle Anlage KTF- S (Mathis AG, Switzerland) beschichtet und getrocknet. Zur Beschichtung des Schlicker wurde ein Rakel verwendet. Direkt nach dem Rakel wurde über Lasertriangulation die Nassfilmdicke der Schicht gemessen. Die Nassfilmdicke beträgt ca. 210 μm . Anschließend wurde die Schicht in einen Trocknungsbereich transportiert. Der Trocknungsbereich bestand aus zwei getrennt ansteuerbaren konvektiven Schlitzdüsenöfen. Die Temperatur im ersten Trockner betrug 80 $^{\circ}\text{C}$ und im zweiten 120 $^{\circ}\text{C}$. Die Drehzahl der Ofenlüfter betragen 1500 UPM und die Bahngeschwindigkeit des Stromableiters 0,3 m min^{-1} .

3.2.3 Kalandrierung

Die Verdichtung der Schichten wurden mit einem Kalandrierer GLK 200 (Saueressig) erzeugt. Die zylindrischen Kalandrierwalzen, die einen Durchmesser von 267 mm, besaßen, wurden auf 50 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Die Bahngeschwindigkeit der Kalandrierwalzen betrug 1 m min^{-1} . Die Porositäten der Elektroden wurden über mehrere Kalandrierschritte eingestellt. Durch Unterlegen von Folien unterschiedlicher Anzahl und Dicke konnte der Walzenspalt gezielt verringert werden. Zudem war es möglich den Anpresskraft der Walzen zwischen 50 kN und 120 kN zu variieren.

3.2.4 Trockenherstellung der Elektrode

Ausschließlich das NCM622-Material wurde zur Trockenherstellung der Elektroden verwendet. Dieser Prozess wurde in der Doktorarbeit von Andreas Gyulai untersucht.[147, 148]

3.2.4.1 Pulvermischung

In dem ersten Prozessschritt wurden das NCM622-Aktivmaterial mit Leitruß SUPER C65 (Imerys Graphite & Carbon), Leitgraphit KS6L (Imerys Graphite & Carbon) und dem Binder PVDF HSV900 (AR-KEMA) in einem Planetenmischer Thinky ARV-310 (Thinky Inc.) gemischt. Die Anteile der jeweiligen Komponente im Pulvergemisch ist der Tabelle 3.6 zu entnehmen. Zunächst wurde eine Mischung aus NCM622 und PVDF hergestellt und bei 700 UPM für eine Minute gemischt. Anschließend wurde CB hinzugefügt und für eine weitere Minute bei einer Drehzahl von 1000 UPM gemischt. Zum Schluss wurde KS6L zur Mischung gegeben und für eine Minute bei 500 UPM gemischt. Nach dem Mischen ist der Binder, Leitruß und Leitgraphit auf der Oberfläche der NCM622-Partikel verteilt (Abbildung 3.2).[147, 148]

Tabelle 3.6.: Zusammensetzung der trockenen $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ Kathodenmassen.

Material	Feststoffanteil Gew. %
$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$	93,5
Leitruß	2,5
Leitgraphit	1
PVDF	3

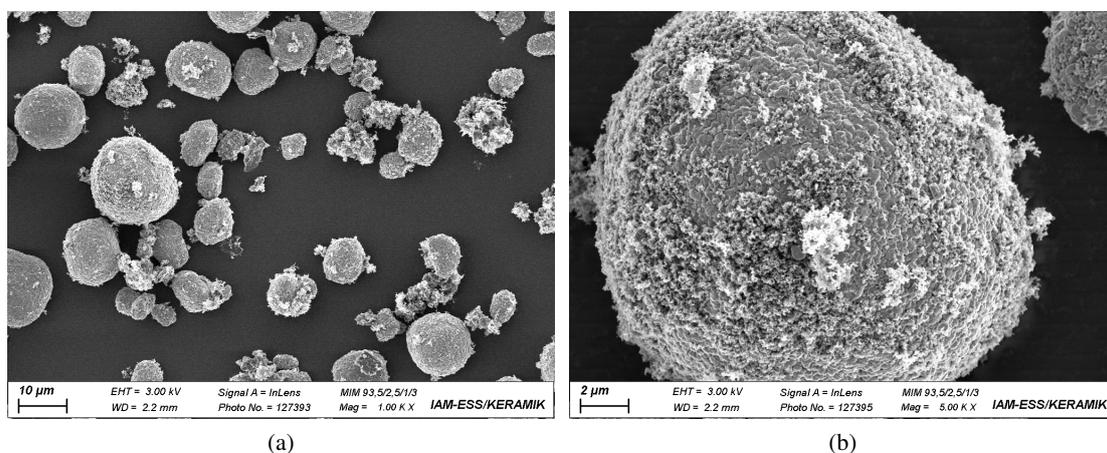


Abbildung 3.2.: REM-Aufnahmen von trocken gemischten NCM622-Partikeln.

3.2.4.2 Trocken Elektrodenherstellung

Die Trockenherstellung der Elektroden fand mithilfe eines horizontalen Kalenders GKL100 (Saueressig) statt, der durch eine separate Ansteuerung der Walzen unterschiedliche Walzenparameter erlaubte. Die beiden Walzen des Kalenders wurden auf 180 °C aufgeheizt. Die Drehgeschwindigkeit der Walzen betrug bei der ersten 1 ms⁻¹ und bei der zweiten 0,1 ms⁻¹. Der Walzenabstand wurde auf 80 µm eingestellt. Anschließend wurde das Pulver gleichmäßig in den Walzenzwischenraum über die Länge der Walzen verteilt und bei einem Druck von 30 bar verwalzt. Die Dicke der freistehenden Elektrode wurde an mehreren Stellen gemessen. Mit einem Durchmesser von 19 µm wurden die Elektroden ausgestanzt. Als Stromableiter wurde eine Al-Folie, die eine Binder/Leitruß-Schicht an der Oberfläche besitzt, verwendet. Eine solche Schicht erhöht die Haftung der Elektrode und verbessert den elektrischen Kontakt zwischen Al-Folie und Elektrodenschicht. Ein zweiter Kalenderschritt folgte, indem der Stromableiter mit der freistehenden Elektrode in den Walzspalt gebracht wurden. Der Spalt wurde zuvor vergrößert, um einer zu hohen Verdichtung der Elektrode vorzubeugen. Das Endprodukt ist eine NCM622-Elektrode die auf einer beschichteten Al-Folie in zwei trockenen Kalenderschritten aufgebracht wurde.[149, 147]

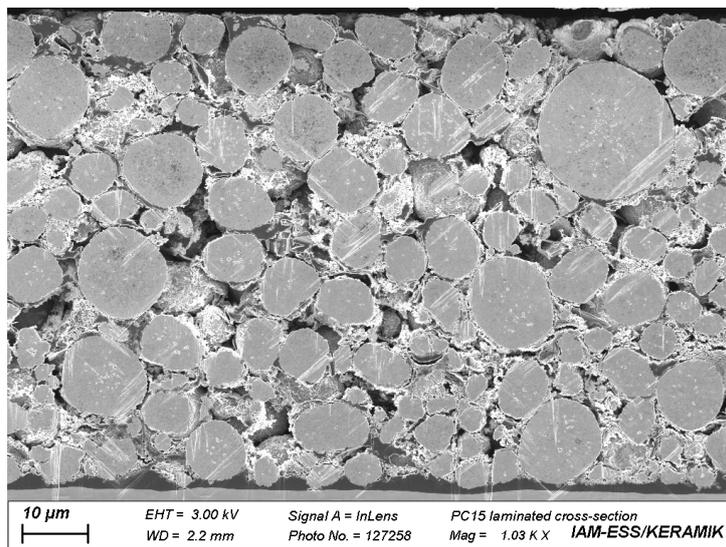


Abbildung 3.3.: REM-Aufnahmen einer trocken hergestellten NCM622-Elektrode im Querschnitt.

4 Charakterisierung

4.1 Pulvercharakterisierung

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurden das HC-Pulver in einer $\text{H}_2\text{O-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung und die NCM111- und NVP-Pulver in 2-Propanol dispergiert. Die Partikelgrößenverteilung wurde in dem Laserbeugungsgerät Horiba LA950 (Retsch Technology) gemessen. Das Messprinzip beruht auf der statischen Lichtstreuung. Partikelgrößen von 0,01 bis 3000 μm können detektiert werden. Das Messprogramm beinhaltet zunächst eine interne Ultraschallbehandlung, gefolgt von fünf Messungen. Die Partikelgrößen werden anhand der gemittelten Verteilung der fünf Messungen berechnet. Die Messung der spezifischen Oberfläche wurde im Gerät Gemini VII 2390 (Micromeritics) durchgeführt. Als adsorbierendes Gas wurde Stickstoff genutzt. Die Analysemethode beruht auf dem von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller (BET) entwickelten Modell. Zur Messung der Materialdichte eines Pulvers wurde ein Helium-Pycnometer AccuPyc 1330 (Porotec) verwendet.

4.2 Schichtcharakterisierung

4.2.1 Porosität

Die Porosität ist definiert durch das Verhältnis des Porenvolumen V_{Poren} zum gesamten Volumen der Probe V_{Probe} , wobei letzteres die Summe aus dem Volumen der Poren und dem Volumen der Festphase V_{Fest} ist

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Probe}}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Poren}} + V_{\text{Fest}}}. \quad (2.13)$$

4.2.1.1 Geometrische Porosität

Die geometrische Porosität ε_{geo} basiert auf dem Verhältnis der gemessenen Probendichte und der theoretischen Festphasendichte $\rho_{\text{th.fest}}$. Die Probendichte kann über das Flächengewicht g_{Fl} geteilt durch die

Schichtdicke d_S berechnet werden. Daraus resultiert die geometrische Porosität

$$\varepsilon_{\text{geo}} = 1 - \frac{g_{\text{Fl.}}}{d_S \cdot \rho_{\text{th.fest}}}. \quad (4.1)$$

Die theoretische Dichte der Feststoffkomponenten $\rho_{\text{th.fest}}$ kann über die Massenanteile x der jeweiligen Komponenten (Aktivmaterial (AM), Leitrub (LR), Leitgraphit (LG), Binder1 und Binder2) in der Elektrode und deren Dichten ρ berechnet werden:

$$\rho_{\text{th.fest}} = \left[x_{\text{AM}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{AM}}} + x_{\text{LR}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{LR}}} + x_{\text{LG}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{LG}}} + x_{\text{Binder1}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Binder1}}} + x_{\text{Binder2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Binder2}}} \right]^{-1}. \quad (4.2)$$

4.2.1.2 Hg-Porosimetrie

Die Bestimmung von Porengrößenverteilungen einer porösen Probe kann auch mittels der Hg-Porosimetrie erfolgen. Die Washburn-Gleichung gibt den Zusammenhang von Porenradius r_{Pore} und aufgebrachtem Druck p an [150]:

$$r_{\text{Pore}} \cdot p = -2\gamma \cos \theta, \quad (4.3)$$

mit der Oberflächenspannung des Quecksilbers γ und dem Kontaktwinkel θ . Die Berechnungen basieren auf einer Oberflächenspannung von $0,48 \text{ N m}^{-1}$ und einem Kontaktwinkel von 140° . Eine Erhöhung des Drucks ermöglicht das Eindringen des Quecksilbers in Poren mit geringeren Porenradien. Die Porengrößenberechnung mittels Hg-Porosimetrie geht davon aus, dass die Poren eine zylindrische Form besitzen.

Hierzu wird eine Probe in einer Kapillare ausgeheizt, gewogen und evakuiert. Anschließend wird über das Messgerät Quecksilber in die Kapillare eingefüllt und es folgt eine Niederdruckmessung. Nach einem Zwischenwägschritt der Kapillaren wird diese in die Hochdruckkammer des Messgeräts eingesetzt. Es folgt die Hochdruckmessung mit einer Druckrate von $6 \text{ bis } 19 \text{ MPa min}^{-1}$ die stufenweise erhöht wird bis zu einem maximalen Testdruck von 350 MPa . Die Messung der Porosität wurde in dem Messgerät Pascal 440 Evo (Thermo Scientific) durchgeführt. Für die Messungen an Elektroden wurden diese mittels eines Stanzwerkzeuges auf einen bestimmten Durchmesser ($12, 13 \text{ und } 16 \text{ mm}$) gestanzt und eine bestimmte Anzahl y an Elektroden für eine Messung gemessen, um die geforderte Mindestprobenmasse zu erreichen.

Stromableiter-Korrektur: Die Messungen der Elektroden wurden mit dem Stromableiter (Al oder Cu) durchgeführt. Das macht eine Korrektur der gemessenen Porosität $\varepsilon_{\text{gemessen}}$ notwendig, da das Probenvolumen V_{Probe} auch das Volumen des Stromableiters enthält. Somit ist die gemessene Porosität nicht bezogen auf die Elektrode, sondern auf Elektrode + Stromableiter. Zur Korrektur der Porosität sind im

Folgenden die notwendigen Schritte dargestellt:

$$\varepsilon_{\text{gemessen}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Probe}}}, \quad (4.4)$$

$$V_{\text{Probe}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{\varepsilon_{\text{gemessen}}}, \quad (4.5)$$

$$V_{\text{Probe,korr}} = V_{\text{Probe}} - \left(y \cdot \frac{m_{\text{Folie}}}{\rho_{\text{Folie}}} \right), \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{\text{korr}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Probe,korr}}}. \quad (4.7)$$

Porengrößenbereich-Korrektur: Von Froboese et al. wurde vorgeschlagen die Porengrößenverteilung bei D_{90} der jeweiligen Aktivmaterialpartikelgröße abzuschneiden.[151] Große Werte sind auf Zwischenräume zweier Elektroden zurückzuführen und nicht auf Poren innerhalb der Elektrode. Dieses Vorgehen wurde bei den über Hg-Pososimetrie angegebenen Porositäten in dieser Arbeit angewandt.

Porositätsberechnung für intragranulare Poren: Die Hg-Pososimetrie wurde genutzt, um die intragranulare Porosität der porösen NCM111 und NVP Partikel zu bestimmen. Dazu wird zunächst die allgemeine Definition der Porosität (Gleichung 2.13) umgeformt, um das Verhältnis spezifischer Volumina zu erhalten:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Poren}} + V_{\text{Fest}}}, \quad (4.8)$$

$$= \left[1 + \frac{V_{\text{Fest}}}{V_{\text{Poren}}} \right]^{-1}, \quad (4.9)$$

$$= \left[1 + \frac{\frac{V_{\text{Fest}}}{m}}{\frac{V_{\text{Poren}}}{m}} \right]^{-1}, \quad (4.10)$$

mit der Probenmasse m . Das spezifische Volumen, das sich aus $\frac{V_{\text{Fest}}}{m}$ bildet, ist der Kehrwert der Materialdichte ρ_{AM} und das Verhältnis von $\frac{V_{\text{Poren}}}{m}$ entspricht dem spezifischen Porenvolumen $V_{\text{Poren,spez}}$, welches in der Hg-Pososimetrie gemessen wird:

$$\frac{V_{\text{Fest}}}{m} = \frac{1}{\rho_{\text{AM}}}, \quad (4.11)$$

$$\frac{V_{\text{Poren}}}{m} = V_{\text{Poren,spez}}. \quad (4.12)$$

Werden die Gleichungen 4.11 und 4.12 in Gleichung 4.10 eingesetzt folgt

$$\varepsilon = \left[1 + \frac{\frac{1}{\rho_{\text{AM}}}}{V_{\text{Poren,spez}}} \right]^{-1}. \quad (4.13)$$

und nach einer letzten Umformung

$$\varepsilon = \frac{\rho_{AM} \cdot V_{\text{Poren, spez.}}}{1 + \rho_{AM} \cdot V_{\text{Poren, spez.}}} \quad (4.14)$$

Da die intragranulare Porosität der Partikel gesucht wird, entspricht $V_{\text{Poren, spez.}}$ dem spezifischen Porenvolumen der Partikel. Dies wird in Abbildung 4.1 veranschaulicht, wo die Änderung des spezifischen Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers ($= 2 \cdot r_{\text{Pore}}$) dargestellt ist. Die bimodale Porenverteilung zeigt ein Maximum bei hohen Porendurchmessern, was auf intergranulare Porosität hindeutet, und ein Maximum bei geringen Porendurchmessern, das der intragranularen Porosität der Partikel zugeordnet werden kann. Der blau hinterlegte Flächeninhalt der intragranularen Porenverteilung entspricht dem intragranularen Porenvolumen. Mit der Gleichung 4.14 wurde mit der Dichte des Aktivmaterials ρ_{AM} und dem spezifischen Porenvolumen $V_{\text{Poren, spez.}}$, des relevanten Porengrößenbereichs, die intragranulare Porosität berechnet.

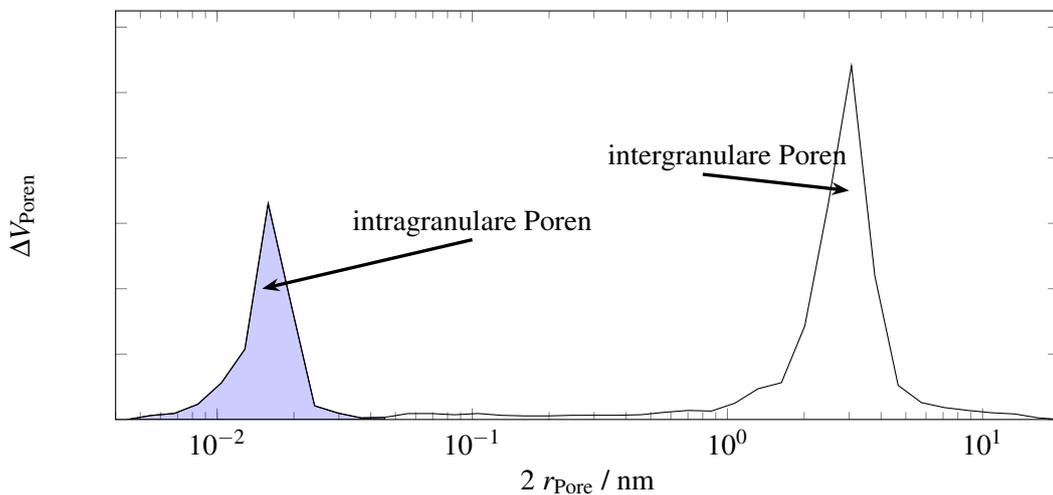


Abbildung 4.1.: Volumenänderung des Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers ($= 2 \cdot r_{\text{Pore}}$) durch Hg-Porosimetriemessung bei einem Pulver mit intragranularen Partikel. Die markierte Fläche entspricht dem intragranularen Porenvolumen V_{Poren} .

4.2.2 Durchgangswiderstandsmessung

Der elektrische Durchgangswiderstand von Elektroden wurde zwischen zylindrischen Kupferelektroden (Durchmesser = 14 mm) mit einem Ohmmeter RM3544 (Hioki E.E. Corp.) mit Gleichstrom gemessen. Der Anpresskraft auf die Kupferelektroden betrug 1 kg. Dieser gemessene Widerstand R dient der Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands $R_{\text{Durchgang}}$

$$R_{\text{Durchgang}} = \frac{RA}{d_S}, \quad (4.15)$$

es gehen auch geometrische Größen der Batterieelektrode, wie die Elektrodenfläche A und -dicke d_s , in die Berechnung mit ein.

4.3 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemischen Messungen wurden in CR2032 Knopfzellen mit einem GF/C (Whatman) Glasfaserseparator durchgeführt. Als Anode wurde Natriummetall verwendet. Ein Elektrolyt aus den Lösungsmitteln Ethylencarbonat/Diethylcarbonat (im Verhältnis 1:1), dem Leitsalz 1M NaPF₆ und mit zusätzlichen 10 vol.% Fluorethylencarbonat wurde verwendet. In einem Spannungsfenster mit 2,3 V als unterer Spannungsgrenze und 3,9 V als oberer Spannungsgrenze wurden die Zellen zyklert. In diesem Spannungsfenster werden zwei Natriumatome aus dem NVP ausgetauscht. Nach der Gleichung 2.7 beträgt die theoretische Kapazität von NVP 117,6 mAh g⁻¹. In dem Na₃V₂(PO₄)₃/C-Komposit ist Kohlenstoff enthalten, der nicht zur Kapazität beiträgt. Die Kohlenstoff-bereinigte Masse multipliziert mit der theoretischen Kapazität ergibt die Kapazität der Zelle. In Abhängigkeit der C-Rate wurde die Stromstärke für das Laden und Entladen mit Gleichung 2.3 für die Zelle berechnet.

4.4 Impedanzspektroskopie

4.4.1 Messung

4.4.1.1 Elektrolytherstellung

Der Elektrolyt besteht aus dissoziiertem Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO₄) Salz in Ethylencarbonat (EC):Dimethylcarbonat (DMC) im Volumenverhältnis von 1:1, mit einer Leitsalzkonzentration (x) von 10 mM. Dieses Leitsalz führt zu einem Elektrolyt, bei dem die gelösten Ionen nicht in das Aktivmaterial eingelagert werden.[118]. Der Elektrolyt für die Versuche mit dem Aktivmaterial HC und NCM111 sowie für die 1. Formulierung mit NVP wurde im Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde von Zhengqi Wang gemischt und die ionische Leitfähigkeit κ bestimmt. Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde in Zellen (rdh Instruments) bei einer Temperatur 25 °C gemessen. Detaillierte Beschreibung zum Messprinzip findet sich bei Hofmann et al. [152].

4.4.1.2 Zellherstellung

Als Vorbereitung für die Impedanzmessungen wurden die Schichten auf einen Durchmesser von 16 mm gestanzt, gewogen und die Schichtdicke gemessen. Hieraus konnte die Porosität für jede Elektrode bestimmt werden (Gleichung 4.1). In einer Handschuhbox (MBraun) mit Argonatmosphäre bei O₂- und H₂O-Konzentrationen < 0,5 ppm wurden mit den charakterisierten Elektroden symmetrische Knopfzellen vom Typ CR2032 gebaut. Der Aufbau der Zellen folgt in folgender Reihenfolge: Zellgehäuse mit

Dichtungsring, Metallplättchen, 1. Elektrode, zwei Glasfaser Separatoren, 2. Elektrode, Metallplättchen, Tellerfeder, Zellgehäuse. Die Metallplättchen, die Elektroden und die Separatoren haben einen Durchmesser von 16 mm. Die Metallplättchen sorgen dafür, dass die Elektroden eben und parallel ausgerichtet sind. Der Separator besteht aus Glasfaser GF/C (Whatman). Nachdem die Separatoren eingelegt sind, wurden 200 µL des Elektrolyten zugegeben.

4.4.1.3 Geräte und Parameter

Im ersten Teil der Tabelle 4.1 sind die verwendeten Geräte und im zweiten Teil die Parameter zur Impedanzmessung nach den untersuchten Elektroden sortiert.

Tabelle 4.1.: Verwendete Geräte und Parameter zur Impedanzmessung.

Formulierung		HC	NCM111	NCM622	NVP		
					1	2	3
Gerät							
Potentiostat (Biologic)		VSP-300			VMP-3		
Temperaturkammer		BTZ-175 (Espec)			SU-641 (Espec)		
Zellgehäuse		CR2032			CR2032		
Zellhalter		Coin Cell Battery Holder (Gamry)			Biologic		
Batteriezyklierer					ARBIN		
Parameter							
	Einheit						
Spannungsamplitude	mV	10	10	10	10	10	10
Obere Frequenz	kHz	200	200	200	200	200	200
Untere Frequenz	mHz	1000	100	100	100	5	5
Punkte pro Frequenz	-	20	20	20	10	10	10
Temperatur	°C	25	25	10, 15, 20, 25, 30 35 und 40	25	25	25

4.4.2 Methodik

4.4.2.1 Verwendete Modelle

Die erhaltenen Impedanzspektren wurden anschließend mithilfe von elektrotechnischen Ersatzschaltbildern angepasst. Diese Ersatzschaltbilder ermöglichen es, Impedanzspektren mit einer Kombination von einfachen elektrotechnischen Komponenten zu modellieren. Die Parameter der Ersatzschaltbilder wurden mithilfe von der Software RelaxIS 3 (rhd instruments GmbH & Co. KG) an die gemessenen Impedanzspektren angepasst. Impedanzspektren enthalten Informationen über die elektrischen Eigenschaften von Materialien, wie beispielsweise den elektrischen Widerstand, die Kapazität und die Induktivität. Durch die Anpassung von Impedanzspektren mithilfe von Ersatzschaltbildern können diese elektrischen Eigenschaften quantifiziert werden. In den Grundlagen (Kapitel 2.6.1, 2.6.2.1 und 2.6.3) sind die Zusammenhänge der physikalischen Prozesse und deren Abbildung in Modellen aufgebaut aus elektrotechnischen Komponenten detailliert beschrieben. An dieser Stelle wird eine Nomenklatur eingeführt, die anzeigt, wie elektrotechnische Bauelemente verschaltet sind. Die elektrotechnischen Bauelemente können in einer Serien- oder Parallelschaltung angeordnet werden. Wenn zwei Bauelemente in Serie angeordnet werden, werden diese durch einen Bindestrich getrennt, beispielsweise ein Widerstand in Reihe zu einem CPE: R-CPE). Wenn zwei Bauelemente parallel angeordnet werden, werden die einzelnen jeweils in Klammer gesetzt, beispielsweise ein Widerstand parallel zu einem CPE: (R)(CPE).

1. Modell: Wird zur Berechnung der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten verwendet. Elektrolyte bestehen aus gelösten Ionen, die eine elektrische Ladung tragen und sich im Elektrolyten frei bewegen können. Wenn eine Wechselspannung an eine Elektrode im Elektrolyten angelegt wird, bewegen sich die Ionen in Richtung der Elektrode. Diese Ionenbewegung führt zu einer Stromantwort. Bei sehr hohen Frequenzen gibt es keine signifikante Polarisierung der Elektroden, da das elektrische Feld der angelegten Wechselspannung nicht lange genug wirkt, um ein ausreichend starkes Gegenfeld an der Elektrodenoberfläche zu erzeugen. In diesem Fall wird die Impedanz des Elektrolyten fast ausschließlich durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten selbst bestimmt. Zur Modellierung dieses Verhaltens wird ein Widerstand in Reihe zu einem CPE geschaltet (Abbildung 4.2). Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten κ ist reziprok proportional zum Widerstand R

$$\kappa = \frac{l}{AR}, \quad (4.16)$$

mit der Länge l und der Fläche A des Leiters, was dem Abstand und Fläche der Elektroden entspricht.



Abbildung 4.2.: 1. Modell - Ersatzschaltbild R-CPE.

2. Modell: Wird zur Berechnung des ionischen Widerstands R_{ion} innerhalb der Porenstruktur verwendet. Das Modell besteht aus einem Widerstand in Serie zu einem TLM. Eine ausführliche Beschreibung der Porenimpedanzen mit einem TLM findet sich im Kapitel 2.6.2.1. Der Widerstand repräsentiert den rein ohmschen Widerstand R_{pure} . In Abbildung 4.3 ist das Ersatzschaubild dargestellt.



Abbildung 4.3.: 2. Modell - Ersatzschaltbild R-TLM.

3. Modell: Wird zur Berechnung des ionischen Widerstandes R_{ion} und des Kontaktwiderstandes R_{Kontakt} zwischen Elektrodenschicht und Stromableiter verwendet. Bei Kathoden ist die Kontaktimpedanz zwischen Stromableiter und Elektrodenschicht stark ausgeprägt. Dies zeigt sich in einem Halbkreis im Nyquist-Diagramm im hohen Frequenzbereich (Abbildung 2.29). Im Vergleich zum 2. Modell ist hier zusätzlich ein Widerstand parallel zu einem CPE angeordnet (Abbildung 4.4).

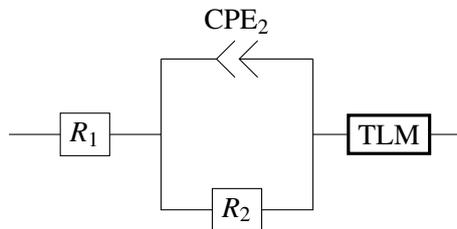


Abbildung 4.4.: 3. Modell - Ersatzschaltbild R-(R)(CPE)-TLM.

4. Modell: Wird ausschließlich bei einer Elektrode ohne Leitzusätze verwendet. Diese Schicht zeigte hohe elektrische Widerstände. Es zeigt im Nyquist-Diagramm zwei Halbkreise, die um den Widerstand R auf der Realachse verschoben sind.

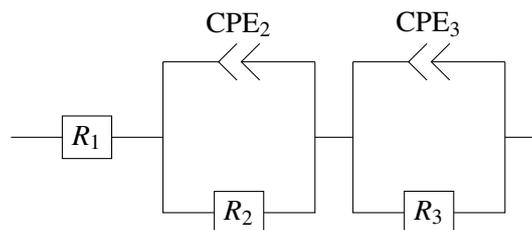


Abbildung 4.5.: 4. Modell - Ersatzschaltbild R-(R)(CPE)-(R)(CPE).

4.4.2.2 Datenverarbeitung

Nachdem eine Zelle vermessen wurde, wurden die Messdaten in die Analysesoftware RelaxIS 3 (rhd instruments GmbH & Co. KG) für Impedanzspektren eingelesen. Um spezifische Modellparameter für diese Messung zu erhalten, musste zunächst ein passendes Modell ausgewählt werden, um es an die

Messungen anzupassen. Die meisten Messdaten in dieser Arbeit konnten mit dem 2. und 3. Modell (einem TLM in Serienschaltung mit einem Widerstand und optional mit einem Widerstand, der parallel mit einem Kondensator verschaltet ist) angepasst werden. Ein solches Beispiel wird in Abbildung 4.6 dargestellt. Das verwendete TLM in der Analysesoftware RelaxIS basiert auf Gleichung 2.53. Das Ziel des Anpassungsverfahrens ist es, die gewichtete Summe der quadrierten Residuen zu minimieren. Optional können jedem Real- und Imaginärteil eines Datenpunktes Gewichtungsfaktoren zugeordnet werden, um bestimmten Datenpunkten mehr oder weniger Einfluss auf das Ergebnis der Anpassung zu geben. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die aus dem Handbuch der Analysesoftware vorgeschlagene Gewichtungsmethode, die proportionale Gewichtung, verwendet. In Abbildung 4.6 sind zusätzlich zum Modell auch die Messpunkte eingezeichnet. Wenn der Fokus der Untersuchung jedoch auf dem hohen oder niedrigen Frequenzbereich liegt und dieser durch die proportionale Gewichtungsmethode unzufriedenstellend angepasst wurde, wurden Gewichtungsmethoden verwendet, die den hohen oder niedrigen Frequenzbereich stärker gewichtet haben. Die aus dem Anpassungsprozess erhaltenen Modellparameter wurden mittels des Export Centers aus RelaxIS exportiert und in OriginPro 2020b importiert, um weitere Analysen durchzuführen.

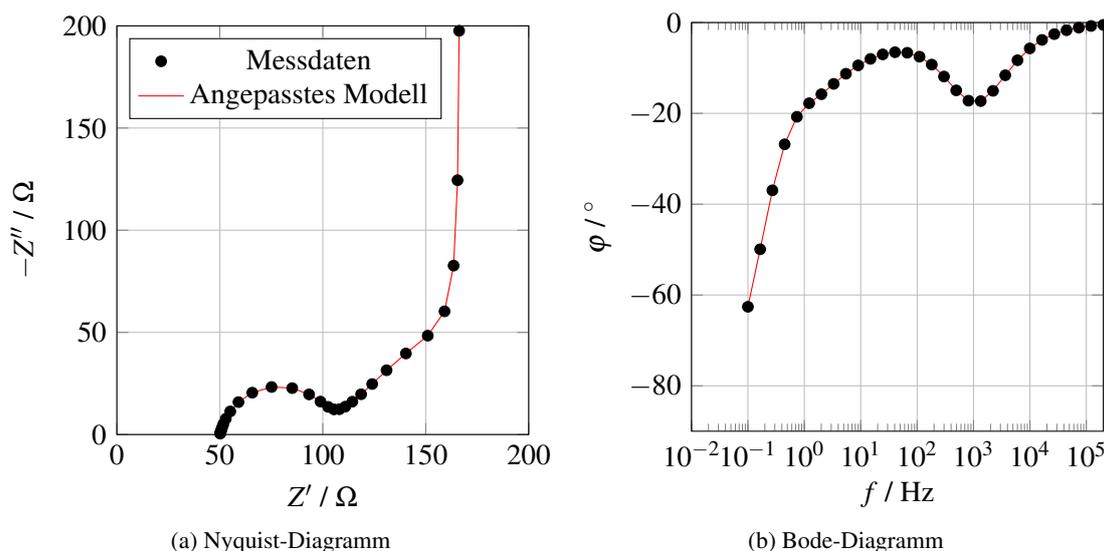


Abbildung 4.6.: Gemessenes Impedanzspektrum und an die Messung angepasstes Modell.

Um Impedanzspektren im Nyquist- oder Bode-Diagramm miteinander vergleichen zu können ist es oft nötig, die Spektren zu bearbeiten. Da die Verschiebung auf der Realachse, die dem rein ohmschen Widerstand entspricht können alle Spektren auf der Realachse um diesen Widerstand verschoben werden. Ein Beispiel dafür ist das Spektrum in Abbildung 4.6, das um den Widerstand von $50\ \Omega$ verschoben wurde (Abbildung 4.7). Mathematisch wird bei dieser einfachen Operation von jedem komplexen Datenpunkt der Realteil subtrahiert.

Wenn aus einem Spektrum Modelle wie zum Beispiel (R)(CPE) mit bestimmten Modellparametern subtrahiert werden sollen, ist die Operation komplizierter. Die Analysesoftware RelaxIS bietet jedoch die

Möglichkeit, die Subtraktion von Modellen automatisch durchzuführen. In dieser Arbeit wurde diese Funktion genutzt, indem zunächst das gesamte Spektrum an ein Modell angepasst wurde, wie das Modell R-(R)(CPE)-TLM in Abbildung 4.6. Nach dem Anpassen des Modells an die Messdaten liegen die Modellparameter vor, die dann über die RelaxIS-Funktion subtrahiert werden können. Abbildung 4.7 zeigt ein Beispiel, bei dem die Modellbestandteile R und R-(R)(CPE) subtrahiert wurden. Das Spektrum im Bode-Diagramm in Abbildung 4.7(b) zeigt den typischen Verlauf eines Transmission-Line Model erst nachdem die Modellbestandteile R-(R)(CPE) subtrahiert wurden.

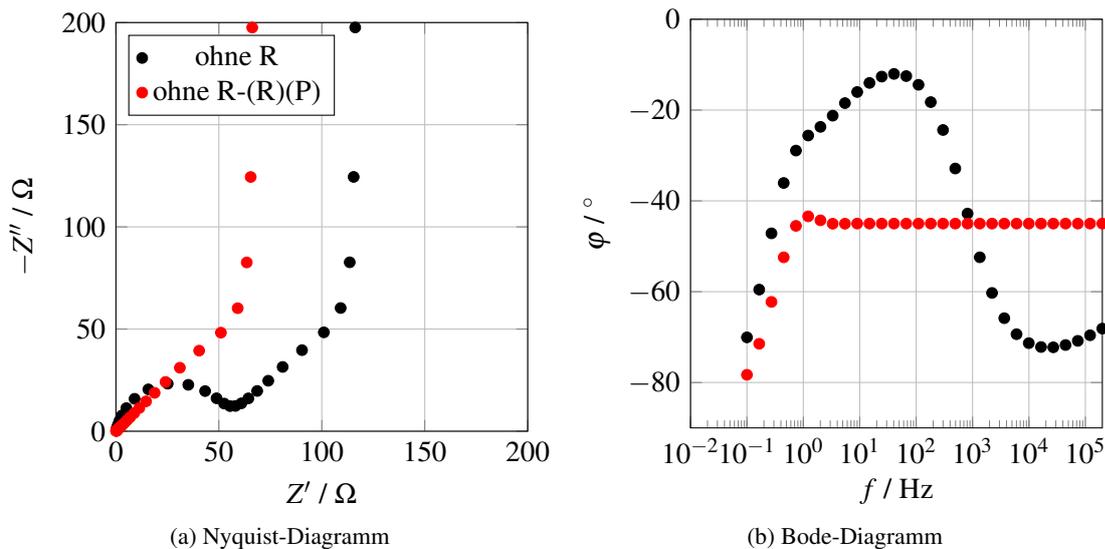


Abbildung 4.7.: Impedanzspektren basierend auf den Datenpunkten aus Abbildung 4.6 die um die Modelle R und R-(R)(P) subtrahiert wurden.

In realen Impedanzspektren folgen die Messpunkte nicht exakt den auf elektrischen Ersatzschaltbildern basierenden Modellen. Wird beispielsweise bei der Untersuchung eines TLM der reine Widerstand R_{pure} nicht genau bestimmt und das Spektrum um diesen Wert verschoben, kann es zu Fehlinterpretationen kommen. Kleine Abweichungen im Wert von R_{pure} können den Phasenwinkel stark beeinflussen [60]. Zur Veranschaulichung dieses Verhaltens wurde eine kleine Simulation in Abbildung 4.8 durchgeführt. Es wurde ein äquivalentes Schaltbild 2. Modell (R-TLM) simuliert, bei dem R_{pure} von 0 bis $10\ \Omega$ variiert wurde. Wenn $R_{\text{pure}} = 0\ \Omega$, nimmt der Phasenwinkel bei hohen Frequenzen -45° an (wie nach Gleichung 2.54). Bereits eine Erhöhung auf $R_{\text{pure}} = 1\ \Omega$ führt zu einer deutlichen Abweichung des Phasenwinkel (φ), siehe Abbildung 4.8(b). Steigt R_{pure} weiter, nimmt nicht nur der Phasenwinkel bei hoher Frequenz zu, sondern auch die Schulter, die den Übergang von Diffusions- und Polarisationsverhalten kennzeichnet, wird stark beeinflusst.

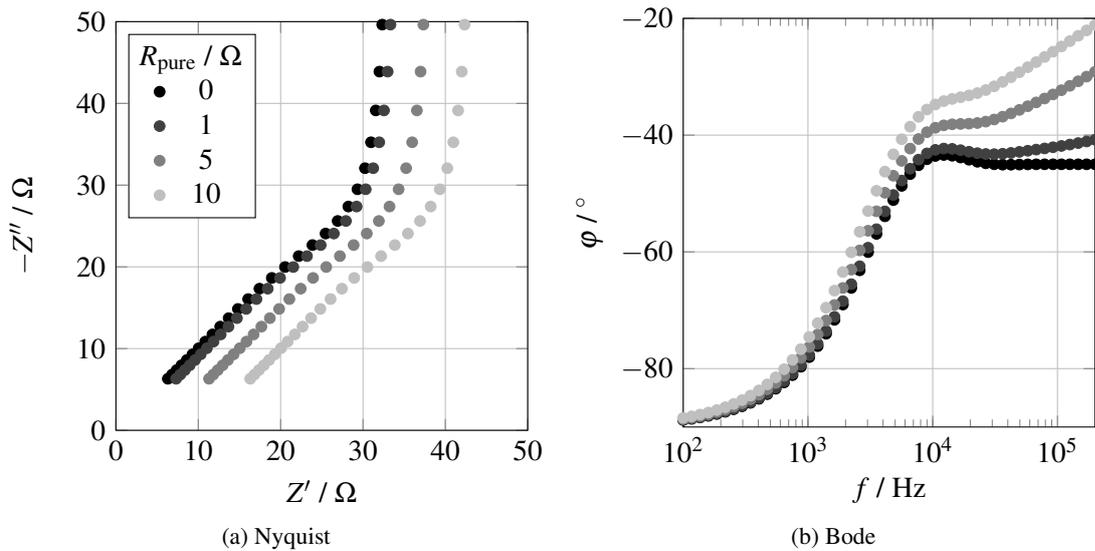


Abbildung 4.8.: TLM Simulation mit variierendem R_{pure} . Simulationsparameter: $R_{\text{ion}} = 100\Omega$, $Q = 6 \cdot 10^{-6} \text{Fs}^{\alpha-1}$, $\alpha = 1$

Berechnung der Tortuosität τ_{el} basierend auf R_{ion} Aus Gleichung 2.17 kann mit $\kappa_{\text{eff}} = d_S/AR$ (mit der Elektrodendicke d_S , Elektrodenfläche A und dem ionischen Widerstand R_{ion}) der folgende Zusammenhang abgeleitet werden

$$\tau_{\text{el}} = \frac{\varepsilon A \kappa R_{\text{ion}}}{d_S}. \quad (2.18)$$

Da es sich bei den Messungen in dieser Arbeit ausschließlich um symmetrische Zellen handelt, muss durch die doppelte Elektrodendicke geteilt werden

$$\tau_{\text{el}} = \frac{\varepsilon A \kappa R}{2d_S}. \quad (4.17)$$

4.4.3 Simulationen von Impedanzspektren

Zur Simulation von Impedanzspektren wurde die Funktion *Circuit Simulator* in der Software RelaxIS 3 verwendet. Die Vorgehensweise besteht darin, ein geeignetes Modell auszuwählen und die Simulation durch gezielte Anpassung der Modellparameter durchzuführen. Es ist auch möglich bestimmte Parameter in einem bestimmten Bereich zu variieren und die Auswirkungen auf das Impedanzspektrum zu untersuchen. Diese Simulationen sind schnell und einfach durchzuführen, Beispiele finden sich in den Abbildungen 4.6 und 4.8.

Die Simulationen der Impedanzspektren, die mithilfe von Matlab durchgeführt wurden, beruhen auf den in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichungen. Im Anhang D sind die verwendeten MatLab-Skripte wieder-

gegeben. Insbesondere wurde MatLab verwendet, um das TLM genauer zu untersuchen. Im Ergebnisteil werden die dazu verwendeten Gleichungen angegeben.

5 Methodenbewertung

In diesem Kapitel werden verschiedene Einflüsse auf die Messung und die erhaltenen Parameter betrachtet. Zunächst wurde die Stabilität der Impedanzspektren untersucht, indem Messungen im zeitlichen Abstand nach dem Bau der Knopfzellen durchgeführt wurden. Beim Zellbau wurde Elektrolyt in die Zelle eingebracht, der mit der Zeit in die poröse Struktur der Elektrode eindringt. Erst nach einer bestimmten Zeit nach dem Zellbau ist das Innere der Poren mit Elektrolyt benetzt und ab diesem Zeitpunkt sind die Impedanzen stabil.[153, 154, 155, 156, 157] Des Weiteren wird in diesem Kapitel untersucht wie sich eine Änderung der Elektrolytleitfähigkeit und der Temperatur auswirken.

5.1 Zeitliche Stabilität

Die zeitliche Abhängigkeit wurde an Elektroden mit dem Aktivmaterial $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mit dem Partikeldurchmesser $10\ \mu\text{m}$ untersucht. Als Elektrolyt wurde das dissoziierte Salz Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO_4) in einer $10\ \text{mM}$ Lösung in Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem auf das Volumen bezogene Verhältnis $1 : 1$ verwendet. Zur Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit auf die Zellimpedanzen wurde im Abstand von 5 Stunden ein Impedanzspektrum gemessen. Die größte Änderung über die Zeit ist zwischen den ersten beiden gemessenen Spektren zu sehen (Abbildung 5.1).

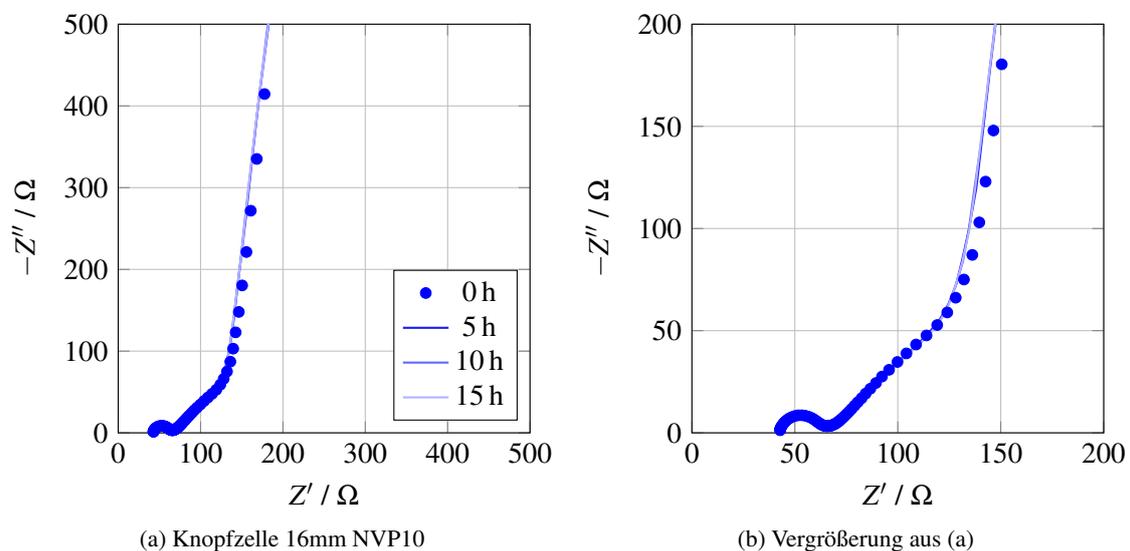


Abbildung 5.1.: Zeitabhängigkeit auf das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm.

Zur quantitativen Untersuchung der zeitlichen Änderung wurden die Impedanzspektren in Abbildung 5.1 mit einem Widerstand für den reinen ohmschen Anteil R_{pure} , einem Widerstand parallel zu einem CPE für den Halbkreis, der die Kontaktimpedanz repräsentiert und einem TLM für die Porenstruktur angepasst. Dieses Ersatzschaltbild entspricht dem 3. Modell. Die Parameter R_{Kontakt} und R_{ion} des Modells sind in Abbildung 5.2 als Funktion der Zeit dargestellt. Der R_{Kontakt} steigt mit der Zeit an, wobei der R_{ion} in den ersten 5 h stark abnimmt. Die Absenkung des R_{ion} kann mit einer zeitlich verzögerten Füllung der Poren mit Elektrolyt erklärt werden, Abbildung 5.2(b). Im Anhang C ist das zeitliche Benetzungsverhalten von Knopfzellen dem der EL-Ref-Zellen gegenübergestellt. Die Knopfzellen zeigten eine kürzere Benetzungszeit und stabilere Impedanzspektren als EL-Ref-Zellen.

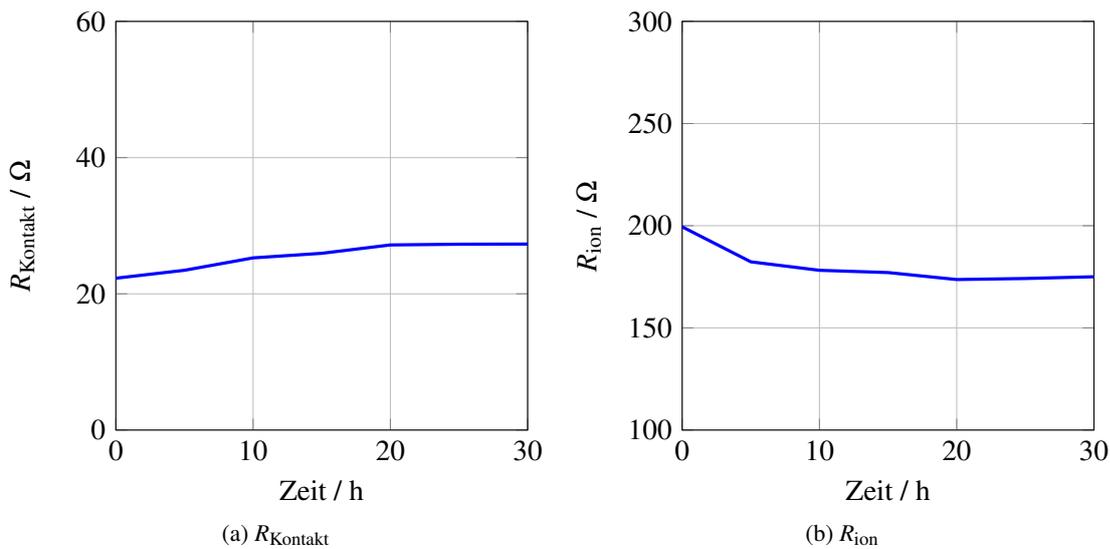


Abbildung 5.2.: Zeitabhängigkeit von R_{Kontakt} und R_{ion} von Elektroden mit NVP Partikeln.

5.2 Konzentrationsabhängigkeit

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten sollte keine Auswirkung auf die Porenstruktur der Elektrode haben. Zur Validierung von Messaufbau und Methode in Bezug auf die Porenstruktur bzw. Transporteigenschaften der Porenstruktur wurden die Einflüsse der Konzentration und Temperatur geprüft. Dazu wurde die Leitsalzkonzentration (x) im Elektrolyten von 10 auf 20 mM TBAClO₄ variiert. Eine Erhöhung von x führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit (κ), siehe Abbildung 5.3(a). Eine Erhöhung der Leitfähigkeit sollte zu einer Verminderung des Widerstands R führen. In Abbildung 5.3(b,c) ist das für Elektroden mit unterschiedlichen NCM111 Partikeln gezeigt. Der rein ohmsche Widerstand R_{pure} und ionische Widerstand R_{ion} sinken mit steigendem x , wohingegen der Kontaktwiderstand zwischen Stromableiter und Elektrodenschicht R_{Kontakt} unabhängig von der Leitsalzkonzentration zu sein scheint. Eine starke Abhängigkeit der Konzentration deutet darauf hin, dass der betrachtete Widerstand maßgeblich von der Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinflusst ist, wie das bei R_{pure} und R_{ion} der Fall ist. R_{Kontakt} hingegen scheint nicht von der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinflusst zu sein, was darauf hindeutet, dass hier ein eher elektrisches Verhalten vorliegt. Mehr Details zur Bestimmung von R_{Kontakt} finden sich im Kapitel 11.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Widerstände R_{pure} und R_{ion} maßgeblich von der ionischen Leitfähigkeit im Elektrolyt beeinflusst werden. Das ist in Übereinstimmung mit der Betrachtung von R_{pure} als Summe aller rein ohmschen Widerständen, wie Kabelwiderstand und Elektrolytwiderstand in der Zelle. Der Kabelwiderstand kann in diesem Messaufbau vernachlässigt werden und bleibt für alle Messungen gleich. Den größten Anteil auf R_{pure} hat die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 5.3(d,e) die MacMullin Nummer (N_M) mittels der Gleichungen 2.17 und 2.18 berechnet, wobei in dem Fall für R_{pure} die Dicke d_S gleich der 2-fachen Separatordicke ist ($2 \cdot 200 \mu\text{m}$). Die reale Dicke in der fertigen Zelle kann davon abweichen, was den absoluten Wert ändert, nicht aber das Verhältnis beider N_M bei unterschiedlicher Leitsalzkonzentration. Da sämtliche geometrischen Parameter für die Elektroden in Gleichung 2.18 identisch sind und nur die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und der gemessene Widerstand sich entsprechend ändert, bestimmt das Produkt von $\kappa \cdot R_{\text{pure}}$ über die Änderung bei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen. Es ist zu sehen, dass R_{pure} bei den beiden untersuchten Elektroden und Leitsalzkonzentrationen sich nicht ändert. Deshalb ist hier von einem bestimmenden Einfluss von der ionischen Leitfähigkeit auf den R_{pure} auszugehen.

Die gleiche Untersuchung wurde mit R_{ion} durchgeführt, wobei in diesem Fall die Schichtdicke die Summe beider verwendeter Elektrodendicken ist. In Abbildung 5.3(d) ändert sich N_M nicht bei Veränderung der ionischen Leitfähigkeit. Bei porösen NCM111 Partikeln in Abbildung 5.3(e) ist eine geringe Erhöhung des R_{ion} mit zunehmender Leitsalzkonzentration zu erkennen. In Werten ausgedrückt, ist N_M für 10 mM gleich $7,3 \pm 0,3$ und für 20 mM gleich $7,85 \pm 0,12$, was einer Erhöhung von 6,8 % entspricht. Das könnte darauf hindeuten, dass ein weiterer Effekt als der ionischen Leitfähigkeit diesen Wert beeinflusst. Abschließend kann angenommen werden, dass die Änderung der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten sich wie erwartet verhält und somit der Messaufbau aus diesem Aspekt heraus legitimiert ist.

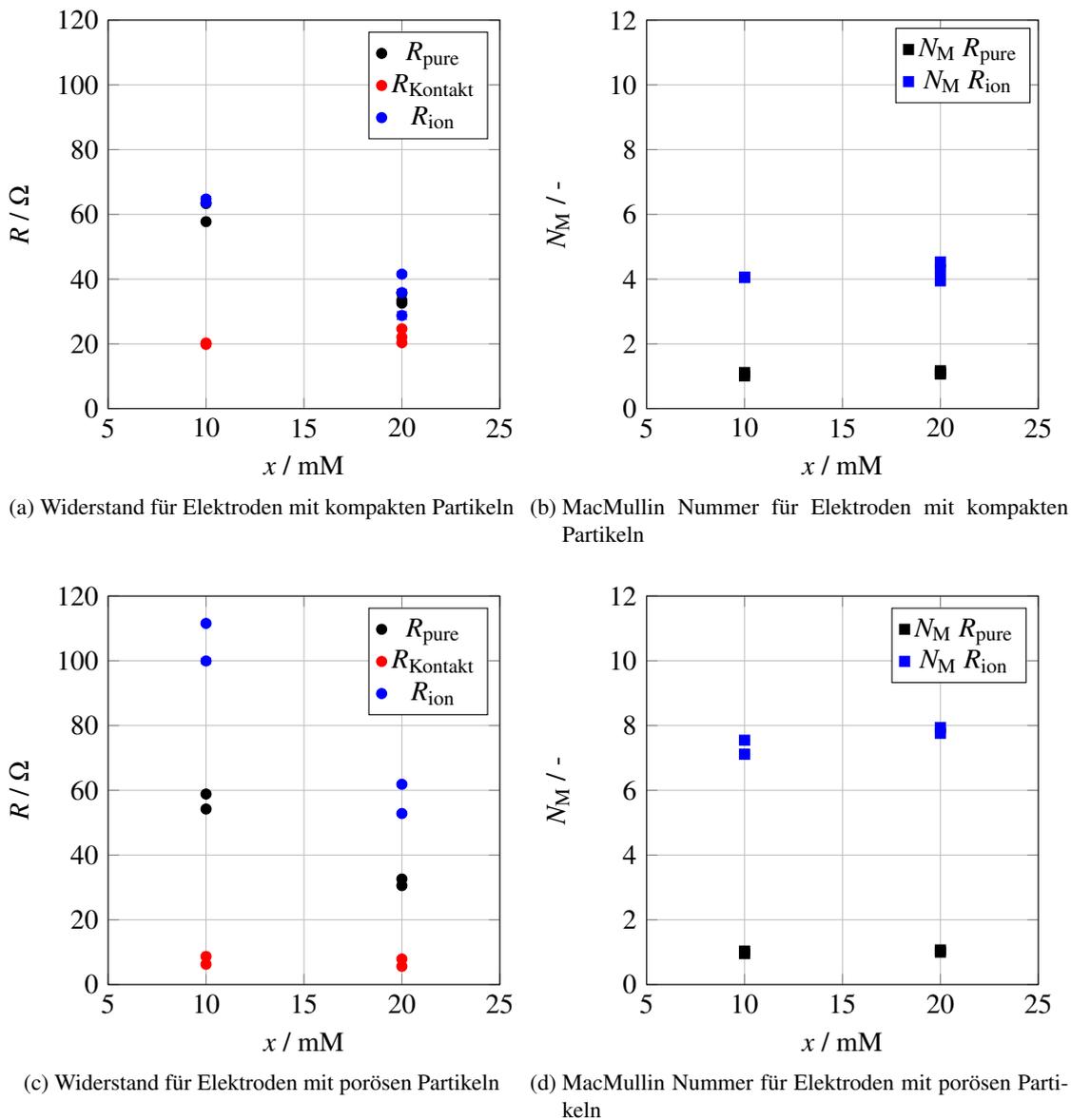


Abbildung 5.3.: Konzentration x des Leitsalzes TBAClO_4 im Elektrolyten. Die Porosität ist für kompaktes NCM111 0,47 und für poröses NCM111 0,38.

5.3 Temperaturabhängigkeit

Die zweite Methode, die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu variieren, beruht auf einer Temperaturänderung.[149] In der nachfolgenden Untersuchung wurden trocken hergestellte Elektroden mit NCM622 als Aktivmaterial in symmetrischen Zellen verbaut mit dem Elektrolyt 10 mM TBAClO_4 in EC:DMC. Die Temperatur wurde von 10 bis 40 °C variiert. Die zugehörigen Impedanzspektren sind in der Abbildung 5.4 gezeigt. In der qualitativen Analyse des Nyquist-Diagramms kann eine reziproke Temperaturabhängigkeit von R_{pure} durch eine Verschiebung auf der Real-Achse gezeigt werden. Der R_{ion} nimmt ebenfalls

mit zunehmender Temperatur ab. Zudem ist bei geringen Frequenzen erkennbar, dass der $-Z''$ Wert mit zunehmender Temperatur sinkt.

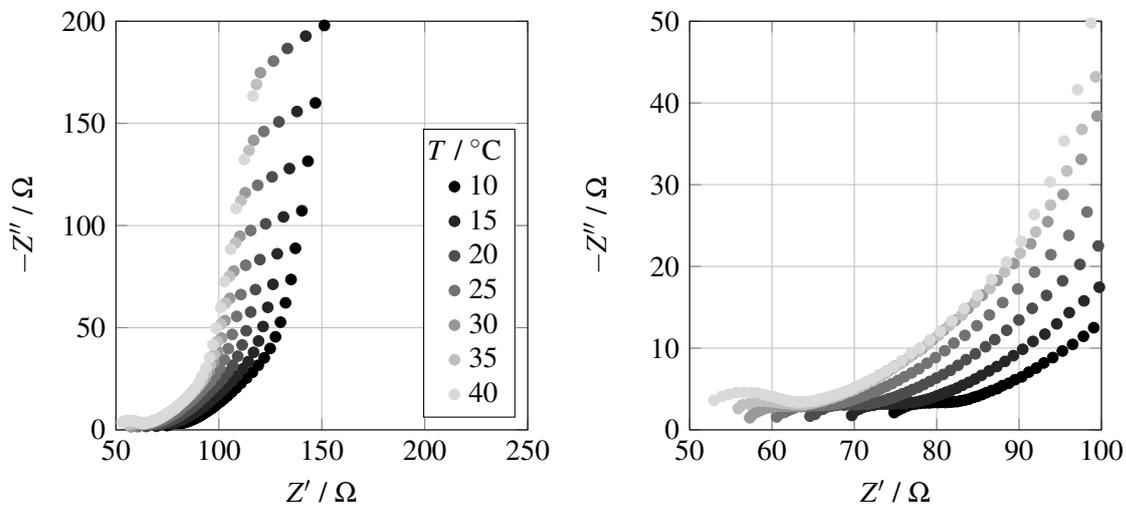
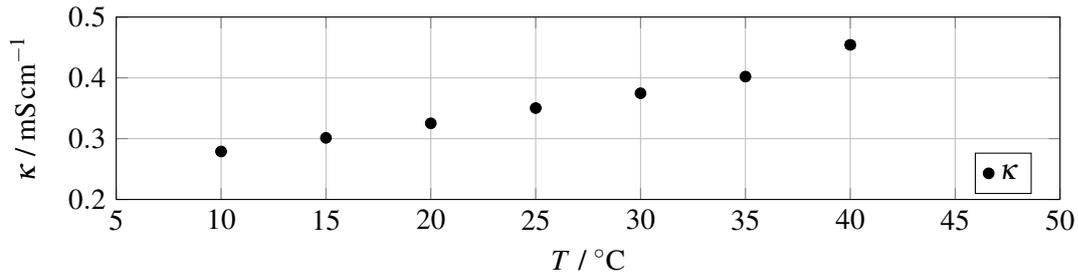
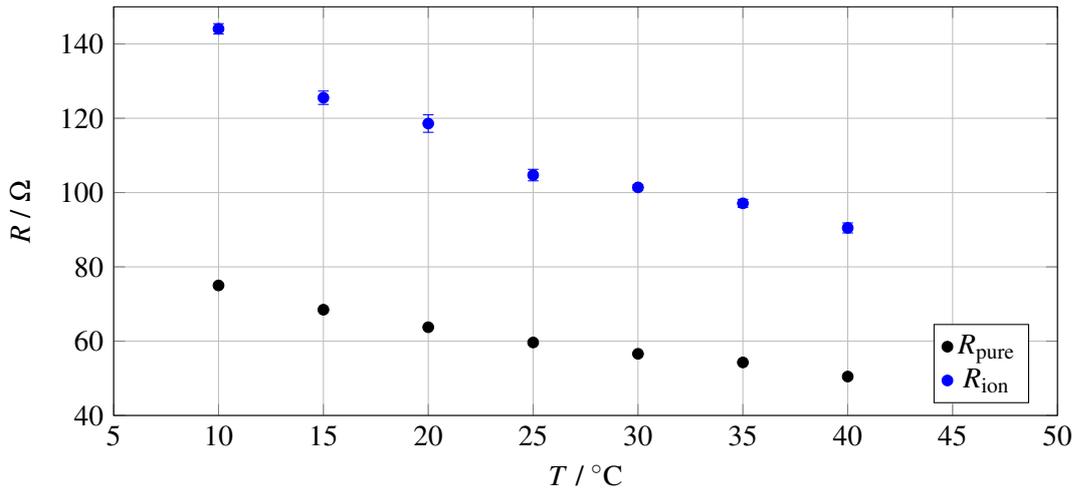
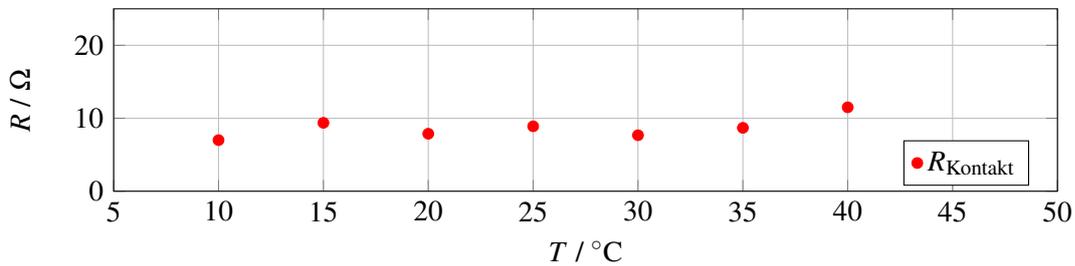
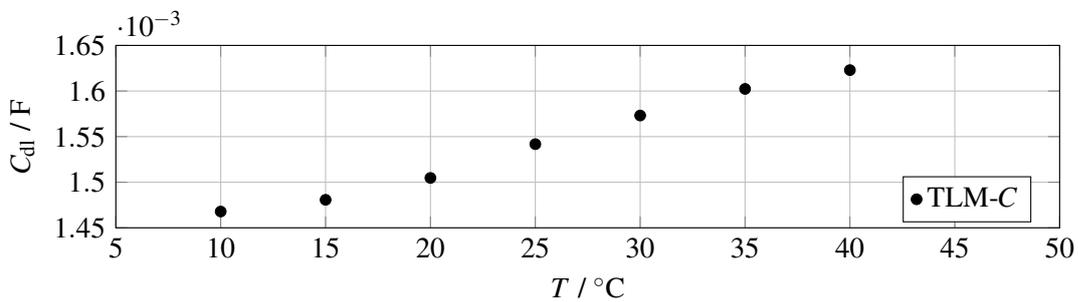


Abbildung 5.4.: Temperaturabhängigkeit im Nyquist-Diagramm.

Im ersten Schritt wurde die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten κ bei den unterschiedlichen Temperaturen T bestimmt, Abbildung 5.5(a). Für die quantitative Auswertung wurden die Impedanzspektren mit dem äquivalenten Schaltkreismodell (3. Modell siehe Abschnitt 4.4) angepasst, Abbildung 5.5(b-d). Die Widerstände R_{pure} und R_{ion} sind von T bzw. von κ abhängig, wohingegen R_{Kontakt} nahezu konstant über die Temperatur bleibt. Die Doppelschichtkapazität C_{dl} im TLM in Abbildung 5.5(d) ist ausgehend von der Quasi-Kapazität des CPE (Q) und dem Exponent des CPE (α) mit der Brug Gleichung 2.34 berechnet. Die TLM- C_{dl} steigt mit Zunahme der Temperatur an. Zur Auswertung der Widerstände R_{pure} und R_{ion} wurde das gleiche Vorgehen wie bei der Leitsalzkonzentration-Abhängigkeit verwendet. Die MacMullin Nummer (N_{M}) wurde nach Gleichung 2.17 berechnet, wobei als Schichtdicke (d_{S}) für R_{pure} wieder $2 \cdot 200 \mu\text{m}$ (Separatordicke) und für R_{ion} $2 \cdot 90 \mu\text{m}$ (Elektroden dicke) gilt. In Abbildung 5.6 ist die N_{M} über der Temperatur aufgetragen. Sie zeigt für die beiden Widerstände R_{pure} und R_{ion} keine Abhängigkeit oder gar Änderung. Der Vorteil der Temperaturänderung gegenüber der Leitsalzkonzentration-Änderung ist, dass Messungen an exakt den selben Elektroden, Zellen und Bedingungen (außer T) gemacht werden können. Fehler die ggf. durch die Präparation der Zellen oder Abweichungen der Schichteigenschaften auftreten können somit eliminiert werden.

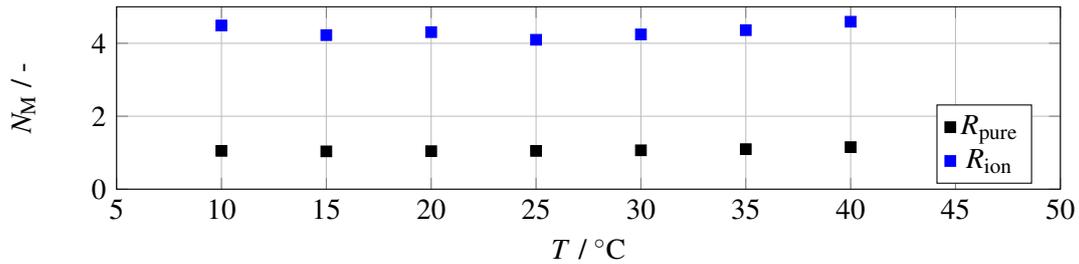


(a) Elektrolytleitfähigkeit über Temperatur

(b) Widerstände R_{pure} und R_{ion} über Temperatur(c) Widerstand R_{Kontakt} über Temperatur

(d) TLM-Kapazität über Temperatur

Abbildung 5.5.: Temperaturabhängigkeit der Widerstände und der Kapazität.

Abbildung 5.6.: Temperaturabhängigkeit von N_M .

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurden unterschiedliche Einflüsse auf die Impedanzmessungen und davon abgeleitete Größen untersucht.

Die Leitsalz-Konzentrationsabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten zeigt, dass der Parameter MacMullin Nummer (N_M), der für die Transporteigenschaft der Porenstruktur steht, für Widerstände konstant bleibt. Diese Bedingung muss erfüllt sein, da die Leitfähigkeit des Elektrolyten keinen Einfluss auf die Porenstruktur hat. Diese Untersuchung wurde an Elektroden mit NCM Aktivmaterial durchgeführt, bei der die Morphologie der Partikel stark variiert, was auf die Transporteigenschaften einen großen Einfluss zeigt und in Kapitel 9.3 ausführlich beschrieben wird. Selbst bei diesen unterschiedlichen Elektrodeneigenschaften gilt die Unabhängigkeit von der Elektrolytleitfähigkeit.

Im letzten Abschnitt wird ebenfalls die Elektrolytleitfähigkeit variiert, allerdings nicht über die Leitsalzkonzentration, sondern über die Temperatur während der Messung. Hierbei konnte die Unabhängigkeit der gemessenen Transporteigenschaft von der Elektrolytleitfähigkeit bestätigt werden. Das besondere an diesen Untersuchungen ist nicht nur die Verifizierung des Messaufbaus und der gewählten Methode, sondern auch die Untersuchung der einzelnen Modellparameter. Die Widerstände R_{pure} und R_{ion} sind stark abhängig von der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Das entspricht genau der Betrachtung dieser Widerstände. Im Falle von R_{pure} handelt es sich um die Summe aller rein ohmschen Widerstände des Messaufbaus und der Zelle. Der ionische Widerstand ist dabei der mit weitem Abstand größte Summand, insbesondere, weil es sich bei dem hier verwendeten Elektrolyten um einen stark verdünnten handelt (10 bzw. 20 mM). Im Vergleich dazu liegen die Konzentrationen gängiger Elektrolyte für reale Anwendungen bei 1 M. In der Literatur liegt der R_{pure} in Batterien mit gängigem Elektrolyt ¹ unter 5Ω . [141, 45] Die Abhängigkeit des R_{pure} von der Leitsalzkonzentration bzw. der Leitfähigkeit wurde für den hier verwendeten Elektrolyten bereits bei Landesfeind et al. [118] gezeigt.

¹für LIB: 1 M LiPF₆ in EC:EMC (3:7 nach Gewicht) und für SIB: NaClO₄ in EC:DMC:EMC (1:1:1 nach Volumen + 1 % FEC)

Bei der Betrachtung des R_{ion} fällt dieselbe Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten auf. Theoretisch betrachtet handelt es sich bei dem ionischen Widerstand ausschließlich um den ionischen Widerstand in der Porenstruktur, wenn der elektrische Widerstand (R_{el}) vernachlässigt werden kann. In einer generellen Betrachtung des Transmission-Line Model muss der R_{el} somit berücksichtigt werden bzw. das Impedanzspektrum beeinflussen.² Um den Einfluss von R_{el} zu untersuchen, muss die Gerade im mittleren Frequenzbereich erst einmal als einen Widerstand bzw. eine Impedanz betrachtet werden. Dieser Widerstand R wird aus elektrischen und ionischen Anteilen zusammengesetzt. Um die Auswirkungen beider Anteile auf R zu untersuchen, muss der Anteil von R_{el} oder R_{ion} an R variiert werden. Der ionischen Widerstand kann z.B. über die Leitsalzkonzentration oder Temperatur verändert werden. In Abbildungen 5.3(d,e) und 5.6 ist kein Einfluss eines elektrischen Anteils sichtbar. Die abgewandelte Größe N_M verhält sich, wie von der Theorie vorgegeben.

Anders als die Widerstände R_{pure} und R_{ion} zeigt der R_{kontakt} (Durchmesser des Halbkreises im Nyquist-Diagramm) keine Abhängigkeit von der ionischen Leitfähigkeit. Das bedeutet, dass es sich hier um einen elektrischen Widerstand handeln muss, was im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben wird.

²Es handelt sich hierbei um die Gleichung 2.39, in der der R_{el} berücksichtigt wird, im Vergleich zu Gleichung 2.51, in der der R_{el} vernachlässigt wird.

Teil III.

Ergebnisse

6 Einleitung

Die Untersuchung der Porenstruktur der Elektrode basierte auf zwei Herangehensweisen: elektrochemische Impedanzspektroskopie an Elektroden in symmetrischer Anordnung unter sogenannten blockierenden Bedingungen und Simulation von Impedanzspektren mittels theoretischer Gleichungen. Die Parameter der Ersatzschaltbilder wurden durch Anpassung an die gemessenen Spektren ermittelt und analysiert. Die zweite Herangehensweise bestand darin, Impedanzspektren durch die Simulation mit theoretischen Gleichungen zu erzeugen.

Dazu lieferte insbesondere die Hg-Porosimetrie der Elektrode wichtige Informationen, wie den Porenradius und die Porosität, die als Eingangsparameter für die Simulationen dienten. Die Simulationen der Impedanzspektren basierten auf den charakteristischen Größen der Elektrode, die aus der Hg-Porosimetrie gewonnen wurden, und nicht direkt auf den Impedanzmessungen.

Als wichtigstes Modell, das zur Beschreibung der Porenimpedanz verwendet wurde, ist das Transmission-Line Model zu nennen, welches in dieser Arbeit erweitert wurde.

7 Partikelcharakterisierung

7.1 Hard Carbon (HC)

Kommerzielle Hard Carbon-Pulver mit vier unterschiedlichen Partikelgrößen standen zur Verfügung. Ein Eindruck der Partikelform und -größe wird von den REM-Aufnahmen in Abbildung 7.1 vermittelt. Die Partikel haben einen D_{50} -Durchmesser von 3,7 μm , 5 μm , 9,4 μm und 13 μm und werden im Folgenden entsprechend ihres Durchmessers benannt (HC3, HC5, HC9 und HC13).

Die Partikel HC3, HC5 und HC9 ähneln sich in Form und Morphologie. Da sie vom gleichen Hersteller sind, ist davon auszugehen, dass es sich bei den unterschiedlichen Partikelgrößen um verschiedene Fraktionen eines Pulvers oder durch einen Mahlprozess eingestellte Partikel handelt. Die Partikel HC3, HC5 und HC9 sind eher kantig gebrochen mit glatten Anteilen. Das HC13 ist hingegen eher sphärisch mit einer rauen, teils glatten Oberfläche. Wie in Tabelle 7.1 gezeigt, nimmt die spezifische Oberfläche S_m mit steigendem Partikeldurchmesser ab.[146]

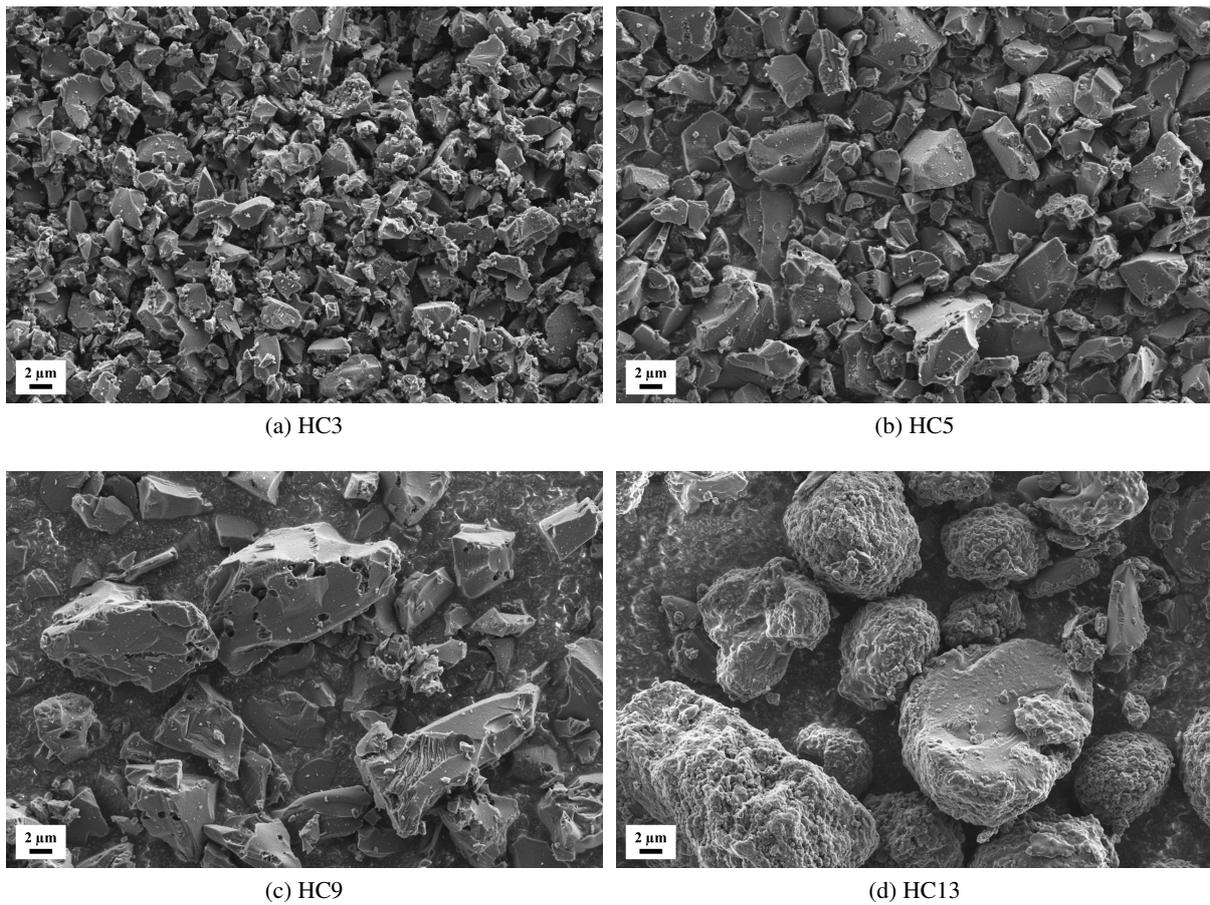


Abbildung 7.1.: REM-Aufnahmen der untersuchten Hard Carbon-Partikel mit dem D_{50} -Durchmesser von $3,7\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $9,4\ \mu\text{m}$ und $13\ \mu\text{m}$. (a-c) ist ein Nachdruck mit geringfügiger Modifikation aus J. Klemens, L. Schneider, D. Burger, N. Zimmerer, M. Müller, W. Bauer, H. Ehrenberg, P. Scharfer, und W. Schabel. (2023), Process and Drying Behavior Toward Higher Drying Rates of Hard Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries with Different Particle Sizes: An Experimental Study in Comparison to Graphite for Lithium-Ion-Batteries. Energy Technol. 2300338. [146] mit CC-BY Lizenz.

Tabelle 7.1.: Partikeleigenschaften von Hard Carbon. HC3, HC5 und HC9 Daten bereits publiziert in Klemens et al. (2023) [146].

Eigenschaft	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
Morphologie	-	kantig	kantig	kantig	eher sphärisch
d_p	μm	3,7	5	9,4	13,1
S_m	$\text{m}^2\ \text{g}^{-1}$	9,83	4,99	3,46	1,18

7.2 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM111)

Ausgehend von kompakten NCM111-Partikeln wurden durch Mahlen, Sprühtrocknen und Kalzinieren poröse Partikel hergestellt. Die Prozessierung ist bei Wagner et al.[12] und Müller et al.[13] detailliert beschrieben. Die resultierenden Partikel sind in der Abbildung 7.2 gezeigt. Ein Übersichtsbild von mehreren Partikeln ist in der Abbildung 7.2(a) für kompakte und (b) für poröse Partikel zu sehen. Eine Vergrößerung der Oberfläche der Sekundärpartikel ist in der Abbildung 7.2(c,d) gezeigt. Die Primärpartikelgröße ist definiert als die mittlere Größe einzelner Kristallite innerhalb der Partikel, während die Sekundärpartikelgröße die Gesamtgröße der Partikel darstellt.

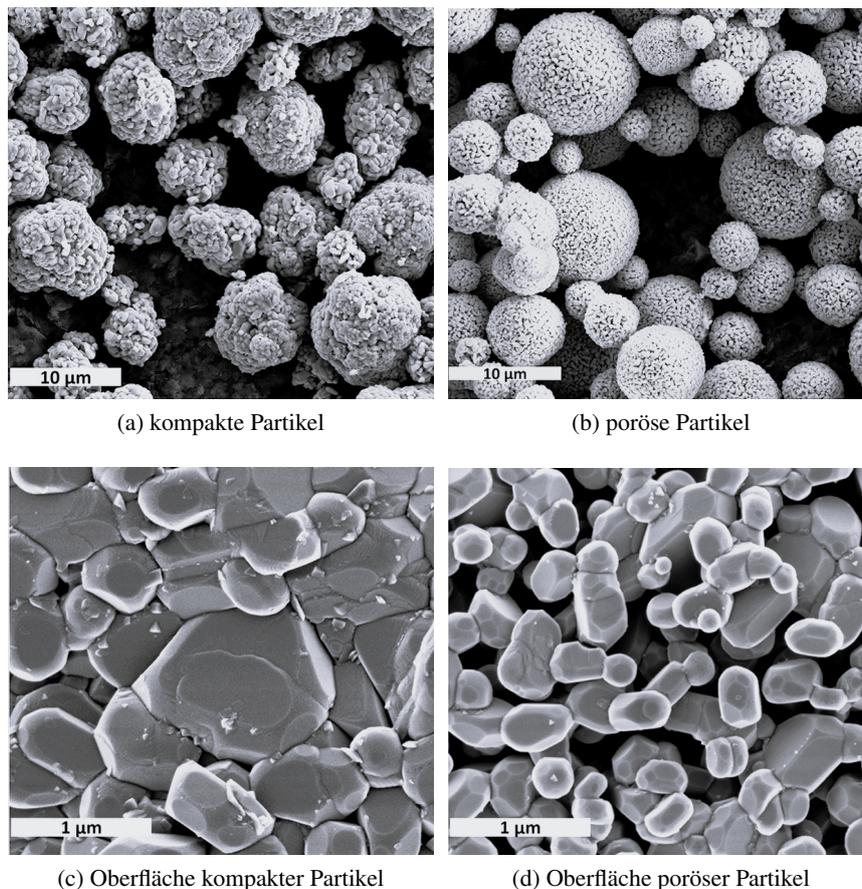


Abbildung 7.2.: REM-Aufnahmen von kompakten und porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln. Nachdruck aus M. Müller, L. Schneider, N. Bohn, J.R. Binder, und W. Bauer, ACS Appl. Energy Mater. 4, 1993–2003, (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03187> mit einer CC-BY 4.0 Lizenz. [13]

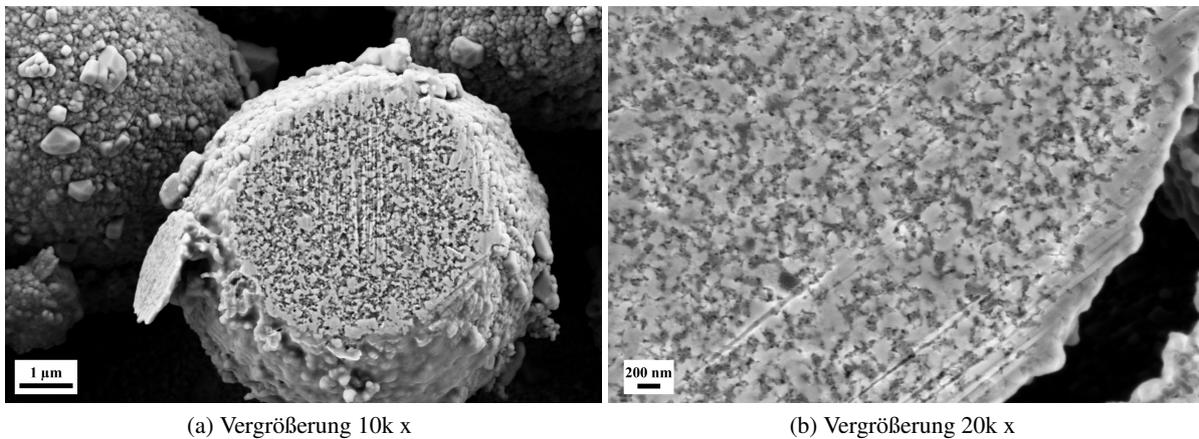
In der Tabelle 7.2 sind die Partikeleigenschaften für die kompakten und die porösen Partikel gezeigt. Die primäre Partikelgröße $d_{p,\text{primär}}$ ist bei den porösen durch das Mahlen und Zerkleinern geringer als bei den kompakten. Die sekundäre Partikelgröße $d_{p,\text{sekundär}}$ ist bei den porösen etwas höher als die der kompakten.

Tabelle 7.2.: Partikeleigenschaften von kompakten und porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

Eigenschaft	Einheit	kompakt	porös
$d_{P,\text{primär}}$	μm	0,77	0,434
$d_{P,\text{sekundär}}$	μm	7,3	10,0
S_m	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,4	2,9

7.3 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP)

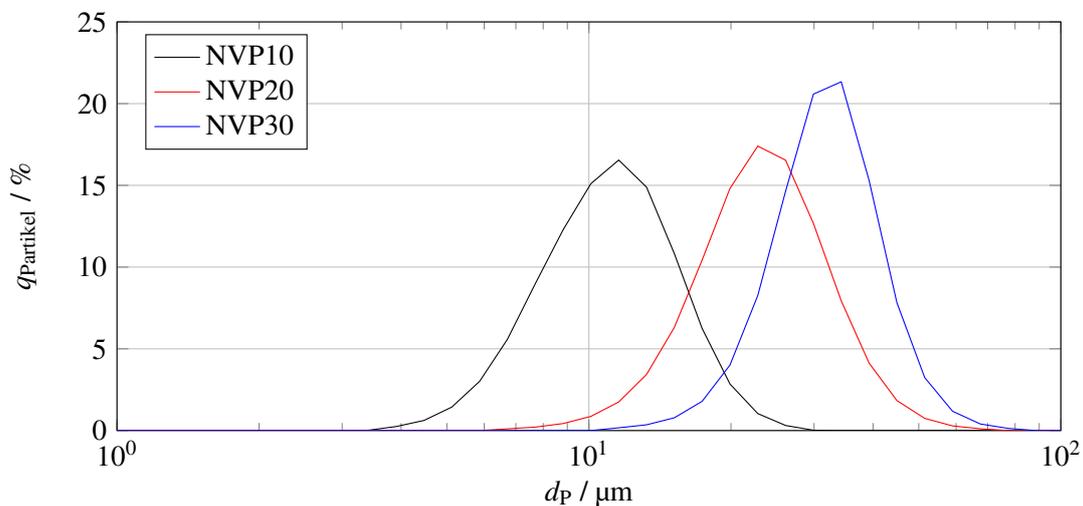
In Kapitel 3.1.4 und im technischen Anhang A ist die Materialsynthese und Pulverherstellung von NVP beschrieben. Bei den NVP-Partikeln handelt es sich um ein Komposit von Natriumvanadiumphosphat und Kohlenstoff. Querschnitte der NVP-Partikel sind in der Abbildung 7.3 zu sehen. Die höhere Vergrößerung zeigt eine hellgraue Phase, die dem NVP und eine dunkelgraue, die dem Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Dazwischen sind sehr kleine schwarze Bereiche zu erkennen, welche die intragranuläre Porosität der Partikel darstellen.

Abbildung 7.3.: REM Aufnahmen von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Partikeln im Querschnitt.

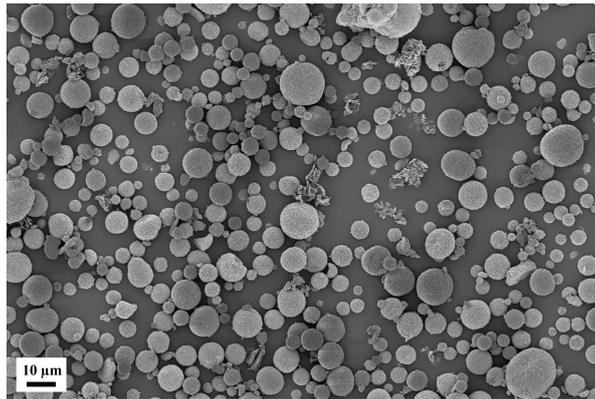
Die NVP-Partikel wurden mit unterschiedlichen Partikelgrößen hergestellt. In Tabelle 7.3 sind die jeweiligen Partikeleigenschaften aufgelistet. Die Bezeichnung NVP10, NVP20 und NVP30 bezieht sich auf den Median (D_{50}) der Partikelgrößenverteilung (Abbildung 7.4). Die spezifische Oberfläche ist im Bereich von 80 bis $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. NVP20 und NVP30 wurden in einer Charge hergestellt und die unterschiedliche Partikelgrößen sind auf die Turm- bzw. Zyklon-Fraktion des Sprühtrockeners zurückzuführen. Aus diesem Grund ähneln sich die Eigenschaften von NVP20 und NVP30 und die Eigenschaften von NVP10 weichen etwas davon ab.

Tabelle 7.3.: Partikeleigenschaften von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$.

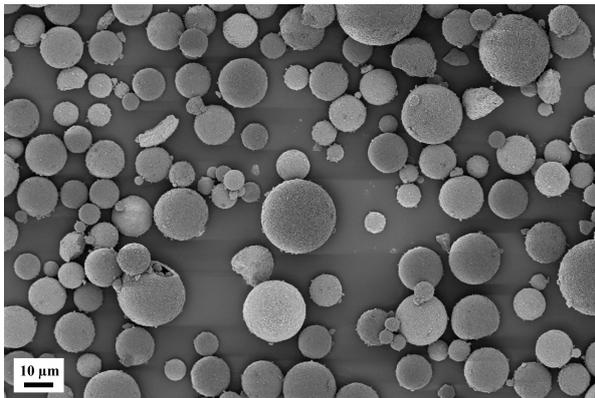
Eigenschaft	Einheit	NVP10	NVP20	NVP30
D_{10}	μm	6,7	14,2	20,9
D_{50}	μm	10,3	21,4	29,8
D_{90}	μm	15	32,6	41,2
S_m	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	82,3	100	99,5
Dichte	g cm^{-3}	2,95	2,91	2,93
ϵ_{intra}		0,332	0,382	0,395

Abbildung 7.4.: Partikelgrößenverteilung von NVP-Pulvern mit verschiedenen Partikelgrößen. Die D_{50} Partikelgrößen sind rund 10, 20 und 30 μm .

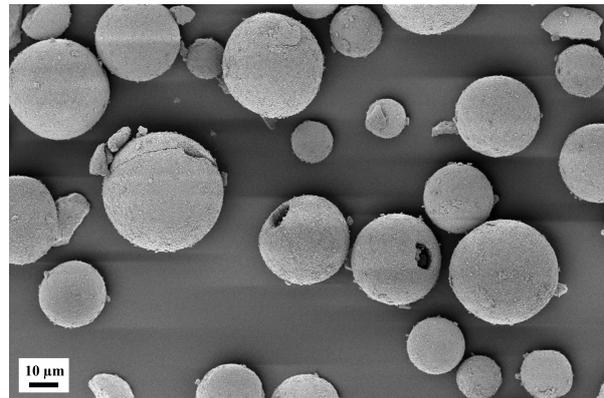
Ein optischer Eindruck für die unterschiedlichen Partikelgrößen ist in Abbildung 7.5 gegeben. Es sind sphärische Partikel mit einer hierarchischen Nanostrukturierung erkennbar. Bei höherer Vergrößerung werden einzelne NVP-Primärpartikel sichtbar (Abbildung 7.6). Zwischen den Primärpartikeln sind Kohlenstoff und Poren zu erkennen. Die Porenöffnungen von NVP sind im Vergleich zu NCM111-Partikeln in Abbildung 7.2(d) sehr klein, was auch von der Hg-Porosimetrie Messung bestätigt wird. Der Porenradius ist bei NCM111 100 nm und bei NVP 7 bis 10 nm, also um eine Größenordnung geringer. Das äußert sich auch bei der spezifischen Oberfläche, die für poröse NCM111-Partikel bei $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und für NVP-Partikel im Bereich von 80 bis $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ liegt.



(a) NVP10

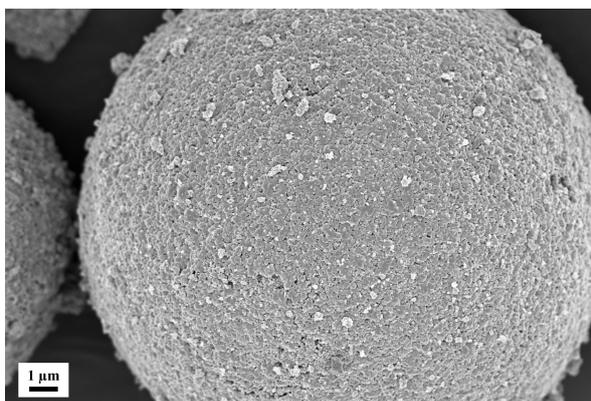


(b) NVP20

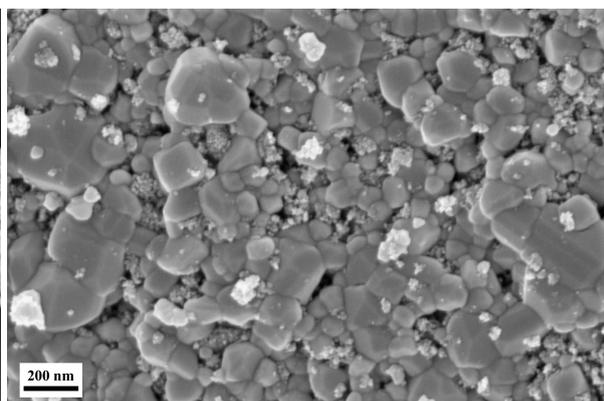


(c) NVP30

Abbildung 7.5.: REM-Aufnahmen von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Partikeln mit verschiedenen Partikelgrößen.



(a) Sekundärartikel



(b) Sekundärartikel Oberfläche bei hoher Vergrößerung

Abbildung 7.6.: Detail-Aufnahmen von der Oberfläche der $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Partikel von NVP10.

8 Porenstruktur von Elektroden

8.1 Monomodale Porengrößenverteilung - Hard Carbon

Kompakte Partikel führen zu einer monomodalen Porengrößenverteilung, wohingegen poröse Partikel zu einer bimodalen Porengrößenverteilung führen. Die Porengrößenverteilungen der HC-Elektroden sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Die relative Porosität ist als Funktion des Porendurchmessers ($= 2r_{\text{Pore}}$) aufgetragen. Mit sinkendem Partikeldurchmesser d_p verschiebt sich der Porenradius r_{Pore} zu geringeren Werten (Tabelle 8.1). Für den spezifischen Porenradius wurde der Radius beim Maximalwert der Porenverteilung verwendet.

In Abbildung 8.2 sind Querschnitte von Hard Carbon-Elektroden mit unterschiedlichen Partikelgrößen dargestellt. In (a) ist der Querschnitt bei einem Partikeldurchmesser von $3\ \mu\text{m}$ gezeigt. Zu sehen ist eine dicht gepackte Schicht mit regellos aber homogen verteilten Partikeln. Die Abbildung 8.2(b,c) zeigt eine Elektrode mit der Partikelgröße von $5\ \mu\text{m}$ und $9\ \mu\text{m}$. Der Zwischenraum zwischen den Partikeln ist deutlich größer. Die Partikel zeigen eine spratzige, kantige Partikelmorphologie.[146] In Abbildung 8.2(c) haben die Partikel einen Durchmesser von $13\ \mu\text{m}$ und sind teilweise sphärisch. Zwischen den Partikeln sind große Zwischenräume sichtbar.

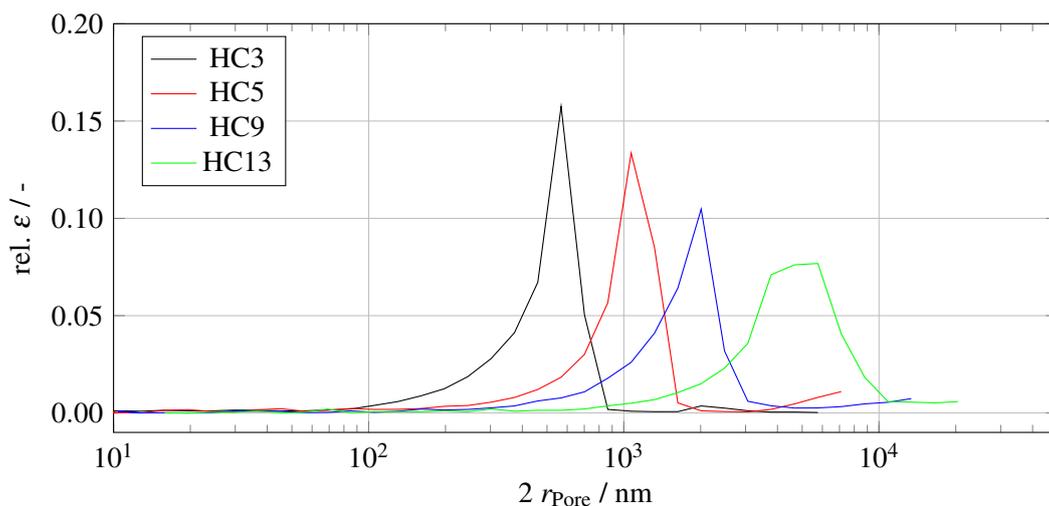


Abbildung 8.1.: Porengrößenverteilung der Elektroden mit Hard Carbon-Partikeln mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern. Gemessen mittels Hg-Porosimetrie. Porengrößenverteilung von HC3, HC5 und HC9 wurde bereits bei Klemens et al. (2023) [146] publiziert.

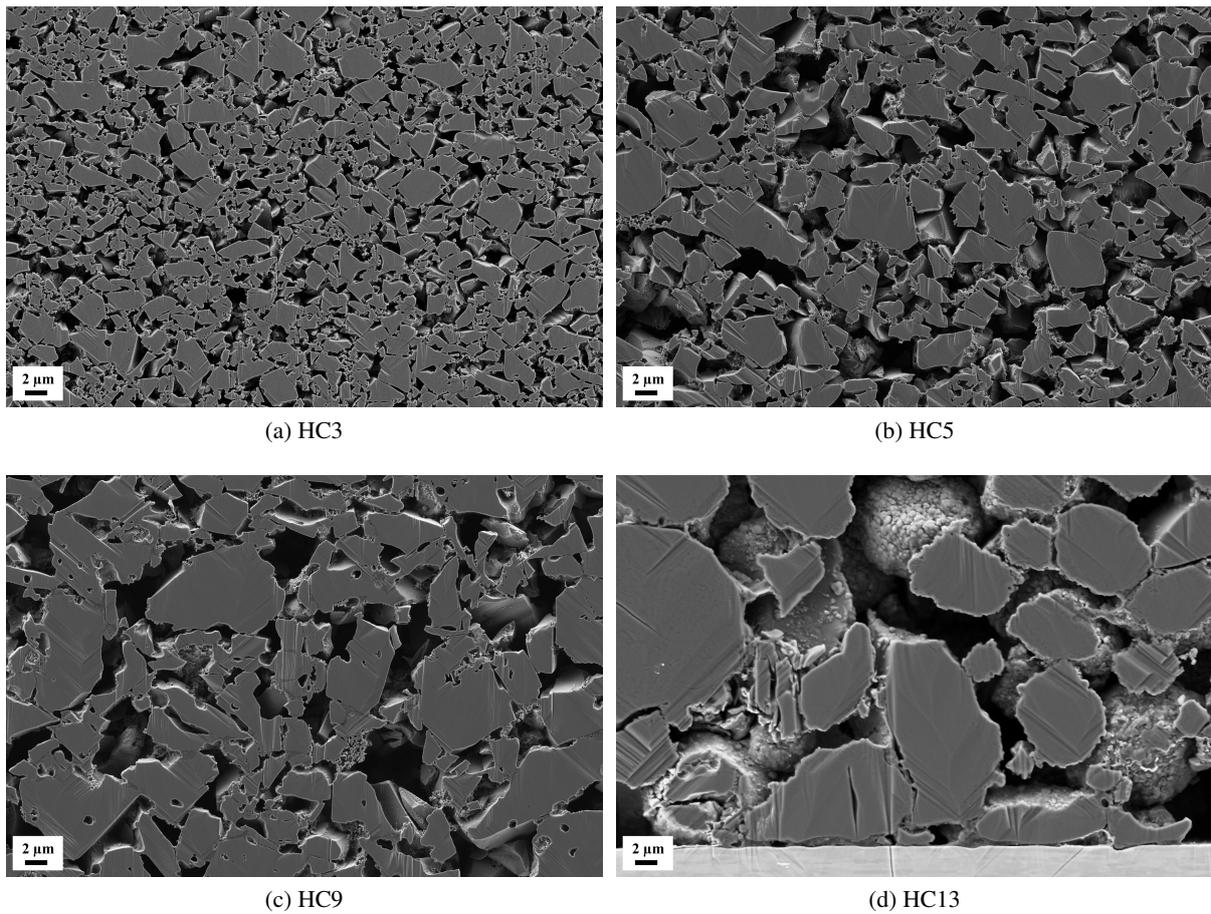


Abbildung 8.2.: REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit Hard Carbon-Partikeln unterschiedlicher Partikelgröße. Teilbilder (a-c) modifiziert aus J. Klemens, L. Schneider, D. Burger, N. Zimmerer, M. Müller, W. Bauer, H. Ehrenberg, P. Scharfer, und W. Schabel. (2023), Process and Drying Behavior Toward Higher Drying Rates of Hard Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries with Different Particle Sizes: An Experimental Study in Comparison to Graphite for Lithium-Ion-Batteries. *Energy Technol.* 2300338. [146] mit CC-BY Lizenz.

Tabelle 8.1.: Porenradius r_{Pore} und Porosität der Hard Carbon-Elektroden. Gemessen mittels Hg-Porosimetrie.

Eigenschaft	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
r_{Pore}	nm	280	534	1000	2500
ϵ	-	0,422	0,46645	0,366	0,422

8.2 Monomodale Porengrößenverteilung - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

REM-Aufnahmen von Elektroden mit kompakten NCM111-Partikeln sind in Abbildung 8.3 zu sehen. Hierbei sind 3 Phasen erkennbar. Zum einen das hellgraue Aktivmaterial, die dunkelgraue CBD und die Poren.

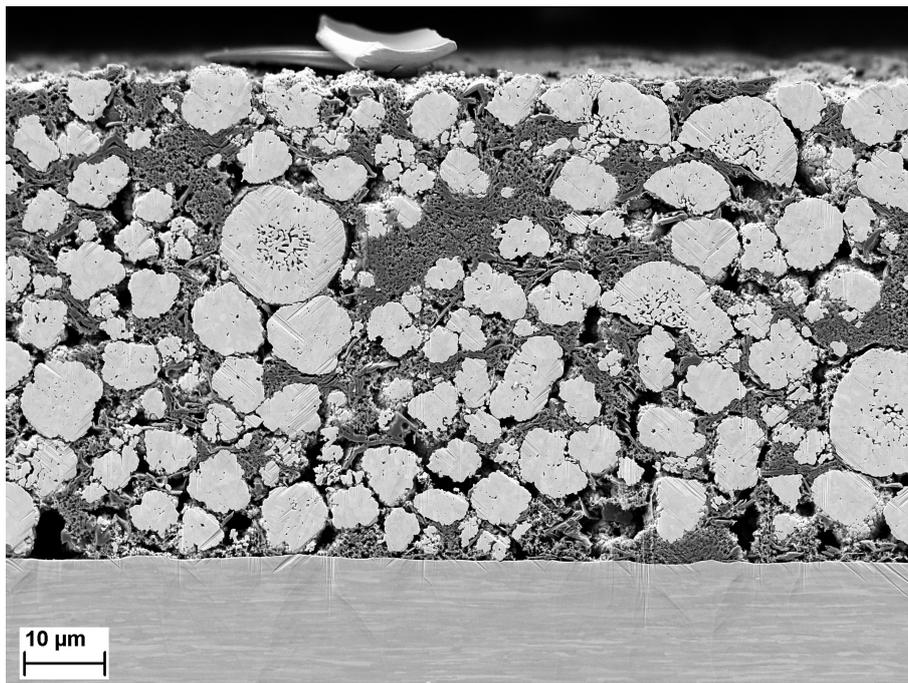


Abbildung 8.3.: REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit kompakten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln. Die Porosität dieser schwach verdichteten Elektrode beträgt 0,4.

Die Porengrößenverteilung von Elektroden aus NCM111-Partikeln ist in Abbildung 8.4 dargestellt. In einem Bereich des Porendurchmessers von $1 \cdot 10^3$ nm bis $2 \cdot 10^3$ nm befindet sich das Maximum der Verteilung. Es ist wie bei den Hard Carbon-Elektroden auf große Poren zwischen Aktivmaterialpartikeln zurückzuführen. Eine Verdichtung der NCM111-Elektrode führt zu einer Verringerung des Porendurchmessers in diesem Bereich (Abbildung 8.4). Die NCM111-Elektrode zeigt gegenüber dem HC zusätzliche Porosität im Bereich von $1 \cdot 10^2$ nm bis $1 \cdot 10^3$ nm, welche den Poren in der Carbon-Binder-Domain zugeordnet wird.[13]

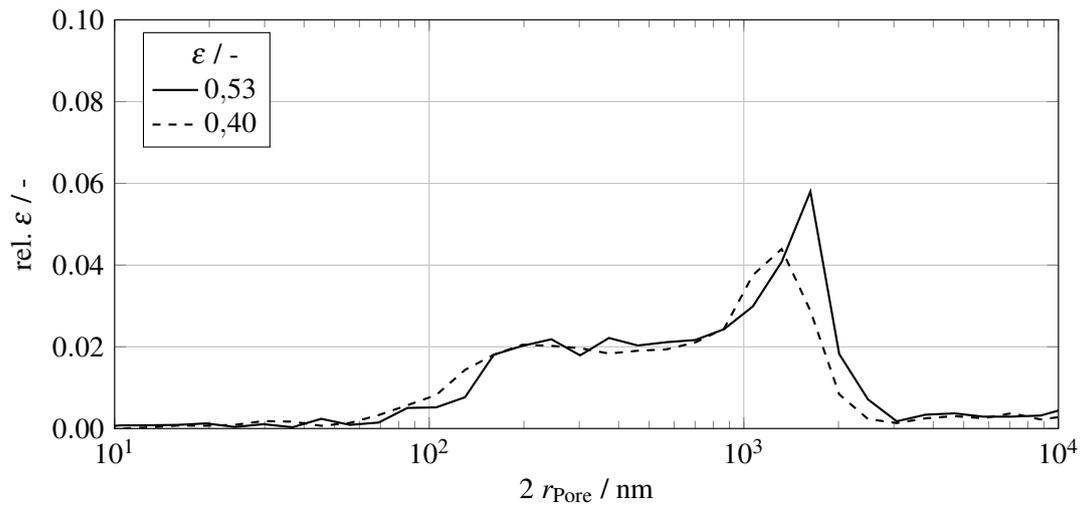


Abbildung 8.4.: Porengrößenverteilung der Elektroden mit kompakten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln bei unterschiedlicher Verdichtung. Gemessen mittels Hg- porosimetrie. Daten wurden bereits von Müller et al. (2021) [13] publiziert.

8.3 Bimodale Porengrößenverteilung - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

Für Elektroden mit porösen NCM111-Partikeln werden wesentlich höhere Porositäten von 0,65 gemessen. Für die nicht verdichtete Elektrode mit porösen Partikeln wird eine deutliche bimodale Porenverteilung beobachtet (Abbildung 8.5). Das erste Maximum bei hoher Porengröße hat einen Porendurchmesser von etwa $2 \cdot 10^3$ nm, ähnlich wie bei den kompakten Partikeln (Tabelle 8.2). Bereits mäßiges Verdichten reduziert die Größe dieser Poren sehr effektiv und verschiebt die Verteilung zu kleineren Durchmessern. Wird auf eine Porosität von ca. 0,41 verdichtet, werden diese intergranularen Poren praktisch eliminiert. Die zweite Porenfraktion existiert bei ca. 200 nm und kann der intragranularen Porosität der Sekundärpartikel zugeschrieben werden. Eine Verdichtung der Elektrode verändert diese Lage des Maximums praktisch nicht. Bei hoher Verdichtung ($\epsilon = 0,41$) ist zusätzliches Porenvolumen unterhalb von $100 \mu\text{m}$ messbar.[13]

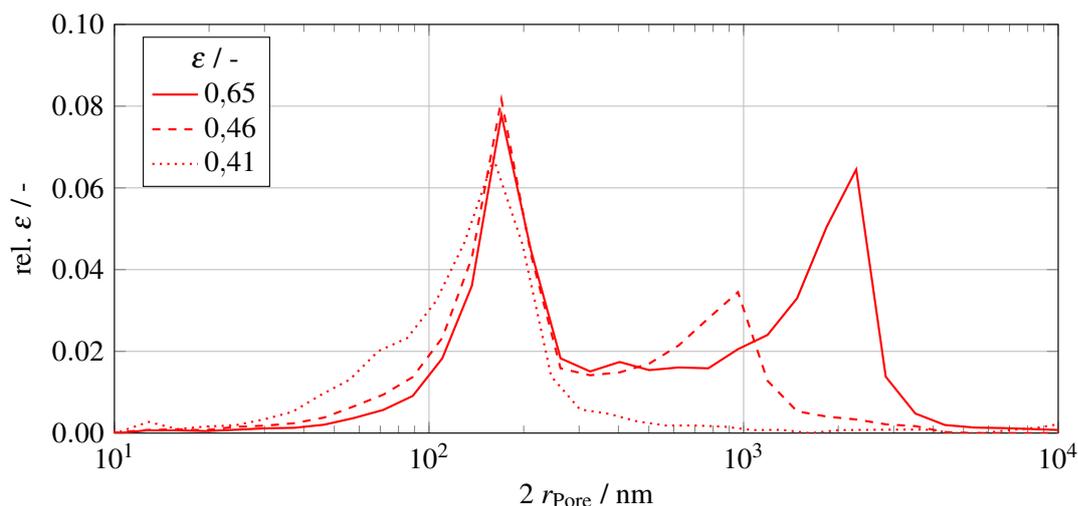
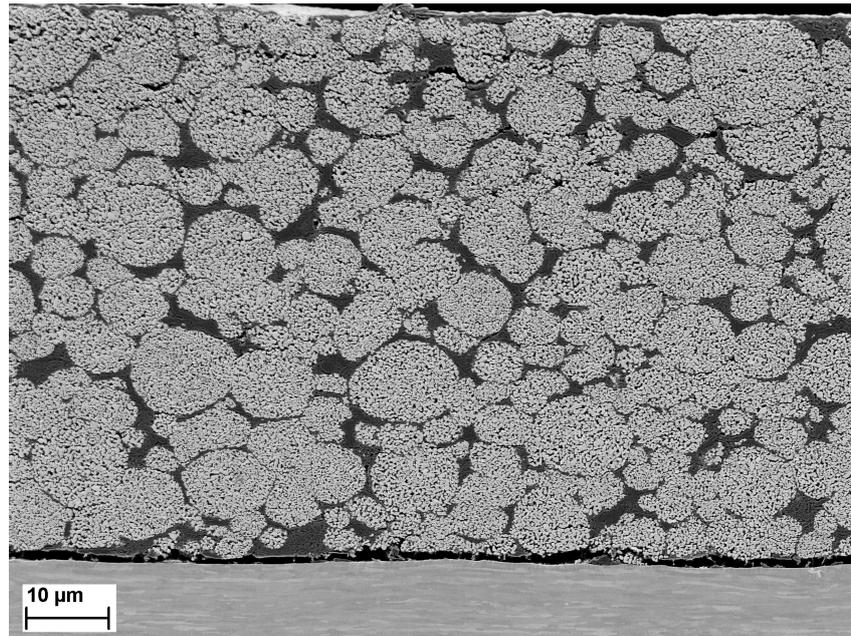
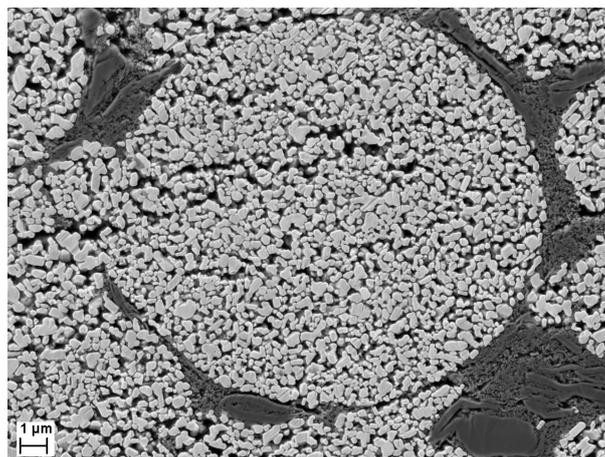


Abbildung 8.5.: Porengrößenverteilung der Elektroden mit porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln bei unterschiedlicher Verdichtung. Gemessen mittels Hg- porosimetrie. Daten wurden bereits von Müller et al. (2021) [13] publiziert.

In Abbildung 8.6 ist der Querschnitt einer Elektrode zu sehen bei der die NCM111-Partikel selbst eine offene Porosität besitzen. Bei dieser Elektrode mit porösen Partikeln sind die Aktivmaterialpartikel zu sehen und dazwischen die CBD. Hierbei handelt es sich um bereits stark verdichtete Elektroden, deshalb ist die intergranulare Porosität kaum zu erkennen. Diese Schicht beinhaltet dennoch eine Porosität von 0,4. Das bedeutet die Poren sind in den NCM111-Partikeln und im CBD zu finden.



(a) Querschnitt der gesamten Elektrode



(b) Vergrößerung eines porösen Partikels

Abbildung 8.6.: REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit porösem $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. Die Porosität beträgt 0,4.

Tabelle 8.2.: Schichteigenschaften von nicht verdichteten Elektroden mit kompakten und porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln. Gemessen mittels Hg- porosimetrie.

Eigenschaft	Einheit	kompakt	porös
ϵ_{ges}	-	0,53	0,65
ϵ_{intra}	-	-	0,476
$r_{\text{Pore, intra}}$	nm	-	$8,5 \cdot 10^2$
$r_{\text{Pore, inter}}$	nm	$0,8 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^3$

8.4 Bimodale Porengrößenverteilung - $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Die Abbildung 8.7 zeigt Elektrodenquerschnitte mit porösen NVP-Partikeln bei verschiedenen Schichtporositäten. Die nicht verdichtete Elektrode bei $\epsilon = 0,63$ zeigt in (a) einen großen Anteil einer intergranularen Porosität zwischen NVP-Partikeln und CBD-Agglomeraten. Je geringer die Porosität durch Verdichten wird, desto kleiner der Anteil der intergranularen Porosität, bis bei $\epsilon = 0,399$ keine intergranularen Poren mehr erkennbar sind (Abbildung 8.7(d)). In Untersuchungen mit porösem NCM111 und NCM622 konnte gezeigt werden, dass die intragranulare Porosität ebenfalls Binder enthält.[13, 56, 58] Es ist anzunehmen, dass auch bei diesen NVP-Kathoden Binder in den intragranularen Poren verbleibt und damit die Haftfestigkeit senkt. Des Weiteren sind eine Delamination der Elektrodenschicht vom Stromableiter zu erkennen, sowie Risse innerhalb der Elektrode.

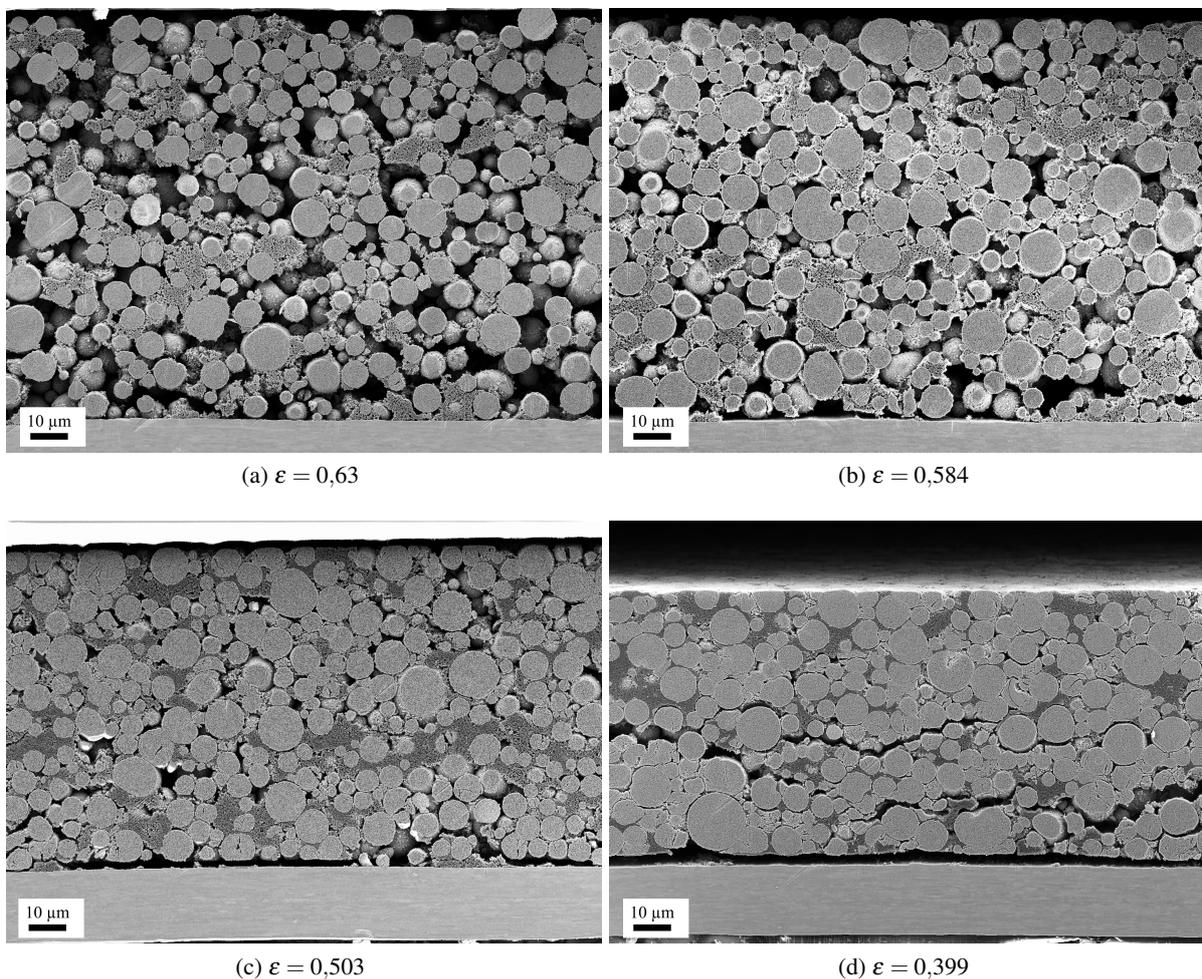


Abbildung 8.7.: REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von $10\ \mu\text{m}$ bei unterschiedlicher Porosität.

Die Elektroden mit NVP als Aktivmaterialpartikel zeigen ebenfalls eine bimodale Porenverteilung, vergleichbar zu Elektroden mit porösen NCM111-Partikeln. Die Porengrößenverteilung der unterschiedlich

verdichteten Schichten ist in Abbildung 8.8 gezeigt. Der erste Porenbereich weist Poren von 0,4 μm bis 4 μm auf und der zweite Porenbereich weist Poren von 10 nm bis 20 nm auf. Die Porenfraktion bei hohem Porenradius kann der intergranularen Porosität und die bei kleinen Porenradien der intragranularen Porosität zugeordnet werden. Zwischen diesen beiden Porenfraktionen existiert eine sehr breite Porenverteilung. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um die Carbon-Binder-Domain (CBD). Auch diese wird durch das Verdichten zu geringeren Porenradien verschoben. Zum Beginn der Verdichtung von einer Porosität bei 0,63 auf 0,584 verringert sich praktisch nur die intergranulare Porengröße. Bei hoher Verdichtung ausgehend von einer Porosität von 0,503 auf 0,399 verringert sich zudem die Porengröße des CBD.

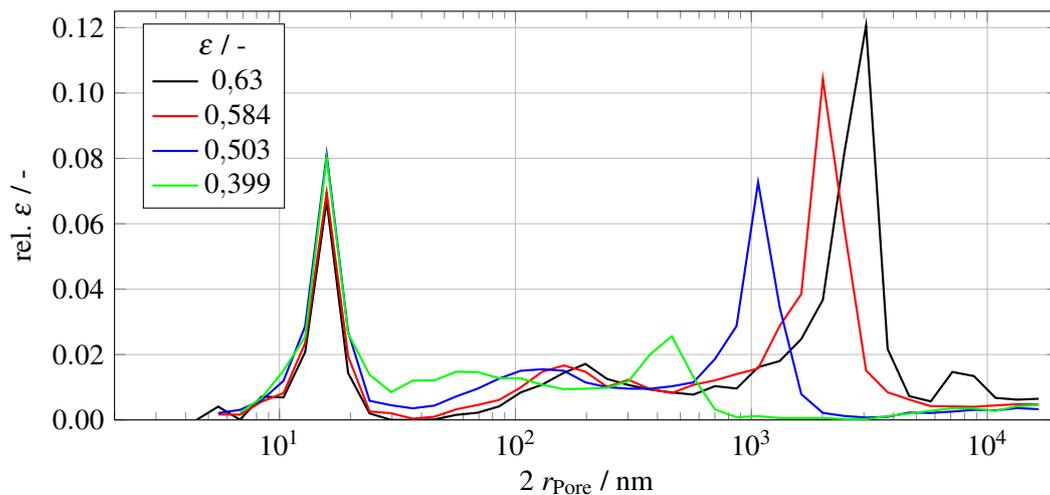
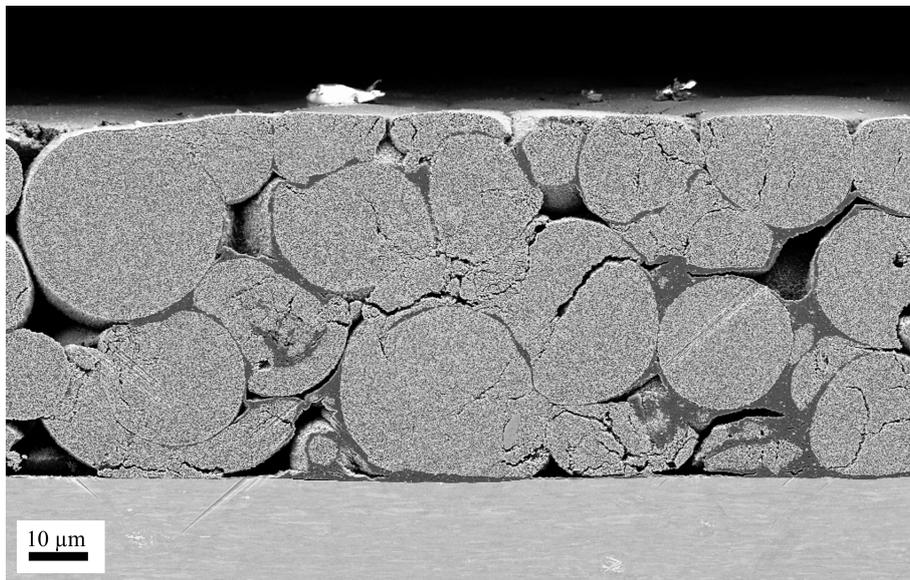


Abbildung 8.8.: Porengrößenverteilung der Elektroden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von 10 μm bei unterschiedlicher Verdichtung. Gemessen mittels Hg-Porosimetrie.

Über eine Änderung des Sekundärpartikeldurchmessers wurde der intergranulare Porendurchmesser beeinflusst, wie bei HC-Elektroden bereits gezeigt. Die Abbildung 8.9 zeigt verdichtete Elektroden mit einem Partikeldurchmesser von 10 μm in (a) und 30 μm in (b). Die Vergrößerung des Partikeldurchmessers verändert die Elektrodenstruktur erheblich. Bei NVP10 ist eine hohe Anzahl an kleinen Poren zu erkennen, wobei die Elektrode mit NVP30 wenige sehr große Poren zeigt (Abbildung 8.9).



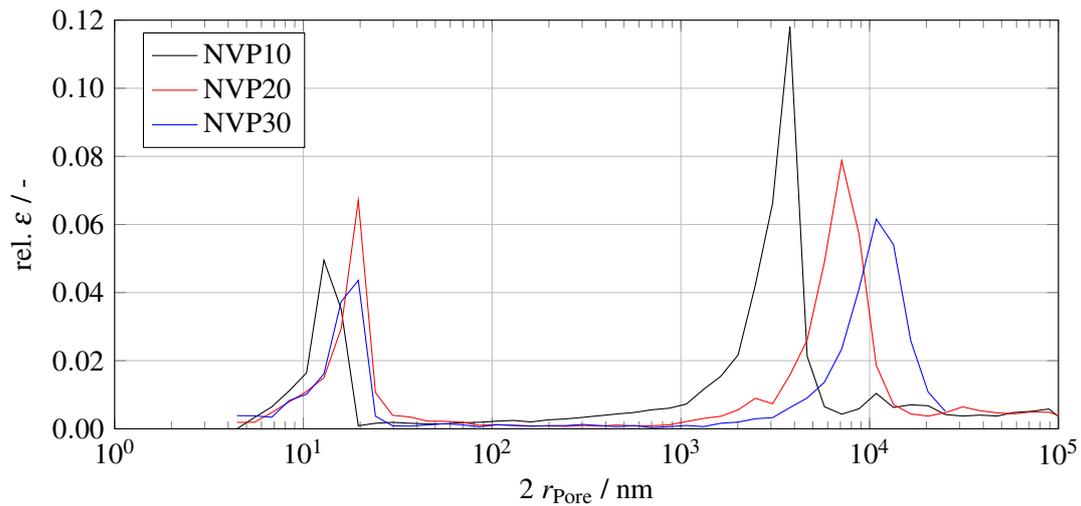
(a) NVP10 $\varepsilon = 0,387$



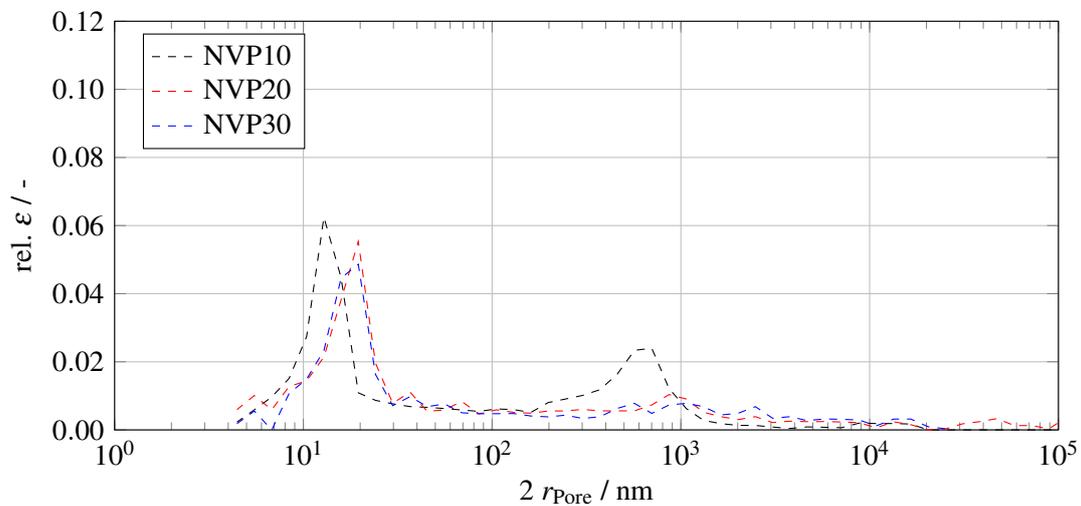
(b) NVP30 $\varepsilon = 0,412$

Abbildung 8.9.: REM-Aufnahmen von Querschnitten von kalandrierten Elektroden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Partikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen.

In der Porengrößenverteilung der nicht verdichteten Elektroden sind ebenfalls zwei Porenfraktionen (intra- und intergranular) zu erkennen (Abbildung 8.10(a))¹. Der intergranulare Porendurchmesser steigt mit zunehmender Partikelgröße an. Bei der Verdichtung verschiebt sich die intergranulare Porengröße und die intragranulare bleibt konstant (vgl. Abbildung 8.10(b)). Beim Verdichten einer Elektrode bleibt die Anzahl der Poren nahezu konstant, wobei der Porendurchmesser und das Porenvolumen abnehmen. Durch das Verdichten der Elektroden mit unterschiedlich großen NVP-Partikeln sinkt die intergranulare Porosität erheblich (Abbildung 8.10(b)).



(a) unkalandriert



(b) kalandriert

Abbildung 8.10.: Porengrößenverteilung der Elektroden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Partikel bei variierendem Partikeldurchmesser. Gemessen mittels Hg- porosimetrie.

¹Porengrößenverteilungen der reinen Pulver sind im technischen Anhang B.4 zu sehen und zeigen im Wesentlichen den in Abbildung 8.10(a) dargestellten Trend.

Die Porositäten für die kalandrierten Elektroden befinden sich nahe an der intragranularen Porosität der NVP Partikel (0,332 bis 0,395 in Tabelle 7.3) . Deshalb ist davon auszugehen, dass die intergranulare Porosität nahezu vollständig eliminiert ist (Tabelle 8.3).

Tabelle 8.3.: Schichteigenschaften von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Elektroden. Gemessen mittels Hg-Porosimetrie.

Eigenschaft	Einheit	NVP10	NVP20	NVP30
Nicht verdichtet				
ϵ_{gesamt}	-	0,512	0,562	0,479
$r_{\text{Pore,ma}}$	μm	1,5	3,5	5,5
$r_{\text{Pore,mi}}$	nm	7	10	9
$V_{\text{Poren,Hg}}$	cm^3	0,07203	0,0814	0,0832
Verdichtet				
ϵ_{gesamt}	-	0,387	0,426	0,412

9 Impedanzbasierte Untersuchung der Porenstruktur

9.1 Monomodale Porengrößenverteilung

Eine Variation der Partikelgröße führt zu einer Änderung der Porengrößen in der Elektrode. An dieser Stelle wird der Fragestellung nachgegangen, wie eine Änderung der Porengröße in Elektroden zu veränderten Transporteigenschaften in der Porenstruktur führt. Der Zusammenhang von ionischem Widerstand R_{ion} in der Pore, dem spezifischen ionischen Widerstand ρ_{ion} und dem Porenradius r_{Pore} ist

$$R_{\text{ion}} = \frac{\rho_{\text{ion}}}{\pi r_{\text{Pore}}^2}. \quad (2.43)$$

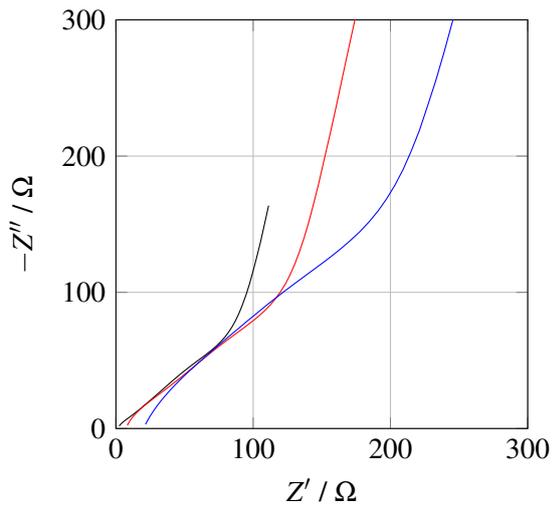
Diese Gleichung beschreibt, dass bei konstantem spezifischen Widerstand ρ_{ion} aber abnehmendem Porenradius r_{Pore} der ionische Widerstand R_{ion} ansteigt (Kapitel 2.6.3.2).

9.1.1 Impedanzmessung

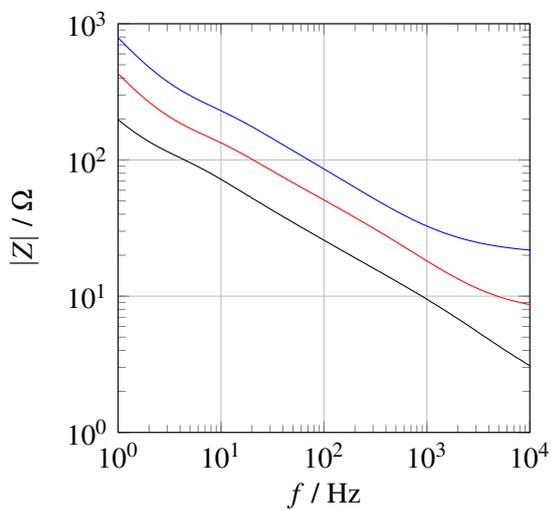
9.1.1.1 Porengrößenvariation über Partikelgröße

Die HC-Elektroden mit der Porengrößenverteilung aus Abbildung 8.1 wurden an symmetrischen Knopfzellen mittels der Impedanzspektroskopie untersucht. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquist-Diagramm in Abbildung 9.1(a) dargestellt. Die Elektroden HC3, HC5 und HC9 besitzen eine vergleichbare Steigung im mittelfrequenten Bereich. Die Länge des mittleren Frequenzbereichs nimmt mit zunehmender Partikelgröße zu. Der ionische Widerstand R_{ion} reiht die Elektroden wie folgt ein: $R_{\text{ionHC3}} < R_{\text{ionHC5}} < R_{\text{ionHC9}}$. Elektroden mit HC13 weichen allerdings von dieser Tendenz ab (Tabelle 9.1).

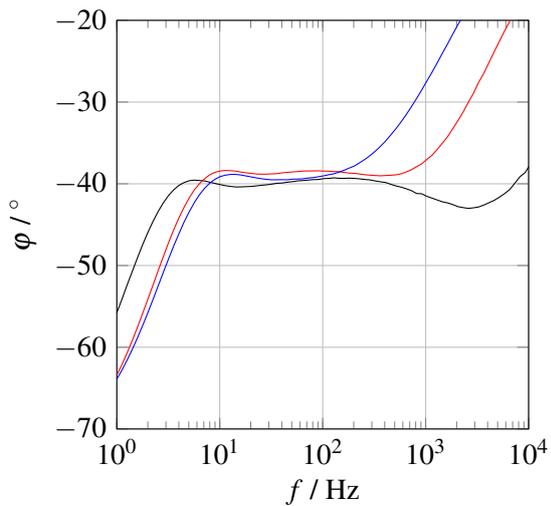
HC5 und HC9 zeigen bei sehr hohen Frequenzen die Andeutung eines Halbkreises (Abbildung 9.1(a)). Das ist der Grund für den steilen Abfall des Phasenwinkels auf $\varphi \approx -40^\circ$ (Abbildung 9.1(c)).



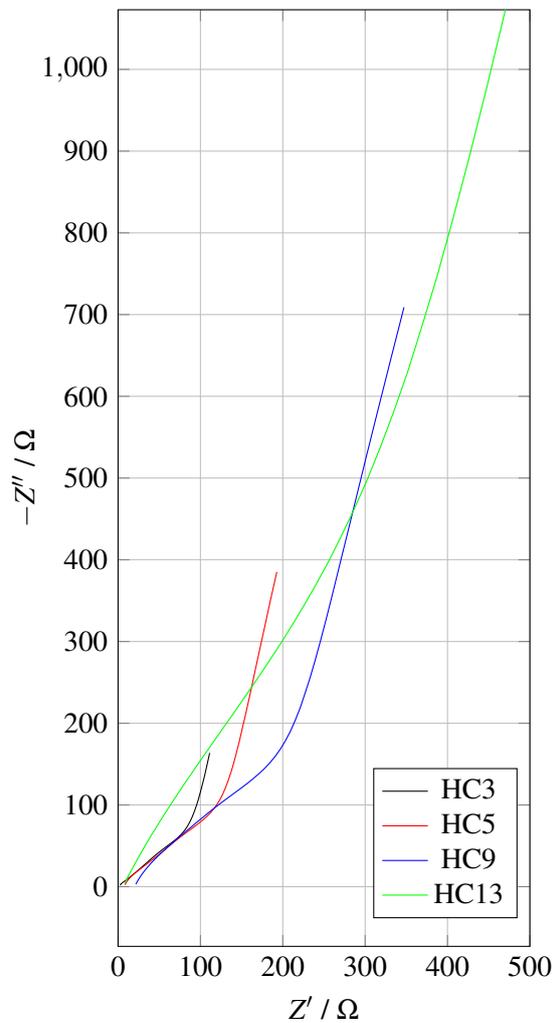
(a) Nyquist-Diagramm



(b) Bode-Diagramm Impedanz



(c) Bode-Diagramm Phasenwinkel



(d) Nyquist-Diagramm mit zusätzlich HC13

Abbildung 9.1.: Gemessene Impedanzspektren von Elektroden mit HC-Partikeln. Daten von HC3, HC5 und HC9 teilweise von Klemens et al. (2023) [146] publiziert.

Wird in Abbildung 9.1(d) der Endpunkt bei der niedrigsten Messfrequenz ($f = 1$ Hz) von HC3, HC5 und HC9 betrachtet, ist dieser ebenfalls abhängig von der Partikelgröße. Davon ausgehend, dass die spezifische Doppelschichtkapazität für unterschiedliche Partikelgrößen konstant ist, sollte die gesamte Kapazität mit der verfügbaren Partikeloberfläche ansteigen. Dies lässt sich an dem Parameter der Quasi-Kapazität des CPE Q gut zeigen. Dieses Verhalten ist in der Tabelle 9.1 bei dem Parameter Q ersichtlich. Um aus der Quasi-Kapazität des CPE eine reale Kapazität zu berechnen, wurde die Brugs-Formel (Gleichung 2.34) verwendet. C zeigt den gleichen Trend wie Q .

Tabelle 9.1.: Angepasste Parameter des TLM an Impedanzmessung von HC-Elektroden. Die Anpassung basiert auf dem in Kapitel 4.4.2.2 beschriebenen Vorgehen.

Parameter	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
R_{ion}	Ωcm^{-1}	$133,4 \pm 1,1$	189 ± 3	307 ± 28	230 ± 10
Q	$\text{mFs}^{\alpha-1}$	$1,220 \pm 0,007$	$0,502 \pm 0,005$	$0,2712 \pm 0,0002$	$0,07515 \pm 0,00005$
α	-	$0,895 \pm 0,004$	$0,888 \pm 0,008$	$0,893 \pm 0,005$	$0,822 \pm 0,003$
$C^{1)}$	F	$10 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$0,33 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ berechnet mit Brugs-Formel (Gleichung 2.34)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das TLM das Verhalten von HC3, HC5 und HC9 sehr gut beschreibt. Es lässt sich qualitativ folgender Zusammenhang erkennen: Je geringer die Partikelgröße, desto niedriger wird der ionische Widerstand. Elektroden mit den Partikeln HC13 zeigen ein generell anderes Verhalten, als es vom einfachen TLM vorhergesagt wird. In vorhergegangenen Untersuchungen, wie Viskositätsverhalten im Schlicker, Haftfestigkeit der Elektrode am Stromableiter, röntgendiffraktometrischen Messungen (XRD) und elektrochemischen Untersuchungen, wich das Verhalten von HC13 im Vergleich zu HC3, HC5 und HC9 ab.[86, 158, 85] Ein Grund für das abweichende Verhalten in den Impedanzmessungen mit HC13 kann die Oberflächenbeschaffenheit und -chemie der Partikel sein. Das sorgt für zusätzliche Phänomene bei der Doppelschichtausbildung, welche das Impedanzspektrum beeinflussen. Der genaue Mechanismus konnte nicht gefunden und somit auch nicht in ein Ersatzschaltkreis übertragen werden. Im Folgenden wird deshalb HC13 nur am Rande diskutiert und für die quantitativen Zusammenhänge nicht betrachtet.

Die Tortuosität der Elektroden mit unterschiedlichen Partikelgrößen wurde auf der Basis der Impedanzmessung in Tabelle 9.1 und der Gleichung 2.17 berechnet. Es zeigt sich, dass je höher die Partikelgröße, desto höher die gemessene Tortuosität (Abbildung 9.2). HC13 ist dabei eine Ausnahme. Die Tortuositätswerte sind in der Tabelle 9.2 gelistet.

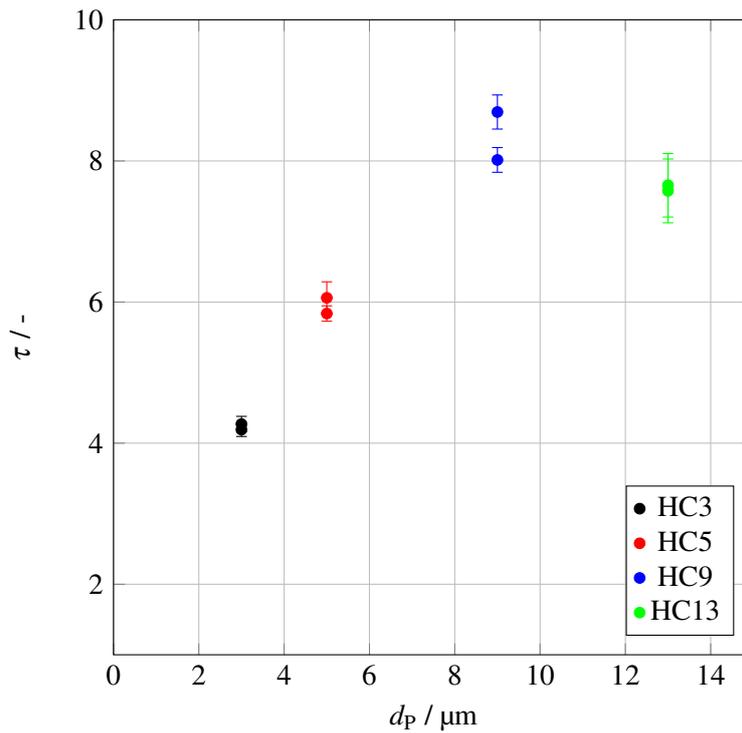


Abbildung 9.2.: Tortuosität als Funktion der HC-Partikelgröße. Die Schichtdicke d_s liegt bei diesen Schichten im Bereich von 90 bis 94,9 μm . Die Porosität, die zur Berechnung der Tortuosität verwendet wird, ist die mittels Hg-Porosimetrie gemessene aus Tabelle 8.1.

In Tabelle 9.2 ist die Tortuosität der unterschiedlichen HC Partikelgrößen angegeben. Die hier gezeigte Tortuosität basiert auf der mittels Hg-Porosimetrie gemessenen Porosität. Im technischen Anhang B.1 findet sich ein Vergleich der nach Kapitel 4.2.1 beschriebenen unterschiedlich bestimmten Porositäten für diese Schichten. Es ergaben sich Abweichungen der Porositätswerte, je nach verwendeter Berechnungsmethode. Diese Abweichungen zeigten sich auch in der Tortuosität (Anhang Abbildung B-1).

Tabelle 9.2.: Tortuosität der HC-Elektroden nach Gleichung 4.17.

Eigenschaft	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
τ	-	4,3	5,8	8,0	7,7

9.1.1.2 Porengrößenvariation durch Verdichtung

Zur Untersuchung des Transportverhaltens bei verdichteten Elektroden mit kompakten NCM111-Partikeln wurden Impedanzspektren bei unterschiedlichen Porositäten gemessen (Abbildung 9.3). Mit abnehmender Porosität steigt die Länge des mittleren Frequenzbereichs, was einem steigenden ionischen Widerstand entspricht. Im Bode-Diagramm verschiebt sich die Übergangsfrequenz (zwischen mittlerem und niedrigem Frequenzbereich) zu geringeren Frequenzen.

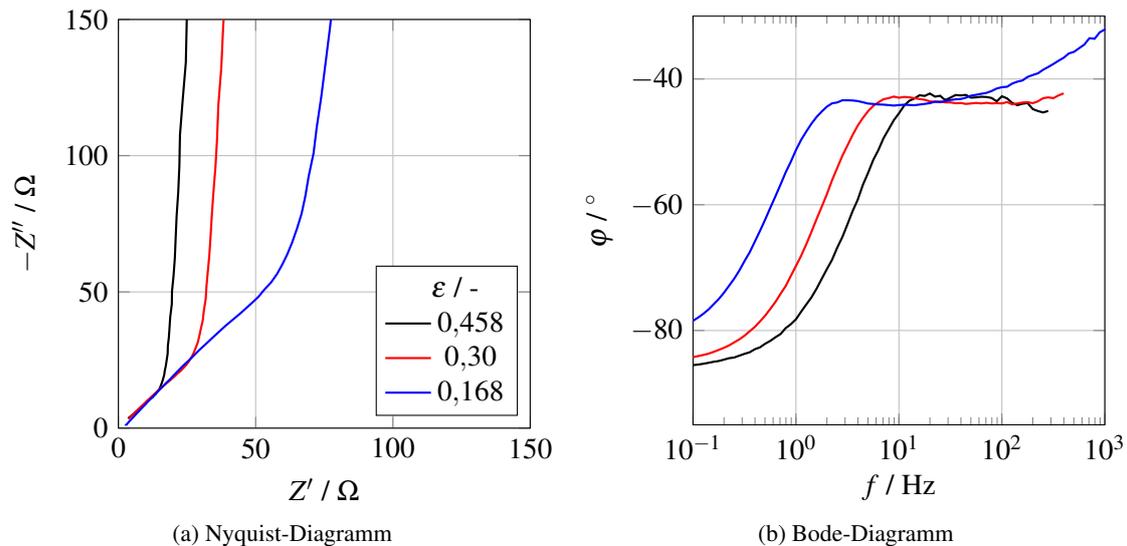


Abbildung 9.3.: Gemessene Impedanzspektren an Elektroden mit kompakten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln bei unterschiedlichen Elektrodenporositäten.

Die aus den Impedanzspektren berechnete Tortuosität als Funktion der Porosität ist in Abbildung 9.4 zu sehen. Die Tortuosität steigt mit sinkender Porosität. Dieser Verlauf folgt annähernd der Bruggeman-Relation.

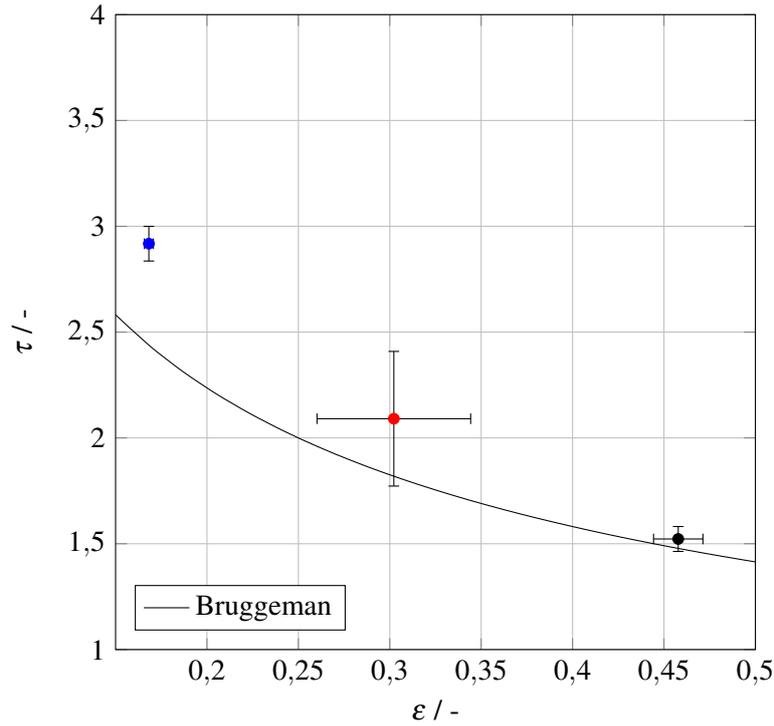


Abbildung 9.4.: Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln. Daten bereits von Schneider et al. (2022) publiziert.

9.1.2 Simulation von Impedanzspektren

9.1.2.1 Porengrößenvariation über Partikelgröße

Das Impedanzspektrum kann mithilfe des Transmission-Line Model in Abhängigkeit des Porenradius berechnet werden. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2.61 gezeigt

$$Z_{\text{Pore}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{ion}}}{\pi r_{\text{Pore}}^2} \cdot \frac{1}{i\omega C_{\text{dl}}} \cdot \frac{1}{2\pi r_{\text{Pore}}}} \coth\left(\sqrt{\frac{\rho_{\text{ion}}}{\pi r_{\text{Pore}}^2} \cdot i\omega C_{\text{dl}} 2\pi r_{\text{Pore}} \cdot L}\right). \quad (2.61)$$

Zunächst wird das Impedanzspektrum einer einzelnen Pore simuliert. Die hierzu verwendeten Parameter sind in der Tabelle 9.3 gezeigt und stammen aus der Elektrodencharakterisierung. Die Elektrode hat eine Schichtdicke von $90 \mu\text{m}$, bezogen auf die Pore entspricht das der Porenlänge. Da eine symmetrische Zelle simuliert wird, ist L die doppelte Elektrodendicke, bzw. Porenlänge mit $L = 180 \mu\text{m}$. Der Porenradius r_{Pore} ist der Hg- Porosimetrie entnommen und ist abhängig von der HC-Partikelgröße. Es wird angenommen, dass die Oberfläche der verschiedenen Hard Carbon Partikel ein gleiches Polarisationsverhalten zeigt. Aus diesem Grund ist die spezifische Doppelschicht-Kapazität $C_{\text{dl}} = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$. [132, 119] Für den spezifischen ionischen Widerstand ρ_{ion} wurde angenommen, dass dieser dem Kehrwert der spezifischen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten entspricht.

Tabelle 9.3.: TLM-Parameter für die Simulation von Porengrößeneinflüssen bei HC-Elektroden.

Parameter	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
L	μm	180	180	180	180
r_{Pore}	nm	280	534	1000	2500
C_{dl}	μFcm^{-2}	10	10	10	10
$\rho_{\text{ion}}^{1)}$	Ωcm	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$

¹⁾ Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten $\kappa = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}$

Die Abbildung 9.5 zeigt die simulierten Impedanzspektren für Poren mit unterschiedlichem Porenradius. Dazu wurde die Gleichung 2.61 und die Parameter aus Tabelle 9.3 verwendet. Ausschließlich die Variation des Porenradius ist hier sichtbar. Je geringer der Porenradius, desto höher der ionische Widerstand. Daraus ergibt sich folgende Reihenfolge für den ionischen Widerstand in einer Pore: $R_{\text{ionHC3}} > R_{\text{ionHC5}} > R_{\text{ionHC9}} > R_{\text{ionHC13}}$. Das entspricht dem gegensätzlichen Trend wie bei den gemessenen Impedanzspektren in Abbildung 9.1. Zudem liegen die berechneten Impedanzwerte in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{10} \Omega$. Bis hierhin wurde die Impedanz einer einzelnen Pore betrachtet. Eine reale poröse Elektrode besitzt jedoch nicht nur eine einzelne zylindrische Pore, sondern eine Vielzahl.

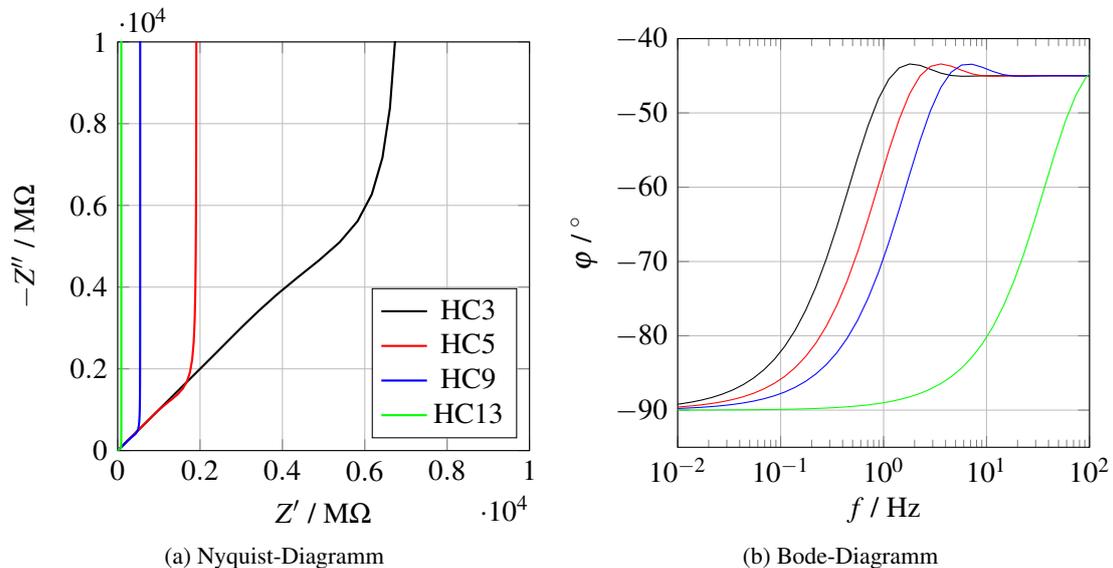


Abbildung 9.5.: Simulierte Impedanzspektren einer Pore bei veränderlichem Porendurchmesser. Basierend auf Hg-Porosimetrie-Messungen an Hard Carbon-Elektroden.

Die Annahme, dass eine Elektrode von parallelen, zylindrischen Poren modelliert werden kann, wurde bereits in der Literatur gezeigt.[127, 113, 128] Die zylindrischen Poren im Porenfeld sind parallel zueinander angeordnet (Abbildung 9.6). Das Porenfeld kann betrachtet werden als parallel geschaltete Transmission-Line Models, wobei jedes die Impedanz einer Pore beschreibt.

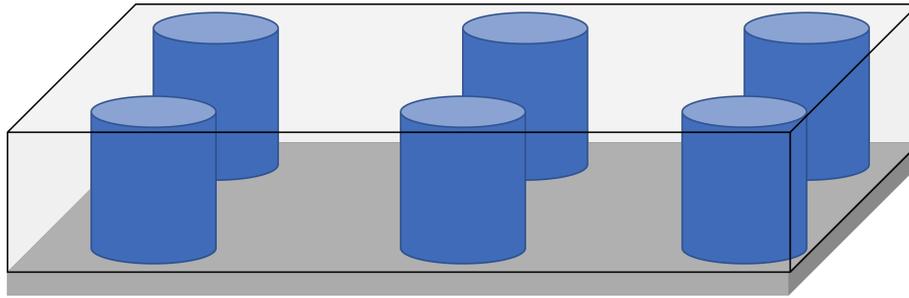


Abbildung 9.6.: Schematisches Porenfeld zylindrischer Poren, die parallel angeordnet sind.

Sind die einzelnen Poren identisch kann die mathematische Regel zur Verrechnung von parallel geschalteten Bauelementen (Gleichung 2.36) stark vereinfacht werden:

$$Z_{ges} = \frac{Z_{Pore}}{n_{Poren}} \quad (2.63)$$

Bei identischen Poren ist die gesamte Impedanz Z_{ges} gleich der Impedanz der einzelnen Pore Z_{Pore} geteilt durch die Anzahl der parallel geschalteten Poren n_{Poren} .

Lu et al. [64] untersuchten NCM-Kathoden mittels in-situ nano-Computertomographie (nCT) an Elektroden mit unterschiedlichen Aktivmaterialpartikelgrößen. Basierend auf den Bilddaten der nCT wurde eine Rekonstruktion der Batterieelektrode durchgeführt. Zur Abbildung der Porenstruktur wurden virtuelle Zylinder in die Porenräume eingefügt, die über Knotenpunkte verknüpft sind. Bei Elektroden mit großen Partikeln betrug die Anzahl der Porensegmente nur ca. 38 % und die Anzahl der Knotenanzahl ca. 40 % im Vergleich zu kleinen Partikeln.[64] Dies zeigt die große Abhängigkeit der Porenanzahl vom Partikeldurchmesser.

In dieser Arbeit wird zur Berechnung der Porenanzahl das mittels Hg- porosimetrie gemessene Porenvolumen auf die gemessene Elektrodenfläche bezogen. Daraus resultiert das Porenvolumen pro Elektrodenfläche $V_{Poren,Hg,proFläche}$. Die Elektrodenfläche A wurde in diesem Fall wie bei der experimentellen Messung auf $A = 2,01 \text{ cm}^2$ gesetzt. Das Volumen einer einzelnen Pore folgt der Volumenberechnung des Zylinders mit: $V_{einePore} = \pi r_{Pore}^2 L$. Die Porenanzahl ist demnach das gemessene Porenvolumen¹ geteilt durch das Volumen einer Pore:

$$n_{Poren} = \frac{V_{Poren,Hg,proFläche} \cdot A}{V_{einePore}} \quad (9.1)$$

Die Porenanzahl n_{Poren} für eine Elektrode mit einer Fläche von $2,01 \text{ cm}^2$ ist abhängig von dem Porenradius in der Tabelle 9.4 dargestellt.

¹Porenvolumen gemessen mittels Hg- Porosimetrie.

Tabelle 9.4.: Porenanzahl von HC-Elektroden bei variierender Partikelgröße.

Eigenschaft	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
n_{Poren}	-	$2,33 \cdot 10^8$	$8,7 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^6$

Zur Simulation eines Porenfeldes wurden die Gleichungen 2.63 und 2.61 mit den Werten aus den Tabellen 9.3 und 9.4 verwendet. Die simulierten Impedanzspektren sind in Abbildung 9.7 im Nyquist-Diagramm (a) und Bode-Phasenwinkel-Diagramm (b) gezeigt. Im Bode-Phasenwinkel-Diagramm gibt es beim Porenfeld gegenüber zur einzelnen Pore keinerlei Änderungen. Das heißt, die Anzahl der parallelen Poren hat keinen Einfluss auf die Phasenwinkel-Frequenz-Beziehung (vgl. Abbildung 9.7(b) mit Abbildung 9.5(b)). $R_{\text{ion}/3}$ liegt nun im Bereich von 20 bis 30 Ω für alle HC-Partikelgrößen bzw. Porenradien. Die Reihenfolge des ionischen Widerstands ist $R_{\text{ionHC3}} > R_{\text{ionHC9}} > R_{\text{ionHC5}} \approx R_{\text{ionHC13}}$.

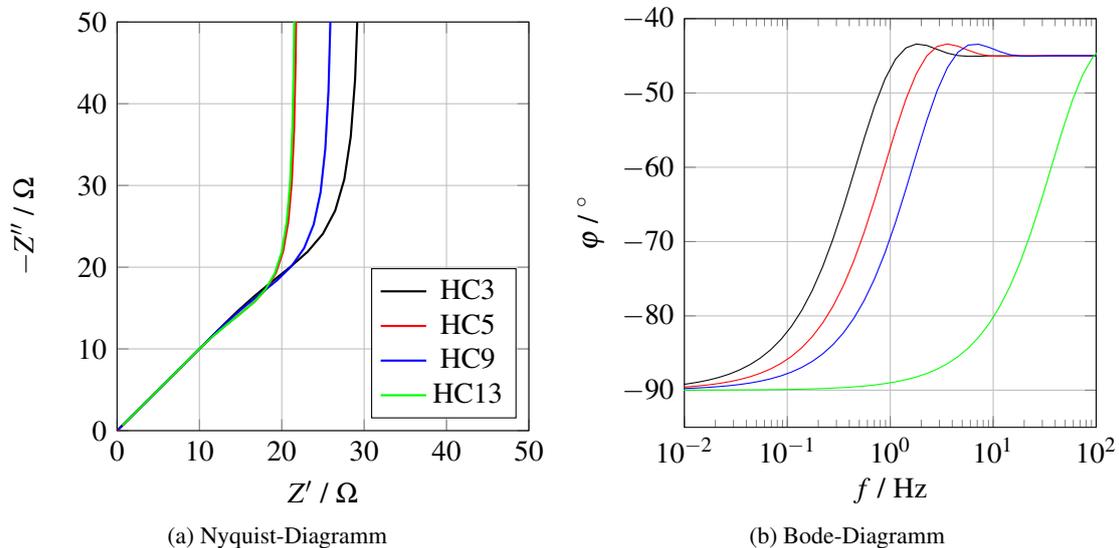


Abbildung 9.7.: Simulierte Impedanzspektren eines Porenfelds bei veränderlichem Porendurchmesser. Basierend auf Hg-Porosimetrie-Messungen an Hard Carbon-Elektroden.

Der Vergleich von einer Pore zum Porenfeld zeigt, dass die Einbeziehung der Porenanzahl zu ionischen Widerständen in den Bereich von 60 Ω bis 90 Ω führt. HC3 hat den höchsten ionischen Widerstand, gefolgt von HC9 und HC5. Die Reihenfolge der ionischen Widerstände für die Partikelgrößen 5 μm und 9 μm entspricht der der gemessenen Impedanzspektren in Abbildung 9.1. Der ionische Widerstand der Partikelgröße 3 μm wird in der Impedanzsimulation des Porenfelds im Verhältnis zu HC5 und HC9 zu hoch berechnet. In der Simulation wurde angenommen, dass es sich um gleichgroße, parallele, zylindrische Poren handelt. In einer realen Elektrode sind die Poren jedoch nicht gleichgroß, wie in der Porengrößenverteilung (Abbildung 8.1) gezeigt wurde. Zudem ist die Porengeometrie nicht ideal zylindrisch, was in den REM-Aufnahmen (Abbildung 8.2) gut zu erkennen ist. Abschließend kann gesagt werden, dass die Simulation basierend auf den Strukturparametern der Elektrode für eine genaue Vorhersage der

Impedanzen zu ungenau ist. Jedoch lassen sich die Einflüsse des Porenradius einer einzelnen Pore und der Porenanzahl in einem Porenfeld untersuchen.

9.1.2.2 Porengrößenvariation durch Verdichtung

Die Elektrode besitzt im Ausgangszustand nach der Beschichtung und Trocknung eine spezifisch geformte Porenstruktur und -geometrie. In erster Näherung wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Porenstruktur um unabhängige parallele zylindrische Poren mit einer bestimmten Porengrößenverteilung und einer Porentiefe die der Elektrodendicke entspricht. Diese Vorstellung ist identisch mit der in Abbildung 9.6(a) schematisch dargestellten Elektrode. Das gesamte Porenvolumen V_{Poren} entspricht demnach der Summe der Volumina der einzelnen zylindrischen Poren V_{Zylinder} bzw. wenn nur eine Porengröße vorliegt:

$$V_{\text{Poren}} = n_{\text{Poren}} \cdot V_{\text{Zylinder}} = n_{\text{Poren}} \cdot \pi r_{\text{Pore}}^2 L \quad (9.2)$$

mit der Porenanzahl n_{Poren} . Wird eine Elektrode verdichtet, nimmt das gesamte Porenvolumen ab. Bezüglich der Porenanzahl gibt es bei Lu et al. [64, 159] eine Untersuchung während des Verdichtens. In Tabelle 9.5 ist die Anzahl der zylindrischen Porensegmenten und Knoten für Elektroden mit Partikeln unterschiedlichem Durchmesser und Porosität gezeigt. Die Anzahl der Porensegmente bei verdichteten Elektroden sinkt um ca. 20 % im Vergleich zu nicht verdichteten Elektroden. Eine Erhöhung der Partikelgröße von einem Durchmesser von 5,2 μm auf 7,3 μm führte zu einer Verringerung der Porensegmentanzahl von ca. 60 %.[159] Das zeigt, dass eine Änderung der Partikelgröße einen sehr großen Einfluss auf die Porensegmente und Knoten hat, wohingegen beim Verdichten nur moderate Änderungen der Porenanzahl stattfinden. Wenn eine Elektrode gering verdichtet wird, bleibt die Anzahl der Poren konstant und ausschließlich die Porendurchmesser nehmen ab. Bei höherer Verdichtung werden auch ursprüngliche Pfade blockiert von dem Aktivmaterial oder einer undurchlässigen CBD, was zu einer Erhöhung der Porenanzahl aber zu einer Verringerung der Porenlänge führt.[160, 161, 162, 163] Die Anzahl der in [159] modellierten Porensegmente ist nicht identisch mit der in dieser Arbeit verwendeten Porenanzahl eines Porenfeldes. Die Trends beider Größen sind aber vergleichbar, da es um die Veränderung der Anzahl der Poren geht. Wie eine Pore definiert wird ist in diesem Zusammenhang nicht entscheidend.

Tabelle 9.5.: Anzahl der zylindrischen Porensegmenten und Knoten für Elektroden mit Partikeln unterschiedlichem Durchmesser und Porosität.[159]

Anzahl	Partikeldurchmesser			
	5,2 μm		7,3 μm	
	$\epsilon = 0,36$	$\epsilon = 0,24$	$\epsilon = 0,36$	$\epsilon = 0,225$
Segmente	4028	3125	1564	1349
Knoten	3488	2773	1416	1242

Für die folgende Simulation wurde die Gleichung 2.61 für die einzelne Pore und Gleichung 2.63 für das Porenfeld verwendet. Für den Porenradius r_{Pore} konnte für diese Elektroden keine eigene Messung durchgeführt werden. Eine Hg- porosimetrie messung verbraucht größere Flächen an Elektroden, die nicht zur Verfügung standen. Aus diesem Grund wurde der Porenradius r_{Pore} anhand von Literaturwerten abgeschätzt. In Veröffentlichungen von Meyer et al. [164], Schmidt et al. [161], Müller et al. [13] und Schneider et al. [59] wurden Porengrößenverteilungen bei unterschiedlich stark verdichteten NCM111-Elektroden untersucht. Der Porendurchmesser am Maximum der Verteilung ist in Abbildung 9.8 als Funktion der zugehörigen Porosität aufgetragen. Als funktionalem Zusammenhang von Porendurchmesser und Porosität wurde hier eine lineare Regression verwendet. Damit wurden die Porenradien in Tabelle 9.6 berechnet.

Die Porenanzahl n_{Poren} wurde konstant gehalten und basierend auf einer Hg- porosimetrie messung einer nicht verdichteten Elektrode aus Abbildung 8.4 berechnet. Die Porentiefe L entspricht der doppelten Elektrodendicke. Als spezifischer ionischer Widerstand ρ_{ion} wurde der Kehrwert der Elektrolytleitfähigkeit verwendet (Tabelle 9.6).

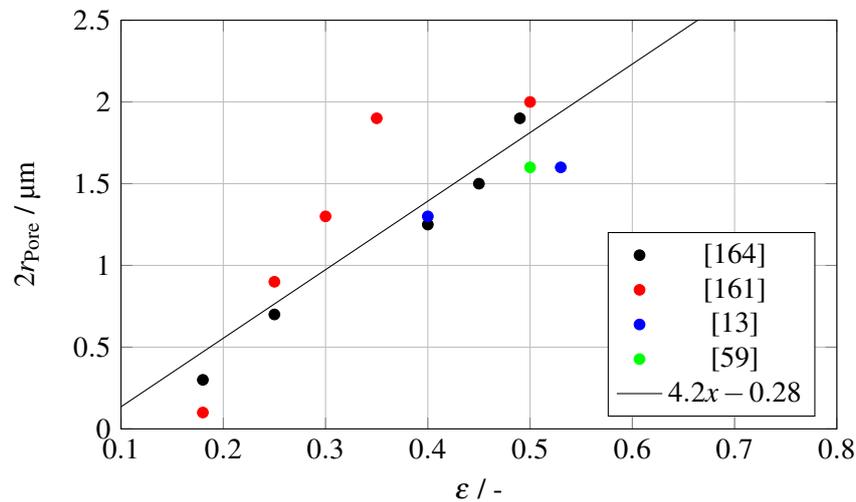


Abbildung 9.8.: Literaturwerte von NCM-Elektroden mit unterschiedlicher Porosität. Porendurchmesser über der Porosität aufgetragen. [13, 164, 161, 59]

Tabelle 9.6.: Parameter zur Simulation von Impedanzspektren, basierend auf Porenstrukturparametern von NCM111-Elektroden.

Parameter	Einheit	Porosität $\varepsilon / -$		
		$0,458 \pm 0,014$	$0,30 \pm 0,04$	$0,168 \pm 0,003$
$r_{\text{Pore}}^{1)}$	μm	0,8	0,49	0,215
n_{Poren}	-	$6,1 \cdot 10^7$	$6,1 \cdot 10^7$	$6,1 \cdot 10^7$
L	μm	$105,3 \pm 1,5$	$90,2 \pm 1,1$	$77,2 \pm 1,1$
$\rho_{\text{ion}}^{2)}$	Ωcm	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$
C_{dl}	μFcm^{-2}	10	10	10

¹⁾ Abschätzung über lineare Regression der Literaturwerte in Abbildung 9.8

²⁾ Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten $\kappa = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}$

In Abbildung 9.9 sind die simulierten Impedanzspektren dargestellt, basierend auf der Gleichung 2.61 und Parametern aus Tabelle 9.6. Je geringer die Porosität, desto niedriger der Porenradius und desto höher der ionische Widerstand. Das gleiche Verhalten wurde bereits in Abbildung 9.5(a) an HC-Elektroden gezeigt. Zusätzlich sinkt bei den NCM111-Elektroden mit der Verdichtung die Elektrodendicke, was bei den HC-Elektroden nicht untersucht wurde. Das führt zu einer geringeren Porentiefe und Diffusionsstrecke für die Ionen. Ein kleinerer Porenradius erhöht und eine sinkende Porenlänge reduziert den ionischen Widerstand. Dennoch überwiegt der Einfluss des reduzierten Porenradius viel größer als der Einfluss durch die verkürzte Porenlänge, was sich in einem verlängerten mittleren Frequenzbereich zeigt (Abbildung 9.9(a)). Im Bode-Diagramm ist zu erkennen, dass bei geringerer Porosität (Porenradius) die Übergangsfrequenz geringer wird (Abbildung 9.9(b)).

Das Porenfeld aus parallel angeordneten Poren bei verschiedenen Porositäten wird nach den Gleichungen 2.63 und 2.61 mit den Werten aus der Tabelle 9.6 simuliert. In Abbildung 9.10 sind die simulierten Impedanzspektren im Nyquist-Diagramm und im Bode-Diagramm dargestellt. Da alle Impedanzen der einzelnen Poren durch die gleiche Porenanzahl geteilt werden, ändert sich am Verhältnis der Kurven zueinander nichts.

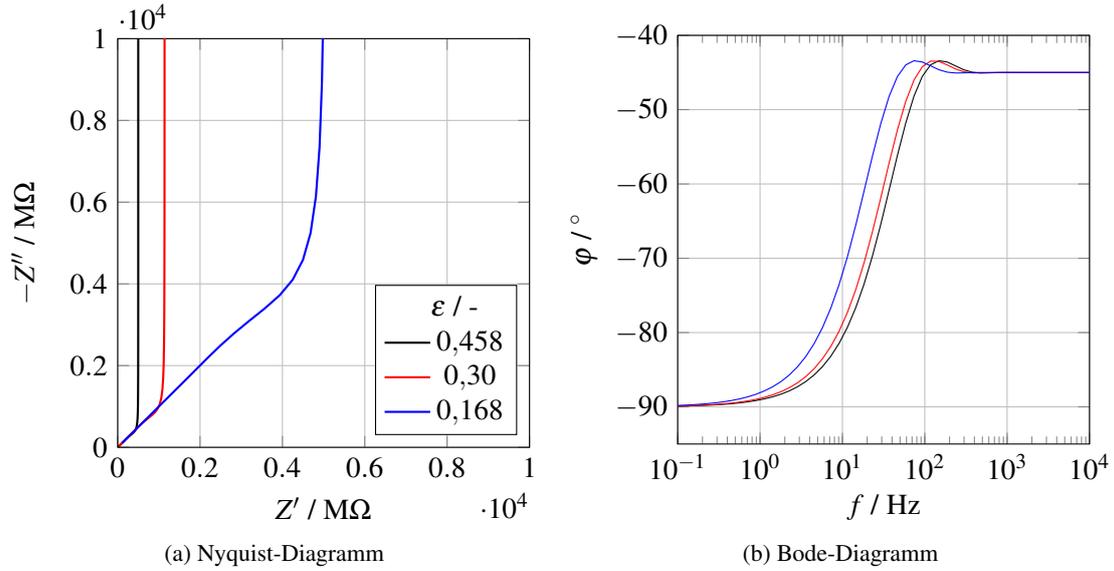


Abbildung 9.9.: Simuliertes Impedanzspektrum einer einzelnen Pore bei veränderlichem Porosität. Basierend auf Hg-Porosimetrie-Messungen an NCM111-Elektroden.

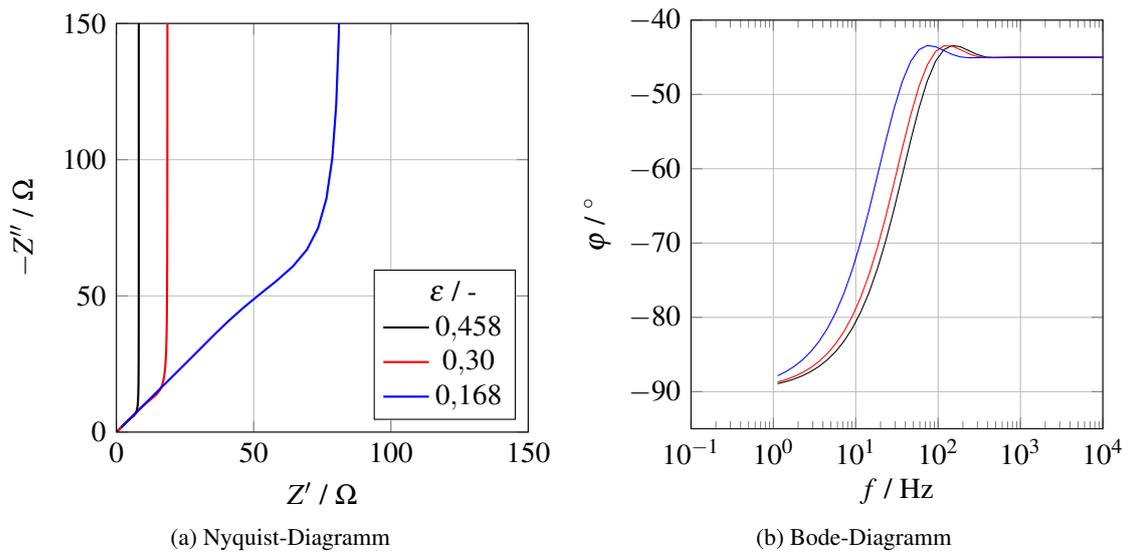


Abbildung 9.10.: Simuliertes Impedanzspektrum paralleler Einzelporen in einem Porenfeld bei veränderlicher Porosität. Basierend auf Hg-Porosimetrie-Messungen an $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Elektroden.

In diese Simulationen gingen ausschließlich der theoretische Wert der Doppelschichtkapazität, die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Porengeometrie-Daten aus der Hg-Porosimetrie ein. Aus diesem Grund war es nicht zu erwarten, dass die Impedanzen im Nyquist-Diagramm derart gut übereinander liegen (Abbildung 9.11). Beim Bode-Diagramm ist zwar der Trend über die Simulation auch reproduziert, die Frequenzen zeigen aber eine größere Abweichung zu den Messdaten.

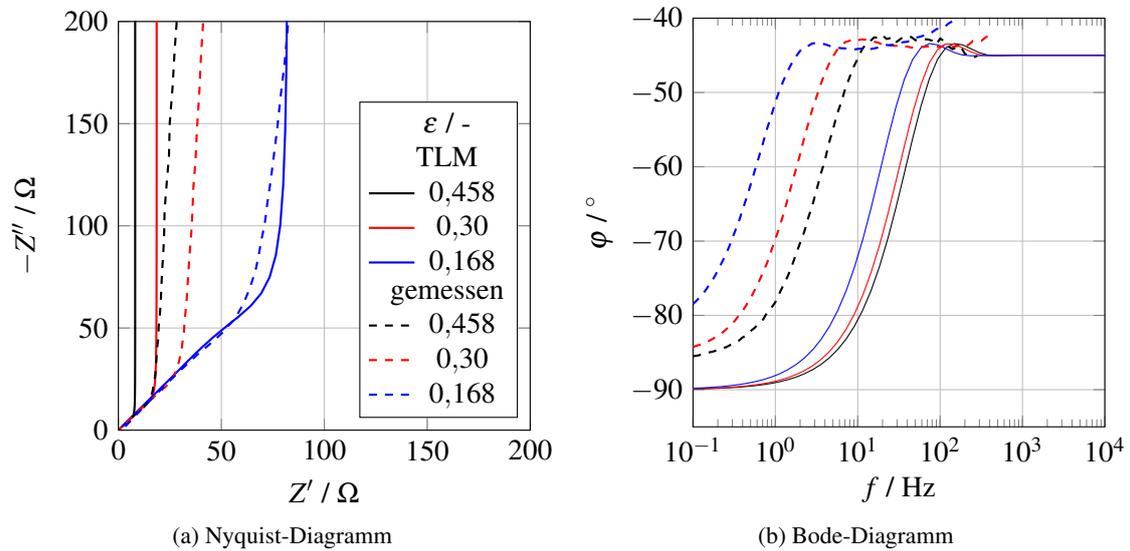


Abbildung 9.11.: Vergleich: Simuliertes Impedanzspektrum eines Porenfelds mit Impedanzmessung an NCM111-Elektroden.

9.2 Bimodale Porengrößenverteilung

Bei einer hierarchisch strukturierten Elektrode wird in Bezug auf die Porenstruktur eine zusätzliche Komplexitätsebene hinzugefügt. Hierbei besitzen die Aktivmaterialpartikel selbst eine poröse Struktur. Anhand zweier Materialien werden die Impedanzspektren von bimodalen Porengrößenverteilungen untersucht. Es handelt sich um das poröse Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (Kapitel 8.3) und das nanostrukturierte Kathoden-Kompositmaterial $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (Kapitel 8.4). Die maßgeblichen Unterschiede im Hinblick auf die Porenstruktur und Transporteigenschaften ist die intragranulare Porengröße. Bei NCM111 beträgt der Porenradius 85 nm und bei NVP 7-10 nm.

9.2.1 Hoher intragranularer Porenradius - NCM111

Die Impedanzmessungen wurden an Elektroden mit unterschiedlicher Verdichtung durchgeführt. Die Messdaten sind in der Abbildung 9.12 zu sehen. Der grundsätzliche Verlauf im Nyquist- und Bode-Diagramm ist vergleichbar zu den bei monomodaler Porengrößenverteilung ermittelten Kurven. Das Nyquist-Diagramm zeigt eine Verlängerung des mittleren Frequenzbereichs mit abnehmender Porosität. Im Bode-Diagramm steigt der Phasenwinkel am Übergang bei ca. 5 Hz mit Porositätsabnahme an. Die Modellparameter eines angepassten TLM sind in der Tabelle 9.1 gelistet.

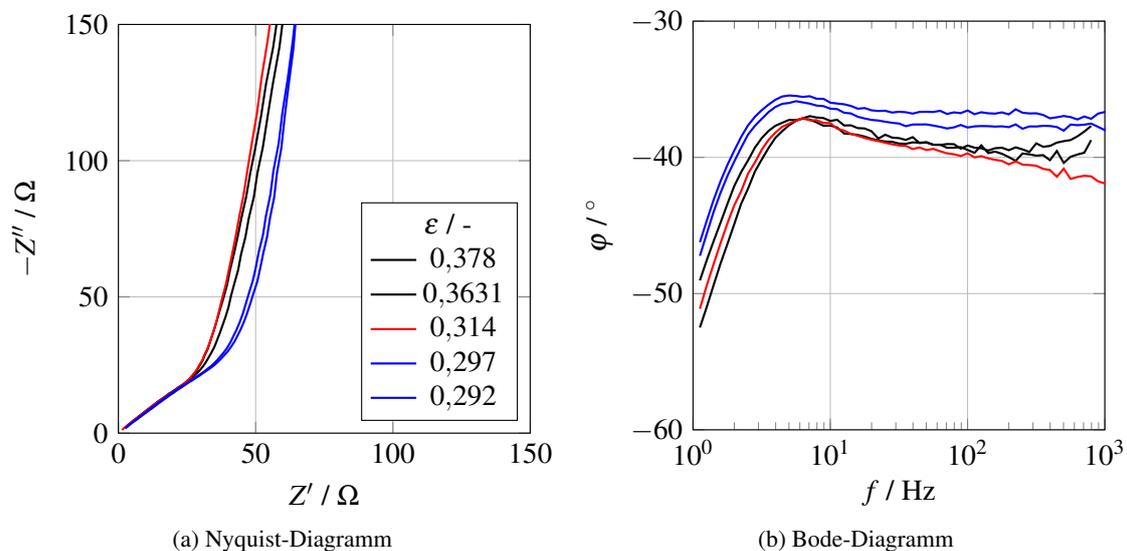


Abbildung 9.12.: Gemessenes Impedanzspektrum von porösem NCM111 bei veränderlicher Porosität. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Elektroden.

Tabelle 9.7.: Angepasste Parameter des TLM an Impedanzmessung von NCM111-Elektroden. Die Anpassung basiert auf dem in Kapitel 4.4.2.2 beschriebenen Vorgehen.

Parameter	Einheit	Verdichtung →				
		0,378	0,3631	0,314	0,297	0,292
ϵ	μm	$99,0 \pm 0,8$	$104,2 \pm 0,8$	86 ± 2	$76,0 \pm 1,5$	$78,0 \pm 2,5$
R_{ion}	Ωcm^{-1}	100 ± 1	111 ± 1	$100,7 \pm 0,8$	$130,7 \pm 0,8$	133 ± 1
Q	$\text{mFs}^{\alpha-1}$	0,003 81	0,004 23	0,004 13	0,003 73	0,003 81
α	-	0,90	0,91	0,91	0,93	0,93
τ	-	$2,56 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,05$	$2,46 \pm 0,03$	$3,51 \pm 0,23$	$3,50 \pm 0,21$

In Abbildung 9.13 ist die Tortuosität als Funktion der Porosität aufgetragen. Im Porositätsbereich von 0,3 bis 0,4 liegt die Tortuosität bei ca. 2,5. Bei einer Porosität von 0,3 bzw. knapp darunter steigt die Tortuosität sehr stark an. Ein solches Verhalten war bei den kompakten NCM111-Partikeln, die geringere Porositäten erreichten und der Bruggeman-Kurve folgten, nicht zu sehen (Abbildung 9.4). Der Grund hierfür ist bei den Inaktivmaterialien in der Elektrode zu finden. Im Kapitel 9.3 wird dieses Verhalten im Detail beschrieben und analysiert.

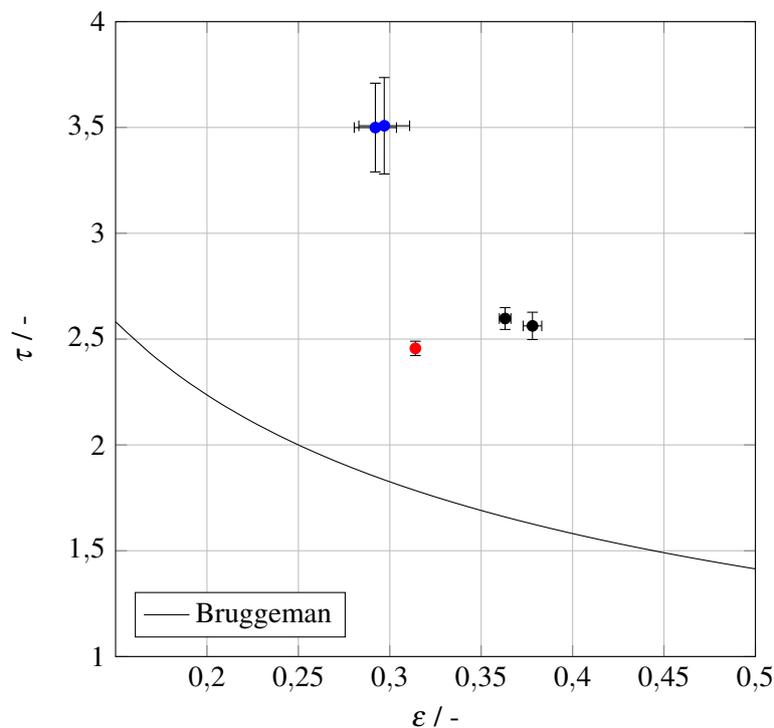


Abbildung 9.13.: Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59]

9.2.2 Kleiner intragranularer Porenradius -NVP

9.2.2.1 Verdichtungsverhalten

In Abbildung 9.14 sind die Impedanzspektren der NVP Elektroden bei unterschiedlicher Porosität² zu sehen. Pro Porositätsvariation wurden zwei Zellen assembliert und gemessen. Die unkalandrierte Elektrode mit einer Porosität von 0,64 und Schichten bis zu einer Porosität von 0,50 zeigen einen vergleichbaren R_{ion} . Die höchste Verdichtungsstufe und damit einhergehende niedrigste Porosität führt zu einer deutlichen Erhöhung des R_{ion} .

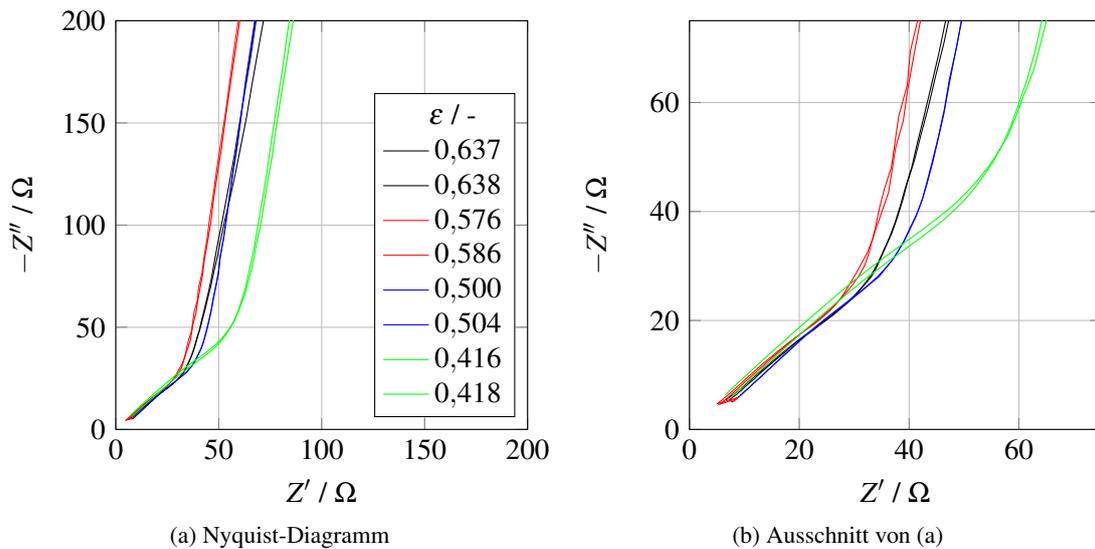


Abbildung 9.14.: Nyquist-Diagramme zum Vergleich von NVP-Elektroden bei verschiedener Porosität. R_{pure} und die Kontaktimpedanz wurden hier abgezogen.

Tabelle 9.8.: Angepasste Parameter des TLM an Impedanzmessung von NVP-Elektroden. Die Anpassung basiert auf dem in Kapitel 4.4.2.2 beschriebenen Vorgehen.

Parameter	Einheit	Verdichtung →			
		0,63723	0,5764	0,50028	0,41569
ε		0,63723	0,5764	0,50028	0,41569
d_S	μm	118	100	86	72,5
R_{ion}	Ωcm^{-1}	$106,0 \pm 0,5$	$97,36 \pm 0,21$	$122,2 \pm 0,5$	$175,8 \pm 0,3$
Q	$\text{mFs}^{\alpha-1}$	0,03525	0,003523	0,003503	0,003457
α	-	0,90	0,91	0,91	0,91
τ	-	$2,006 \pm 0,026$	$1,967 \pm 0,019$	$2,491 \pm 0,028$	$3,55 \pm 0,06$

²Die Porositäten wurden durch zwei Methoden bestimmt. Zum einen über die geometrische Berechnung und über die Hg-Porosimetrie. Der Vergleich der Ergebnisse ist im technischen Anhang B.2 dargestellt und zeigt vernachlässigbare Unterschiede.

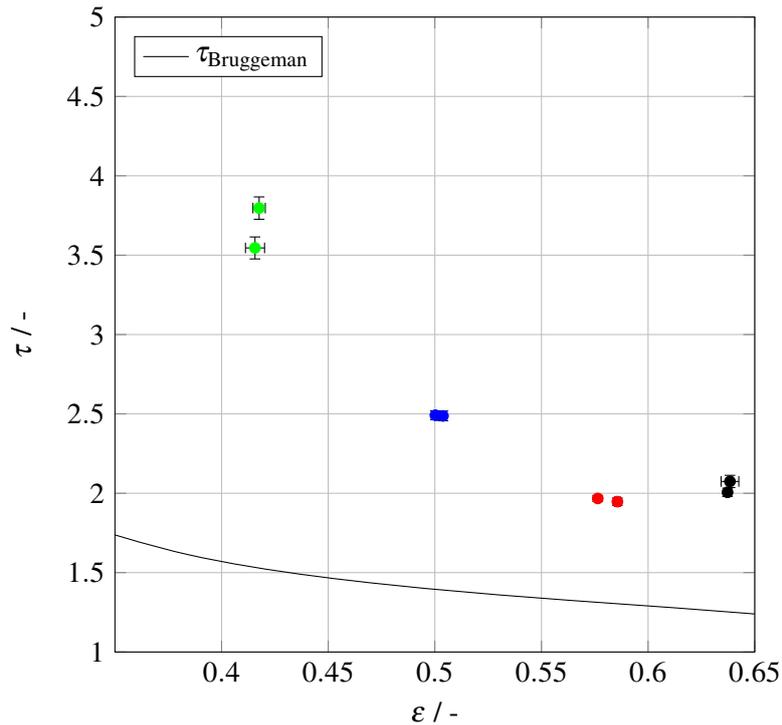
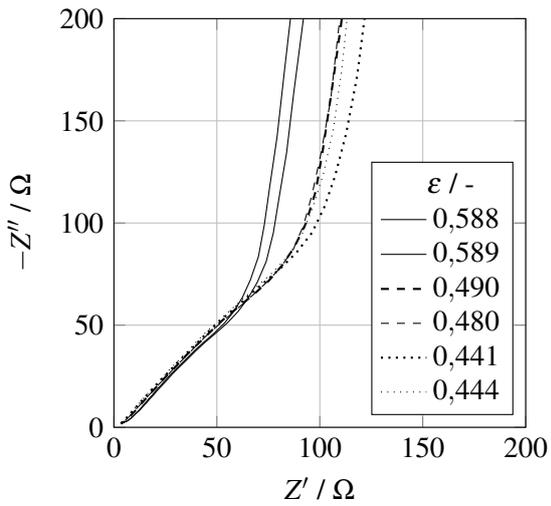


Abbildung 9.15.: Tortuosität als Funktion der Porosität an NVP-Elektroden.

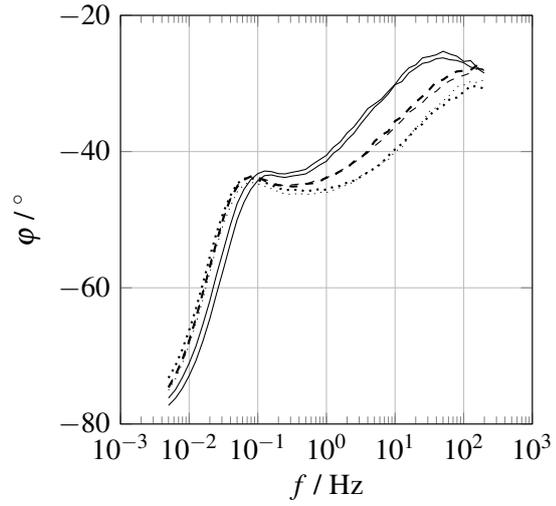
9.2.2.2 Partikelgrößenvariation

NVP-Schichten mit unterschiedlichen Sekundärpartikelgrößen und Elektrodenporositäten wurden in symmetrischen Zellen unter blockierenden Bedingungen gemessen. Die Impedanzspektren von Elektroden mit NVP10, NVP20 und NVP30 Partikel bei unterschiedlichen Porositäten sind in Abbildung 9.16 gezeigt. Die genauen Porositätswerte inklusive der Fehler finden sich im technischen Anhang B.3.

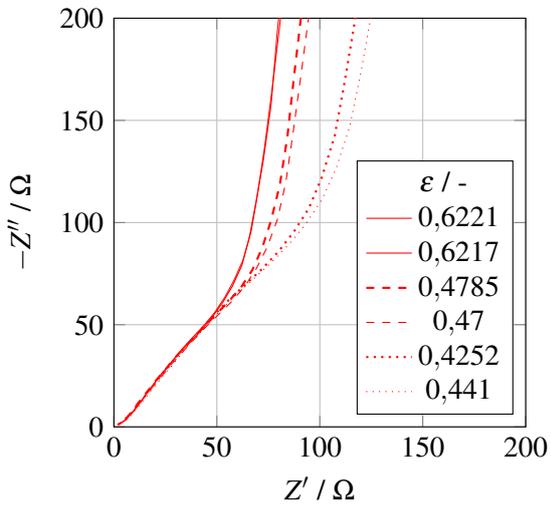
In der linken Spalte sind die Nyquist-Diagramme und in der rechten die Bode-Diagramme aufgetragen. Bei allen drei Partikelgrößen nimmt die Länge der Geraden (im mittleren Frequenzbereich) mit abnehmender Porosität zu, was zu einem größeren R_{ion} und damit höherem τ führt. Es ist zudem zu sehen, dass die Steigung des mittleren Frequenzbereichs mit steigender Sekundärpartikelgröße zunimmt. Dieses Verhalten erfordert eine Erweiterung des TLM, was im Kapitel 10 beschrieben wird.



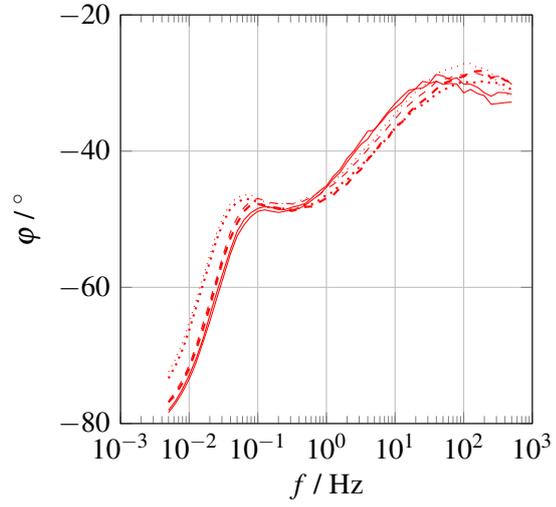
(a) NVP10 - Nyquist-Diagramm



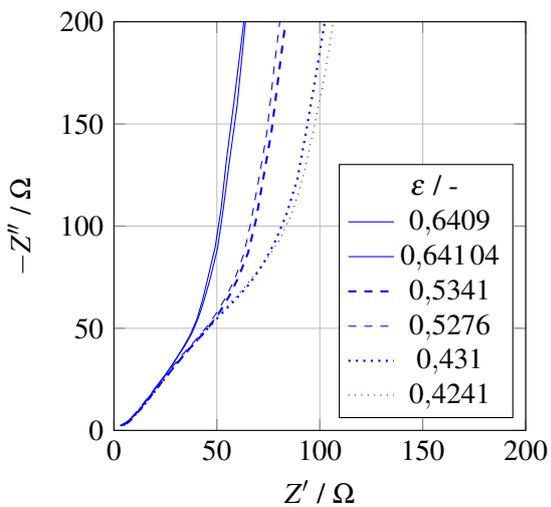
(b) NVP10 - Bode-Diagramm



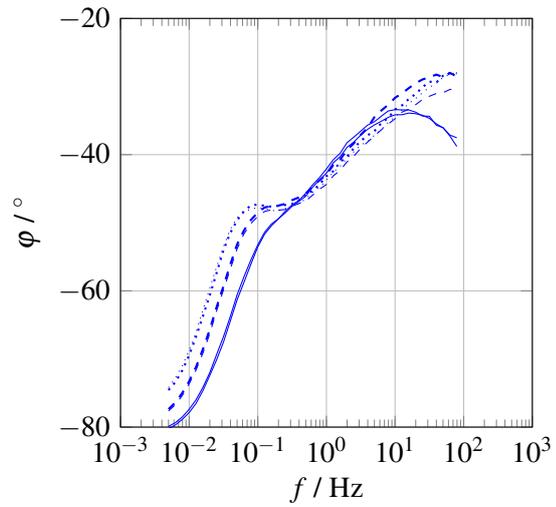
(c) NVP20 - Nyquist-Diagramm



(d) NVP20 - Bode-Diagramm



(e) NVP30 - Nyquist-Diagramm



(f) NVP30 - Bode-Diagramm

Abbildung 9.16.: Impedanzspektren von Elektroden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Partikeln zur Partikelgrößen-Variation.

9.3 Einfluss der CBD auf die Transporteigenschaften

In dieser Versuchsreihe wurde das Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ mit unterschiedlichen Partikelmorphologien untersucht. Dabei handelt es sich um kompakte und poröse NCM111 Partikel. Die in diesem Abschnitt gezeigten Daten sind bei Schneider et al. [59] bereits publiziert.

9.3.1 Elektrodendicke als Länge im elektrischen Leiter

Wird der ionische Widerstand R_{ion} in der Porenstruktur einer homogenen Elektrode betrachtet, ist R_{ion} linear abhängig von der Elektrodendicke. Das lässt sich mit der grundlegenden Gleichung 9.3 zum elektrischen Widerstand ausdrücken.

$$R_{\text{ion}} = \rho_{\text{ion}} \frac{d_S}{A} \quad (9.3)$$

mit der geometrische Elektrodenfläche Fläche (A), der Elektrodendicke d_S und dem spezifischen ionischen Widerstand ρ_{ion} . Um diesen Zusammenhang zu prüfen, wurden Elektroden mit unterschiedlicher Beladung und somit unterschiedlicher Elektrodendicke hergestellt. In Abbildung 9.17(a) ist der ionische Widerstand R_{ion} (bestimmt über das Anpassen des Ersatzschaltbildes an die Impedanzmessung) über die Elektrodendicke aufgetragen. Die Geraden verbinden Schichten unterschiedlicher Beladung, aber gleicher Porosität. Das stellt die Vergleichbarkeit der Mikrostruktur der Elektroden sicher. In Abbildung 9.17(b) sind exemplarische Nyquist-Diagramme der Messpunkte I und II dargestellt. Diese markierten Schichten unterscheiden sich nur in der Elektrodendicke. Der mittlere Frequenzbereich verlängert sich mit zunehmender Schichtdicke. Die Steigung m der Geraden ist $m = \rho/A$ und der spezifische Widerstand ρ_{ion} ist in Tabelle 9.9 daraus berechnet. Der spezifische ionische Widerstand ρ_{ion} liegt bei hoher Porosität ($\epsilon = 0,4$ und $0,44$) mit $1,47 \Omega \text{cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$ für Elektroden mit kompakten und $1,57 \Omega \text{cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$ mit porösen Partikeln in einem vergleichbaren Bereich. Für geringere Porositäten von $0,3$ und $0,31$ nimmt die Steigung in Abbildung 9.17 und damit ρ_{ion} zu. Eine deutlich größere Zunahme ist bei den porösen Partikeln zu sehen. Dies impliziert, dass die Elektrodenstruktur mit porösen Partikeln von einer starken Verdichtung stärker beeinflusst wird, als bei den kompakten Partikeln.

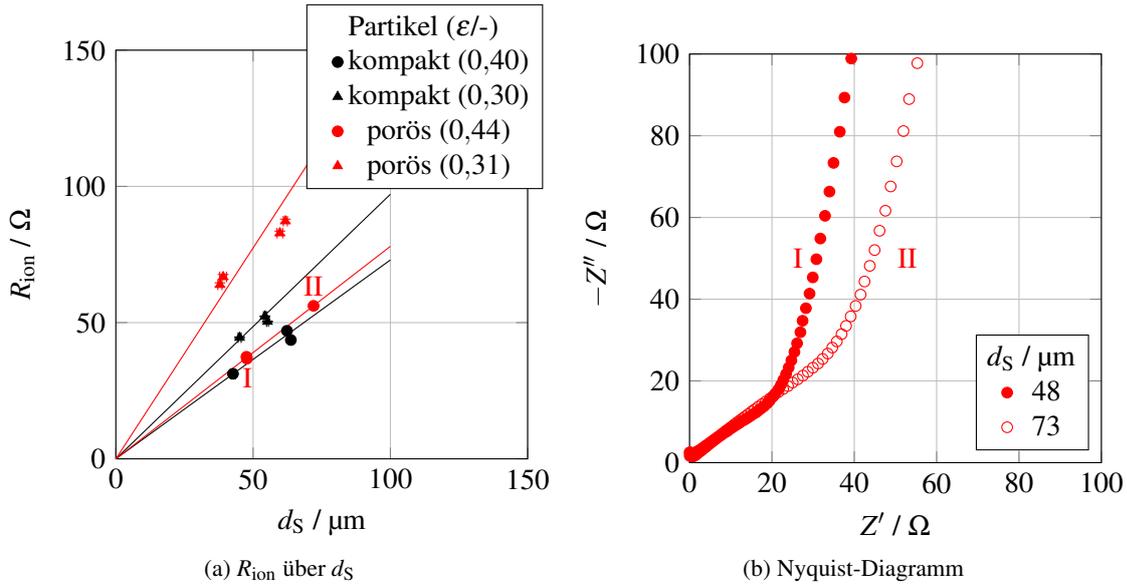


Abbildung 9.17.: Ionischer Widerstand als Funktion der Elektrodendicke für Elektroden mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Partikel. Dickenvariation durch unterschiedliche Beladung und Porosität erreicht. In Teilbild (b) sind die Impedanzen der in (a) markierten Punkte im Nyquist-Diagramm dargestellt. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

Tabelle 9.9.: Spezifischer ionischer Widerstand für Elektroden mit kompakten und porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikel. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

	ε	ρ_{ion} $\Omega \text{cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$
kompakt	0,4	1,47
	0,3	1,97
porös	0,44	1,57
	0,31	3,11

9.3.2 Tortuosität

In einem weiteren Schritt wurden die Transporteigenschaften der Elektroden bei unterschiedlichen Porositäten untersucht. In Abbildung 9.18 ist die Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit kompakten und porösen NCM111-Partikeln dargestellt. Im Vergleich zur Bruggeman-Relation (Gleichung 2.19) liegt die mit EIS gemessene Tortuosität höher. Elektroden mit kompakten Partikeln folgen der Bruggeman-Relation. Darüber hinaus haben Elektroden mit porösen Partikeln eine höhere Tortuosität und einen steileren Anstieg, als Elektroden mit kompakten Partikeln. Ab einer Porosität von rund

0,3 steigt die Tortuosität bei Elektroden mit porösen Partikeln steil an. Die niedrigste erreichte Porosität liegt bei den kompakten bei 0,17 und bei den porösen bei 0,3. Vorangegangene Arbeiten zeigen, dass die porösen Partikel, die eine innere Porosität von 0,47 besitzen, einen großen Widerstand zur Verformung zeigen. Allerdings ist auch ein quasi-plastisches Verhalten der Partikel zu beobachten, wodurch eine bessere Reduzierung des intergranularen Porenraums ermöglicht wird. Es wird davon ausgegangen, dass der PVDF-Binder, der während der Schlickerherstellung in das poröse Partikel eindringt. Mit zunehmender Verdichtung können die Sekundärpartikel an den Sinterhalse brechen, jedoch sorgt der Binder in den Partikeln dafür, dass die Bruchstücke zusammen gehalten werden. Müller et al. zeigen in Porengrößenverteilungen, dass während der Verdichtung die intergranulare Porosität stark abnimmt, bis sie bei $\varepsilon = 0,41$ vollständig verschwindet (Abbildung 8.5).[13] Bei höherer Porosität besteht die Struktur aus einer komplexen Verschaltung von inter- und intragranularer Porosität, wohingegen bei starker Verdichtung sich der größte Porenanteil im Inneren der porösen Partikel befindet. In Abbildung 9.19 ist der REM-Querschnitt einer Elektrode mit porösen Partikeln mit $\varepsilon \approx 0,4$ gezeigt. Der Bereich zwischen den NCM Partikeln ist mit der CBD besetzt, die zwar ebenfalls eine gewisse Porosität zeigt, welche allerdings deutlich kleinere Porendurchmesser hat, als die Poren innerhalb der porösen Partikel (Abbildung 9.19). Shodiev et al. [71] zeigte in Simulationen, dass der ionische Widerstand innerhalb der CBD sehr viel höher ist als in einer freien Pore. Belegt die CBD mehr vom intergranularen Porenraum, sollte der ionische Widerstand und somit die Tortuosität steigen.[70, 165] Dies zwingt einen hohen Anteil der Ionen durch die intragranulare Porenstruktur der NCM111-Partikel; verlängert den Diffusionsweg und damit den ionischer Widerstand. In Abbildung 9.19 sind zusätzlich mehrere Mikrometer große Leitgraphitplättchen zu sehen, die sich ebenfalls in den CBD befinden. Diese sind undurchlässig für Ionen und blockieren und führen an diesen Stellen zu weiterer Verlängerung des Transportweges.

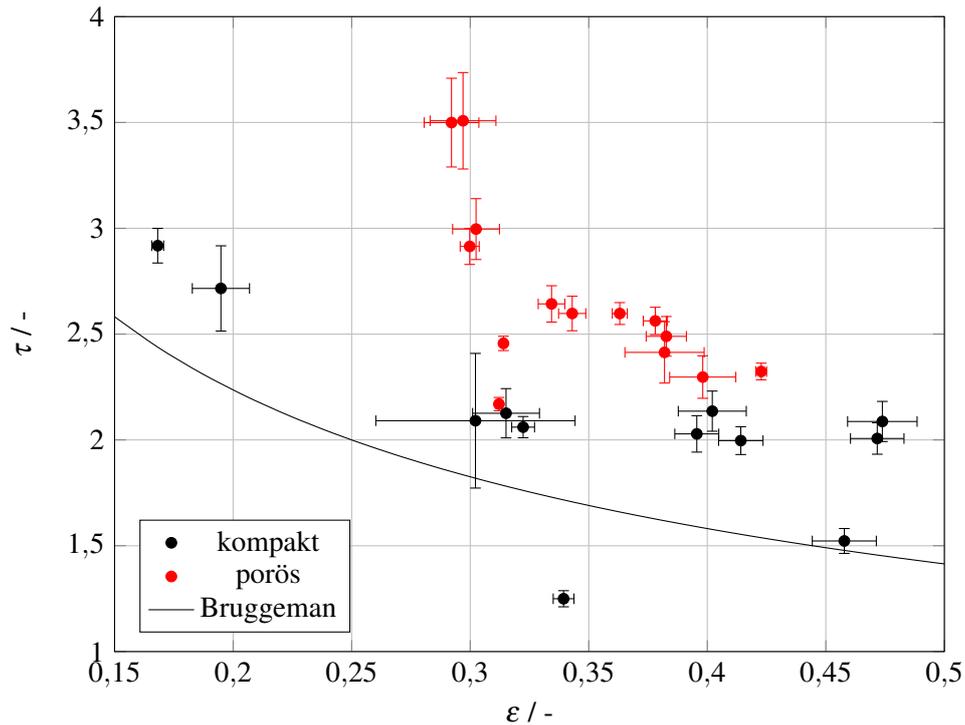


Abbildung 9.18.: Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Partikeln mit kompakter und poröser Morphologie. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

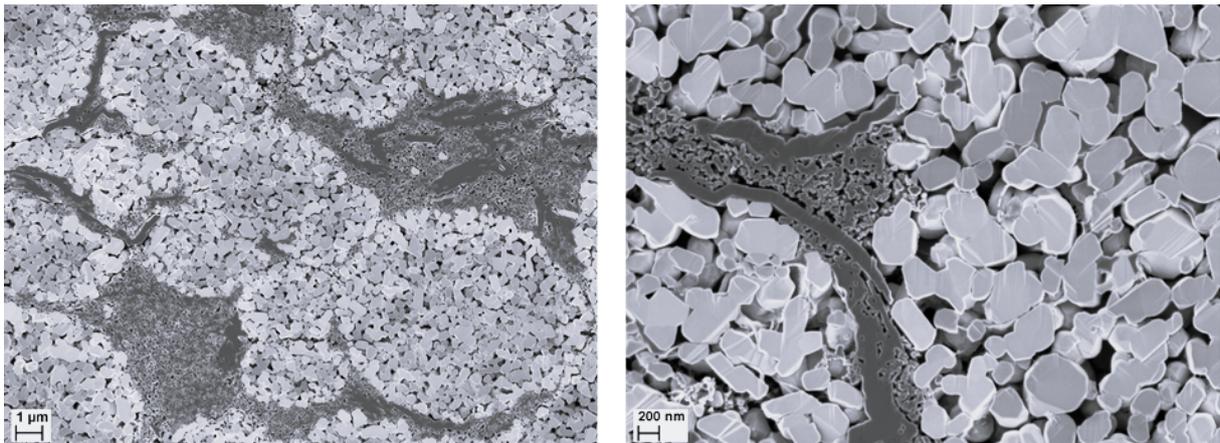


Abbildung 9.19.: REM-Aufnahme von einer hochverdichteten Elektrode mit porösen NCM Partikeln in hoher Vergrößerung. Nachdruck aus 1. L. Schneider, J. Klemens, E.C. Herbst, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, und H. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.* 169, (2022) [59] mit CC-BY 4.0 Lizenz.

9.3.3 Porenstrukturbetrachtung

Im Kapitel 2.6.2.2 zum TLM wurde das Verhalten des TLM im niedrig- und hochfrequentem Bereich untersucht, insbesondere, wie sich die Steigungen beider Bereiche ändern, wenn das Constant Phase Element (CPE) variiert wird. Es wurde in Gleichungen 2.55 und 2.57 gezeigt, dass das Verhältnis der Winkel $\chi_{f\text{niedrig}}$ bei niedriger Frequenz und der Winkel $\chi_{f\text{hoch}}$ bei hoher Frequenz $\chi_{f\text{niedrig}}/\chi_{f\text{hoch}} = 2$ ergeben. Die theoretischen Werte, wenn $\alpha = 1$ sind $\chi_{f\text{niedrig}} = -90^\circ$ und $\chi_{f\text{hoch}} = -45^\circ$. Im Folgenden werden die Steigungen und Verhältnisse genauer untersucht, dazu sind in der Tabelle 9.10 die α Werte, sowie die Winkel bei niedrigen und hohen Frequenzen vergleichbarer Zellen (beinhaltet ausschließlich kalandrierte Elektroden) in dieser Untersuchung gelistet. Elektroden mit porösen Partikeln haben einen geringeren α , als auch geringere Steigungen in beiden Bereichen im Vergleich zu den kompakten Partikeln. Für $\alpha < 1$ wird in der Literatur hauptsächlich die Verteilung von Zeitkonstanten als Begründung angegeben.[112] Daraus lassen sich drei Haupteffekte ableiten, die das Polarisationsverhalten von kompakten und porösen Partikeln beeinflussen könnten:

- 1 Der Beitrag der spezifischen Oberfläche der NCM111-Partikel zur gesamten inneren Oberfläche der Elektrode ist bei den kompakten Partikeln rund 10 % und bei den porösen 50 %. Es ist anzunehmen, dass das Polarisationsverhalten von elektrisch gut leitenden Materialien (wie Leitruf und -graphit) sich von schlecht leitenden Materialien (wie NCM) unterscheidet. Wegen dem höheren Oberflächenanteil bei den porösen, wird der α Wert stärker beeinflusst.
- 2 Bei kompakten NCM111-Partikeln steht ein großer Teil der Oberfläche in Kontakt mit dem Leitnetzwerk CBD. Bei den porösen hingegen, hat nur die äußere Hülle damit Kontakt. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des NCM111 wird der elektrische Widerstand ins Innere der porösen Partikel größer. Das führt zu einer Verteilung der Doppelschichtausbildung von außen bis ins Innere des porösen Partikels.
- 3 Der ionische Widerstand kann durch die unterschiedlichen Porengrößen der inter- und intrapartikelären Poren beeinflusst werden. Aus der Literatur ist zudem bekannt, dass bei sinkendem Porendurchmesser erst bei geringerer Messfrequenz das Wechsellspannungssignal in die gleiche Tiefe der Pore eindringt als bei größerem Porendurchmesser.[166, 167, 128, 120] Mehr findet sich dazu im Grundlagenkapitel 2.6.2 und im Ergebniskapitel 9.1. So kann es zu einer breiteren Verteilung kommen, wenn die Porengrößenverteilung ebenfalls breiter ist. In dem Fall der porösen Partikel liegen zwei Porenfraktionen vor, die eine breite Verteilung der Zeitkonstanten erzeugen könnte.

Tabelle 9.10.: Exponent des CPE α , Winkel des TLM im Nyquist-Diagramm bei hohen Frequenzen $\chi_{f\text{hoch}}$, Winkel des TLM im Nyquist-Diagramm bei niedrigen Frequenzen $\chi_{f\text{niedrig}}$ und die Winkelverhältnisse von dem TLM und den Messungen von Elektroden mit kompakten und porösen Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

	α	$\chi_{f\text{hoch}} / ^\circ$	$\chi_{f\text{niedrig}} / ^\circ$	$\frac{\chi_{f\text{niedrig}}}{\chi_{f\text{hoch}}} / -$
TLM Theorie	1	-45	-90	2
kompakt	$0,960 \pm 0,008$	$-42,6 \pm 1,7$	-85 ± 1	$2,00 \pm 0,09$
porös	$0,91 \pm 0,01$	$-35,9 \pm 1,5$	$-81,9 \pm 1,4$	$2,29 \pm 0,12$

In Abbildung 9.20 sind Impedanzspektren an repräsentativen Zellen mit Elektroden mit kompakten und porösen Partikeln in Nyquist-Diagrammen gezeigt. Elektroden mit kompakten Partikeln zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem angepassten TLM, mit porösen Partikeln kommt es dagegen im hochfrequentem Bereich zu einer geringen Abweichung der Steigungen von Messdaten zum TLM. Wird das Verhältnis der Winkel $\chi_{f\text{niedrig}}/\chi_{f\text{hoch}}$ gebildet, erreichen die kompakten Partikel das theoretische Verhältnis von 2 sehr genau. Bei den porösen hingegen ist das Verhältnis mit $2,29 \pm 0,12$ deutlich größer, das bedeutet, dass die Winkel nicht in dem Verhältnis ausgebildet werden, wie es das einfache TLM vorausagt. Cooper et al. zeigten in Simulationen, dass der hochfrequente Bereich des TLM vom Porennetzwerk beeinflusst wird. Ein stärker verzweigtes Netzwerk im Vergleich zu einer zylindrischen Pore führt zu einem gekrümmten hochfrequenten Bereich mit geringerer Steigung.[168] Nguyen et al. untersuchten eine durch die Elektrode durchgängige Pore mit zusätzlichen Sackgassenporen an der Hauptpore. Diese Sackgassenporen führen ebenfalls zu einem gebogenen hochfrequent Bereich.[169] Die größere Abweichung bei stärker verzweigten Porenstrukturen, wie den porösen Partikeln, erklärt dieses Verhalten.

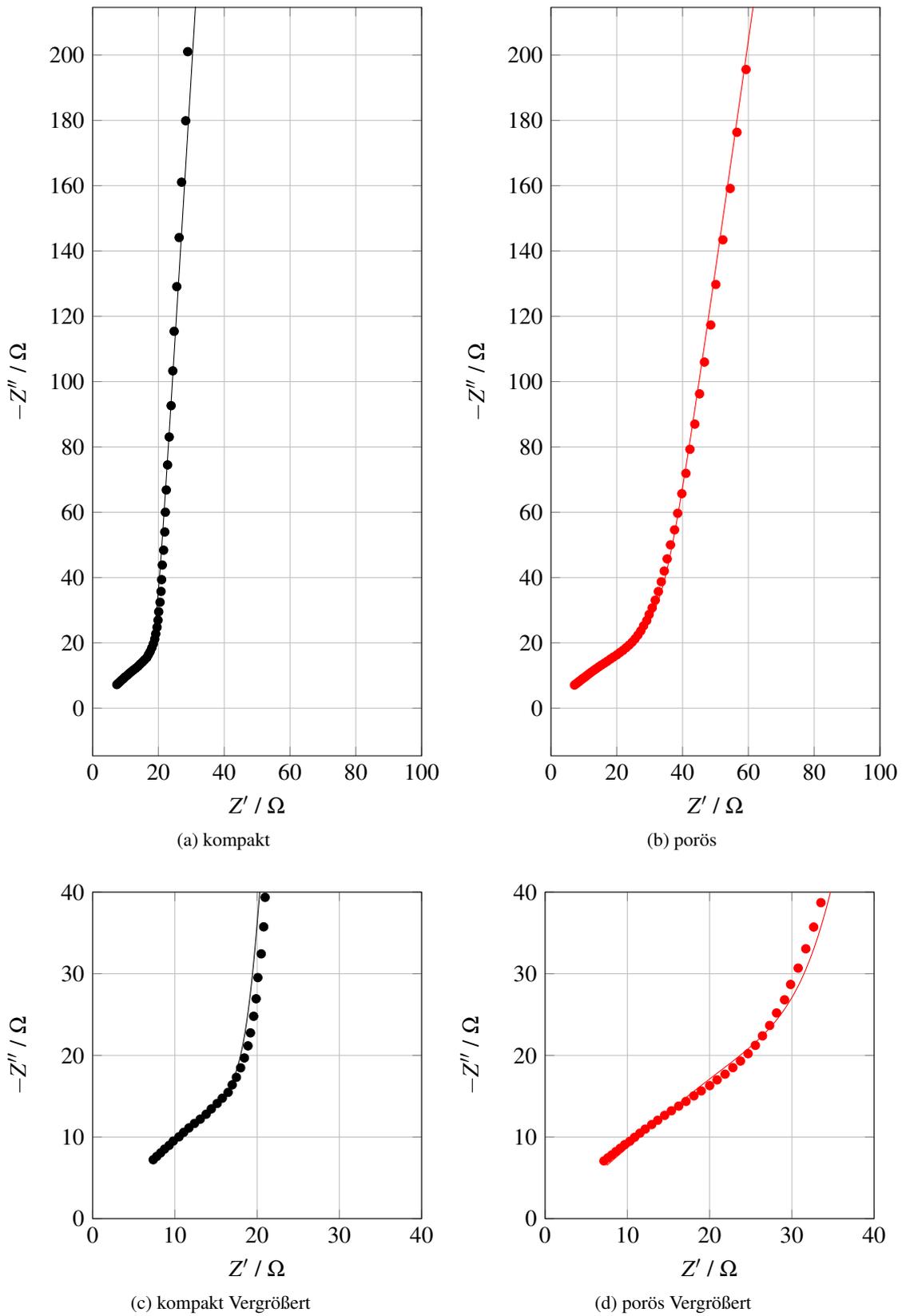


Abbildung 9.20.: Exemplarische Nyquist-Diagramme zum Vergleich von kompakten und porösen NCM111 Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

10 Weiterentwicklung des TLM unter Berücksichtigung der hierarchischen Strukturierung der Elektrode

10.1 Motivation

In diesem Kapitel werden die Transporteigenschaften in der Porenstruktur von NVP-Partikeln genauer untersucht. Ziel ist es die intragranularen Transportanteile von den globalen zu trennen. Dazu werden Partikel verwendet, die unterschiedliche Sekundärdurchmesser haben, da davon ausgegangen kann, dass die Tortuosität und die Porosität bei allen Partikelgrößen vergleichbar ist. Der ionische Widerstand in den Partikeln ist somit proportional zum Partikeldurchmesser.

Ein Vergleich der Spektren in Hinblick auf die Partikelgrößen zeigt, dass je größer der Partikeldurchmesser, desto größer die Steigung $\chi_{f\text{hoch}}$ im mittleren Frequenzbereich. In Tabelle 10.2 sind die Winkel $\chi_{f\text{hoch}}$ und $\chi_{f\text{niedrig}}$ und deren Verhältnis $\chi_{f\text{niedrig}}/\chi_{f\text{hoch}}$ gezeigt. Die Steigung $\chi_{f\text{niedrig}}$ im niederfrequenten Bereich bleibt nahezu konstant. Das führt dazu, dass das Verhältnis der Steigungen mit steigender Partikelgröße abnimmt. Im Abschnitt 2.6.2 wird gezeigt, dass das Verhältnis $\chi_{f\text{niedrig}}/\chi_{f\text{hoch}}$ laut TLM immer gleich 2 sein sollte. Eine Abweichung vom einfachen TLM führt zu einer Abweichung dieses Verhältnisses.

Tabelle 10.1.: Schichtdicke von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Elektroden.

Eigenschaft	Einheit	NVP10	NVP20	NVP30
d_s	μm	105 ± 5	114 ± 2	97 ± 2

Tabelle 10.2.: Impedanzanalyse und abgeleitete Größen für Elektroden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Partikeln.

Eigenschaft	Einheit	NVP10	NVP20	NVP30
Impedanz Analyse				
$\chi_{f\text{hoch}}$	°	$-45,2 \pm 0,4$	$-49,2 \pm 1,2$	$-52,0 \pm 2,4$
$\chi_{f\text{niedrig}}$	°	$-82,8 \pm 0,4$	$-83,3 \pm 1,0$	$-82,3 \pm 1,2$
$\chi_{f\text{niedrig}}/\chi_{f\text{hoch}}$		$1,834 \pm 0,017$	$1,695 \pm 0,027$	$1,585 \pm 0,053$
Abgeleitete Größen				
$V_{\text{einerPore,ma}}$	cm^3	$7,4 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
$V_{\text{einerPore,mi}}$	cm^3	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$
$V_{\text{Poren,Hg,proFlche,ma}}$	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-2}$	0,0042	0,00424	0,00363
$V_{\text{Poren,Hg,proFlche,mi}}$	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-2}$	0,0018	0,00241	0,00186
n_{ma}	-	$1,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^6$	$8,2 \cdot 10^5$
n_{mi}	-	$2,3 \cdot 10^{12}$	$7,7 \cdot 10^{11}$	$4,9 \cdot 10^{11}$

In erster Annäherung können die gemessenen Impedanzspektren aus der Abbildung 9.16 mit einem einfachen TLM angepasst werden. Die Datenpunkte und die angepassten TLM-Kurven sind in den Abbildungen 10.1(a,c,e) gezeigt. In den Abbildungen 10.1(b,d,f) sind die zugehörigen Abweichungen von Datenpunkten und Modell auf der Z' und $-Z''$ Achse gezeigt. Für NVP10 ist die Abweichung relativ gering (Abbildung 10.1(a,b)). Für NVP20 und NVP30 hingegen sind die Abweichungen von Messung und TLM deutlich größer. Das spiegelt sich auch im $\chi_{f\text{niedrig}}/\chi_{f\text{hoch}}$ Verhältnis wieder, das für NVP10 $1,834 \pm 0,017$ beträgt und nahe beim theoretischen Wert von 2 ist. Bei NVP30 ist das Verhältnis bei $1,585 \pm 0,053$ und somit weit von dem theoretischen wert entfernt. Das zeigt, dass die Messung von einem einfachen TLM nur noch schlecht repräsentiert werden kann.

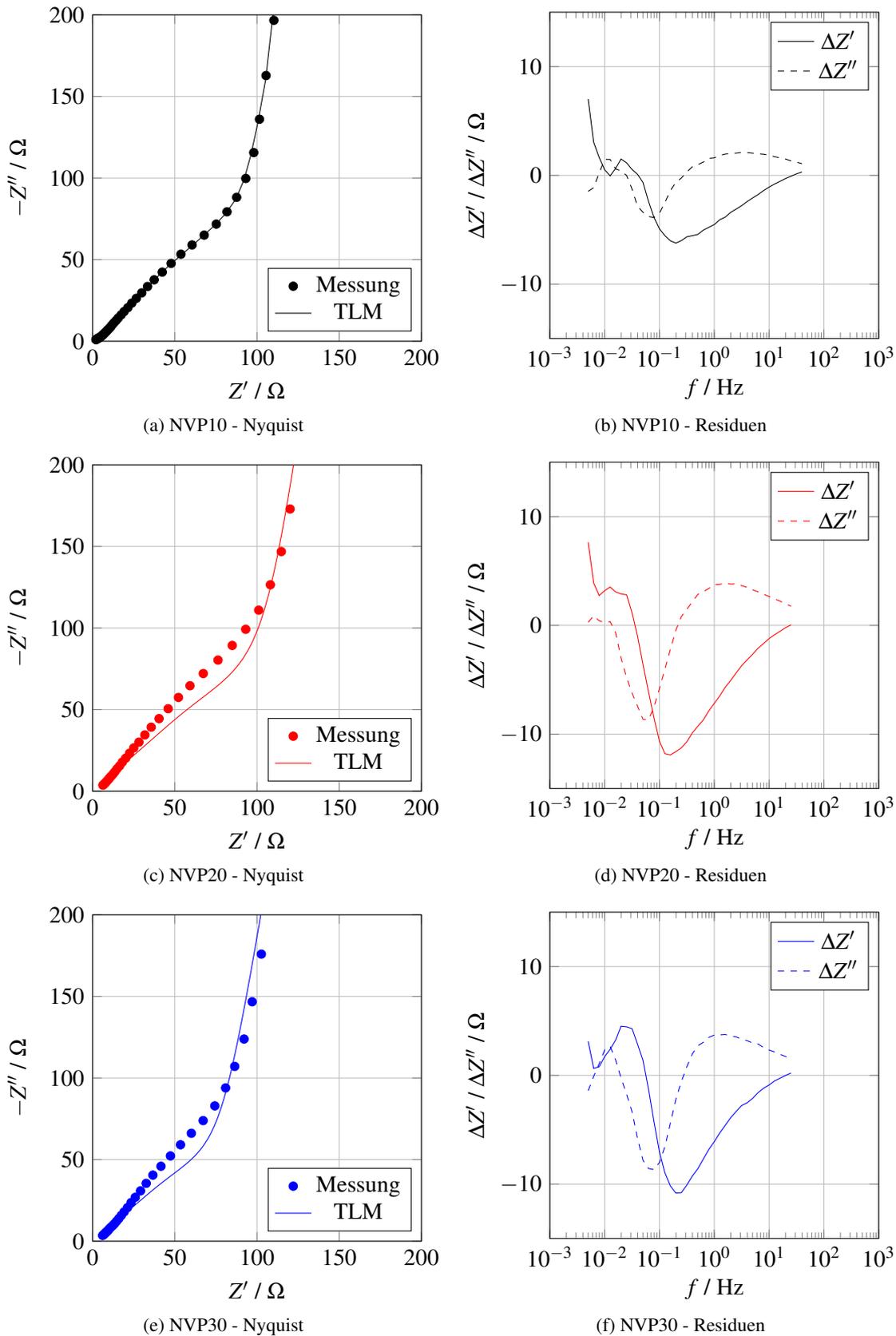


Abbildung 10.1.: Impedanzmessung an Elektroden mit NVP-Partikeln unterschiedlicher Größe und ein an die Messung angepasstes TLM. In der linken Spalte ist das Nyquist-Diagramm und in der rechten Spalte die Residuen der jeweiligen Modelle zu sehen.

Aus diesem Grund wird im Folgenden ein erweitertes TLM entwickelt. Bei der Vorstellung der Porenstruktur kann angenommen werden, dass es Makroporen gibt, von der aus Mikroporen abgehen. Diese Makroporen können den intergranularen Poren und die Mikroporen der intragranularen Poren zugeordnet werden. In der Denkweise des TLM bleibend, sind die Makroporen orthogonal zur Elektrodenfläche angeordnet und die Mikroporen parallel zur Elektrodenoberfläche und über die Porenlänge der Makropore angeordnet (Abbildung 10.2(a)). In ein äquivalentes Schaltbild kann dies überführt werden, indem in ein äußeres Transmission-Line Modell ein weiteres einfaches TLM eingebaut wird. Das innere TLM repräsentiert die intragranulare Porenstruktur und ist parallel zur Doppelschichtkapazität der Makropore angeordnet. Eine Schemazeichnung zu einem solchen erweiterten TLM ist in Abbildung 10.2 gezeigt.

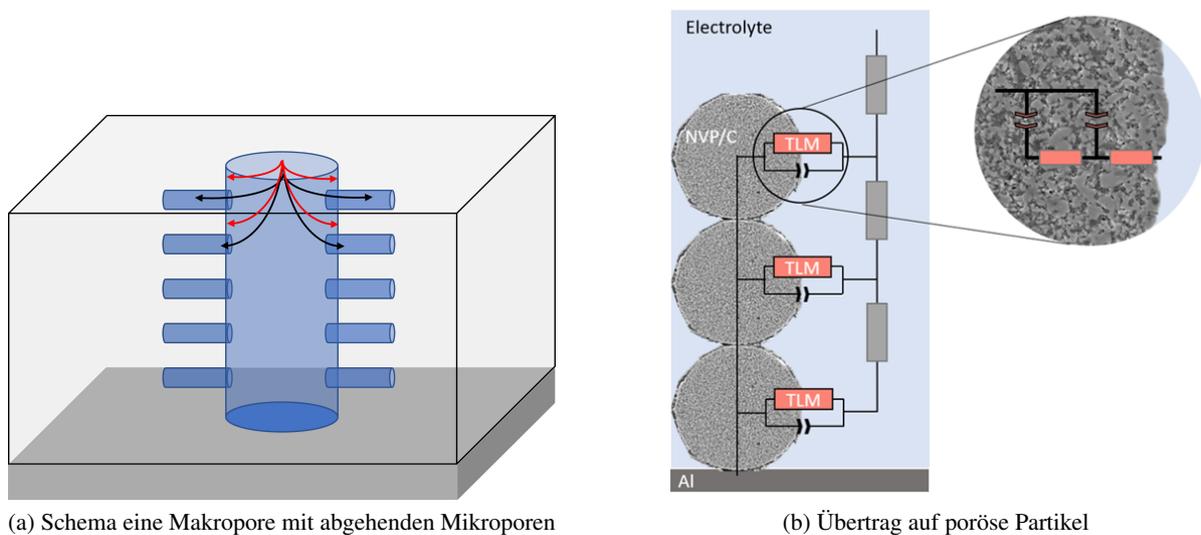


Abbildung 10.2.: Schemazeichnung zum erweiterten TLM. In (a) wird das Konzept einer verschachtelten Transmission Line (TLM) dargestellt, während in (b) gezeigt wird, wie es auf Elektroden mit einer bimodalen Porengrößenverteilung angewendet werden könnte.

10.2 Mathematische Weiterentwicklung/Herleitung des erweiterten TLM

In der Literatur wurde ein derart erweitertes TLM bereits vorgestellt, siehe Abschnitt 2.6.2.[170, 171, 172] Itagaki et al. liefert mathematische Beschreibungen eines verzweigten TLM. Die Länge und der Durchmesser der Mikropore ist an die entsprechenden Größen der Makroporen gekoppelt. Durch die Verhältnisbildung von Mikro- zu Makropore kann die Anzahl der freien Parameter drastisch reduziert werden.[171] Diese Verhältnisbildung schränkt allerdings die Möglichkeiten dieses Ansatzes erheblich ein. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die verschachtelten Transmission-Line-Modelle neu hergeleitet und die geometrischen Parameter der Mikro- und Makroporen entkoppelt behandelt. Die Doppelschichtausbildung an den Grenzflächen von Elektrolyt und Festphase wird als ideal kapazitiv

angenommen. Die folgende Gleichung zeigt die Gesamtimpedanz Z_{tot} für parallele Makroporen

$$Z_{tot} = \frac{Z_{ma}}{n_{ma}}, \quad (10.1)$$

mit der Impedanz in einer Makropore Z_{ma} und die Anzahl der Makroporen n_{ma} . Z_{ma} setzt sich entsprechend Gleichung 2.51 wie folgt zusammen

$$Z_{ma} = \sqrt{R_{ion,ma}} \cdot z \coth \left(L_{ma} \sqrt{\frac{R_{ion,ma}}{z}} \right), \quad (10.2)$$

$$R_{ion,ma} = \frac{\rho_{ion,ma}}{\pi \cdot r_{Pore,ma}^2}, \quad (10.3)$$

$$\rho_{ion,ma} = \frac{\tau_{ma}}{\epsilon_{ma}} \cdot \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{effma}}, \quad (10.4)$$

mit ionischem Widerstand in der Makropore $R_{ion,ma}$, Porenlänge einer Makropore L_{ma} , spezifischem ionischem Widerstand in der Makropore $\rho_{ion,ma}$, Porenradius der Makropore $r_{Pore,ma}$, Tortuosität in Makropore τ_{ma} und Porosität in Makropore ϵ_{ma} . Die Impedanz an der Porenwand z setzt sich aus der Doppelschichtausbildung an der Porenwand der Makropore, sowie aus den Porenimpedanzen der Mikroporen zusammen. Sie wird auf den Umfang der Porenöffnung bezogen

$$z = \left[\frac{1}{\frac{Z_{mi}}{n_{mi} \cdot (1-\xi)}} + \xi C_{dl} \omega i \right]^{-1} \cdot \frac{1}{2\pi r_{Pore,ma}}, \quad (10.5)$$

$$\xi = \frac{2\pi r_{Pore,ma} L_{ma}}{2\pi r_{Pore,ma} L_{ma} + n_{mi} \cdot 2\pi r_{Pore,mi} Z_{mi}}, \quad (10.6)$$

mit Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche n_{mi} , spezifischer Doppelschichtkapazität C_{dl} , Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche n_{mi} und Porenradius der Mikropore $r_{Pore,mi}$. Über das Verhältnis der Mantelfläche der Makropore zu Gesamtfläche ξ kann der Einfluss von der Makro- und der Mikropore zur gesamten Porenimpedanz eingestellt werden. Ist $\xi \approx 1$ dann folgt das Impedanzspektrum dem einfachen TLM. Der Anteil der Mikroporen ist somit vernachlässigbar klein und die Makropore trägt maßgeblich zur Impedanz bei. Die Impedanz einer Mikropore Z_{mi} ist das zweite, innere TLM und wird mathematisch wie folgt beschrieben

$$Z_{mi} = \sqrt{\frac{R_{ion,mi}}{C_{dl} \omega i r_{Pore,mi} 2\pi}} \coth \left(L_{mi} \sqrt{R_{ion,mi} C_{dl} \omega i r_{Pore,mi} 2\pi} \right), \quad (10.7)$$

$$R_{ion,mi} = \frac{\rho_{ion,mi}}{\pi \cdot r_{Pore,mi}^2}, \quad (10.8)$$

$$\rho_{ion,mi} = \frac{\tau_{mi}}{\epsilon_{mi}} \cdot \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{effmi}}, \quad (10.9)$$

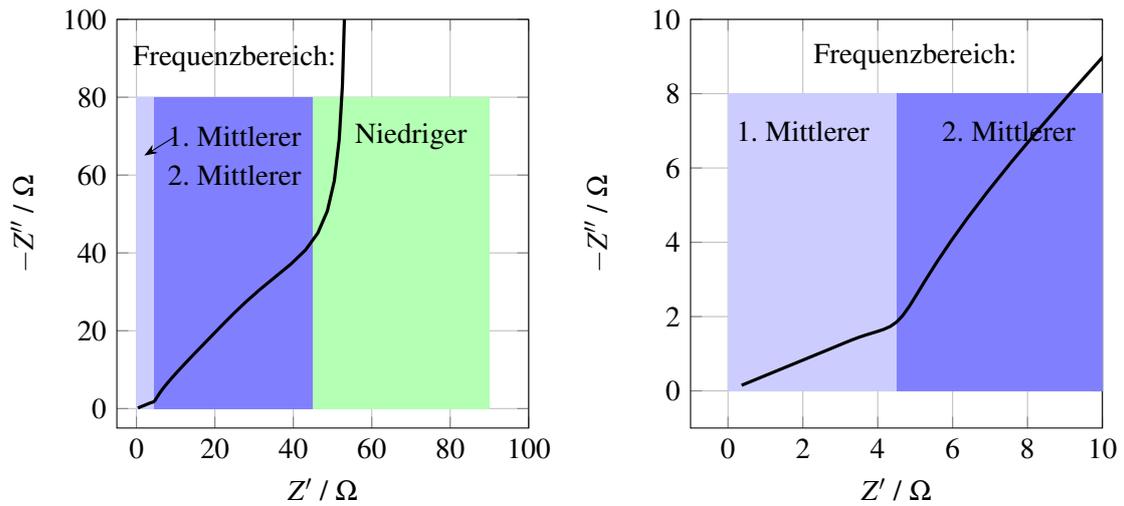
mit dem ionischen Widerstand in der Mikropore $R_{ion,mi}$, der Porenlänge der Mikropore L_{mi} , dem spezifischen ionischen Widerstand der Mikropore $\rho_{ion,mi}$, der Tortuosität der Mikropore τ_{mi} und der Porosität der Mikropore ϵ_{mi} .

Der mathematische Ausdruck zur Berechnung der Winkel bzw. Phasenwinkel bei sehr hohen Frequenzen wurde bereits bei Itagaki et al. für $\xi = 0$ gegeben und lautet [171]:

$$Z_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{1}{n_{\text{ma}}} \sqrt{\frac{R_{\text{ion,ma}}}{2\pi r_{\text{Pore,ma}}}} \sqrt{\frac{R_{\text{ion,mi}}}{2\pi r_{\text{Pore,mi}}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{dl}} \omega i} \quad (10.10)$$

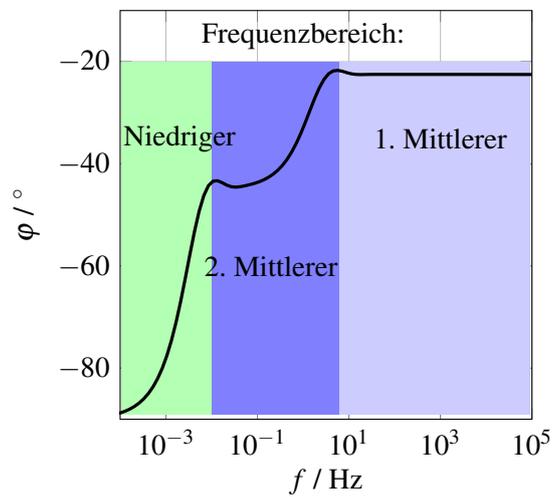
$$= \frac{1}{n_{\text{ma}}} \sqrt{\frac{R_{\text{ion,ma}}}{2\pi r_{\text{Pore,ma}}}} \sqrt{\frac{R_{\text{ion,mi}}}{2\pi r_{\text{Pore,mi}}}} (C_{\text{dl}} \omega)^{-1/4} \left\{ \cos\left(-\frac{\pi}{8}\right) + i \sin\left(-\frac{\pi}{8}\right) \right\}. \quad (10.11)$$

Der letzte Teil in geschweiften Klammern führt zu einem Phasenwinkel von $-22,5^\circ$. Wenn $\xi \approx 0$ dann gibt es im mittleren Frequenzbereich zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung (bei höheren Frequenzen $-22,5^\circ$ und bei geringeren Frequenzen -45° [171]). Die beiden Geraden in Nyquist-Diagramm treten im mittleren Frequenzbereich auf, der dann in zwei Bereiche aufgeteilt werden kann. Wie beim einfachen TLM schließt daran der niedrige Frequenzbereich an.



(a) Nyquist-Diagramm

(b) Nyquist-Diagramm Ausschnitt aus (a)



(c) Bode-Diagramm

Abbildung 10.3.: Nyquist- und Bode-Diagramm eines erweiterten TLM.

10.3 Parametervariation

Mithilfe von MatLab wurden die Gleichungen 10.1 - 10.9 und damit die Impedanzspektren mit dazugehörigen Parameterstudien simuliert. Parameter aus vorangegangenen Untersuchungen zur Porenstruktur werden als Basis-Parametrisierung dieser Gleichungen verwendet. Es werden im Folgenden verschiedene Simulationen durchgeführt. Die Parameter dazu finden sich in der Tabelle 10.3. Globale Parameter sind die Doppelschichtkapazität C_{dl} und die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten κ .

Tabelle 10.3.: Parameter für Parametervariation zum erweiterten TLM. Die Parameter sind eingeteilt in globale, die für alle Poren gelten, Makroporen und Mikroporen.

Parameter	Einheit	Variation von				
		n_{mi}	$r_{Pore,ma}$	L_{mi}	$R_{ion,ma}$	$R_{ion,mi}$
Global						
C_{dl}	$F\text{ cm}^{-2}$	$10 \cdot 10^{-6}$				
κ	$S\text{ cm}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$				
Makropore						
$n_{Porenma}$	-	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
r_{Porema}	cm	$1,5 \cdot 10^{-4}$		$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
L_{ma}	cm	0,01	0,01	0,01		0,01
τ_{ma}	-	2	2	2		2
ϵ_{ma}	-	0,5	0,5	0,5		0,5
Mikropore						
$n_{Porenmi}$	cm^{-1}		$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
r_{Poremi}	cm	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
L_{mi}	cm	0,001	0,001		0,001	0,001
τ_{mi}	-	2	2	2	2	
ϵ_{mi}	-	0,5	0,5	0,5	0,5	

Am Start der Messung, also von hohen Frequenzen kommend, dringt die Spannungsamplitude in das erste Inkrement der Makropore. Von da aus gibt es drei Möglichkeiten für die Ionen sich zur Spannung zu verhalten. Erste Möglichkeit ist, weiter in das zweite Inkrement der Makropore überzugehen. Dann muss allerdings ein inkrementeller Betrag des ionischen Widerstands in der Makropore überwunden werden. Zweite Möglichkeit ist an der Wand der Makropore eine Doppelschicht auszubilden, was keinen zusätzlichen Widerstand benötigt, aber es gibt nur eine begrenzte Anzahl an freien Plätzen. Die dritte Möglichkeit ist, durch die Öffnung in die Mikropore einzudringen. Hierbei wird ebenfalls ein weiteres

Widerstandsinkrement fällig und zwar das der Mikropore. Diese dritte Möglichkeit führt dazu, dass die Geradensteigung bei hohen Frequenzen bei $-22,5^\circ$ liegt, da es mehr realen Widerstand als imaginären gibt.

Die folgenden Variationen bestimmter Parameter dienen dazu, deren Einflüsse auf das Transportverhalten in der bimodalen Porenstruktur zu untersuchen. Dazu werden bestimmte Merkmale der simulierten Nyquist- und Bode-Diagramme mit den Messungen verglichen. Zunächst wird in der *Variation: Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche* n_{mi} die Anzahl der Mikroporen untersucht, da diese eine große Auswirkung auf den Verlauf der Nyquist- und Bode-Diagramme zeigen. Vereinfacht gesagt soll hier gezeigt werden, in welchem Bereich der Mikroporenanzahl operiert werden sollte. Die beiden folgenden Variationen *Porenradius der Makropore* $r_{Pore,ma}$ und *Porenlänge einer Mikropore* L_{mi} beziehen sich auf die Auswirkungen, wenn die Partikelgröße verändert wird. Im Unterschied zum Kapitel 9.1.2.1, in dem ebenfalls die Änderung der Partikelgröße untersucht wurde, wird an dieser Stelle das erweiterte TLM verwendet und die Diffusionsanteile in den porösen Partikeln mit berücksichtigt.

10.3.1 Variation: Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche n_{mi}

Zunächst wird betrachtet, welchen Einfluss die Mikroporenanzahl auf das Impedanzspektrum hat. Ausgehend von einer Makropore, von der eine variierende Anzahl von Mikroporen abgeht, nimmt mit steigender Mikroporenzahl der Flächenanteil der Makropore bezogen auf die gesamte Porenoberfläche ab. Das wird in dem Parameter ξ , der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, dargestellt (Gleichung 10.6). In Abbildung 10.4 ist die Simulation bei variierender Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche (n_{mi}) zu sehen.

Wenn von der Makropore nur $1 \cdot 10^2$ Mikroporen abgehen, ist deren Beitrag zum Impedanzspektrum vernachlässigbar. Das wird auch in dem Parameter ξ sichtbar, der in diesem Fall bei 0,94 liegt. Das Impedanzspektrum im Nyquist- und Bode-Diagramm gleicht dem eines einfachen TLM. Gehen von der Makropore $1 \cdot 10^4$ Mikroporen ab, zeigt das Nyquist Diagramm eine Absenkung der Geradensteigung $\chi_{f\text{hoch}}$ auf $\approx -22,5^\circ$ was auch im Bode Diagramm sichtbar ist. Der Phasenwinkel (φ) steigt von -45° auf $-22,5^\circ$ am Übergangspunkt zwischen mittlerem und niedrigem Frequenzbereich. Wenn die Anzahl der Mikroporen auf $1 \cdot 10^6$ ansteigt, zeigt das Nyquist Diagramm erneut den Verlauf eines einfachen TLM. Eine Vergrößerung des Nyquist-Diagramms zeigt in Abbildung 10.4(c) Unterschiede im hochfrequenten Bereich. Im Bode-Diagramm hingegen sind zwei Schultern zu erkennen. Eine bei einem $\varphi = -22,5^\circ$ und die zweite bei -45° . Es unterscheidet sich damit stark von dem einfachen TLM.

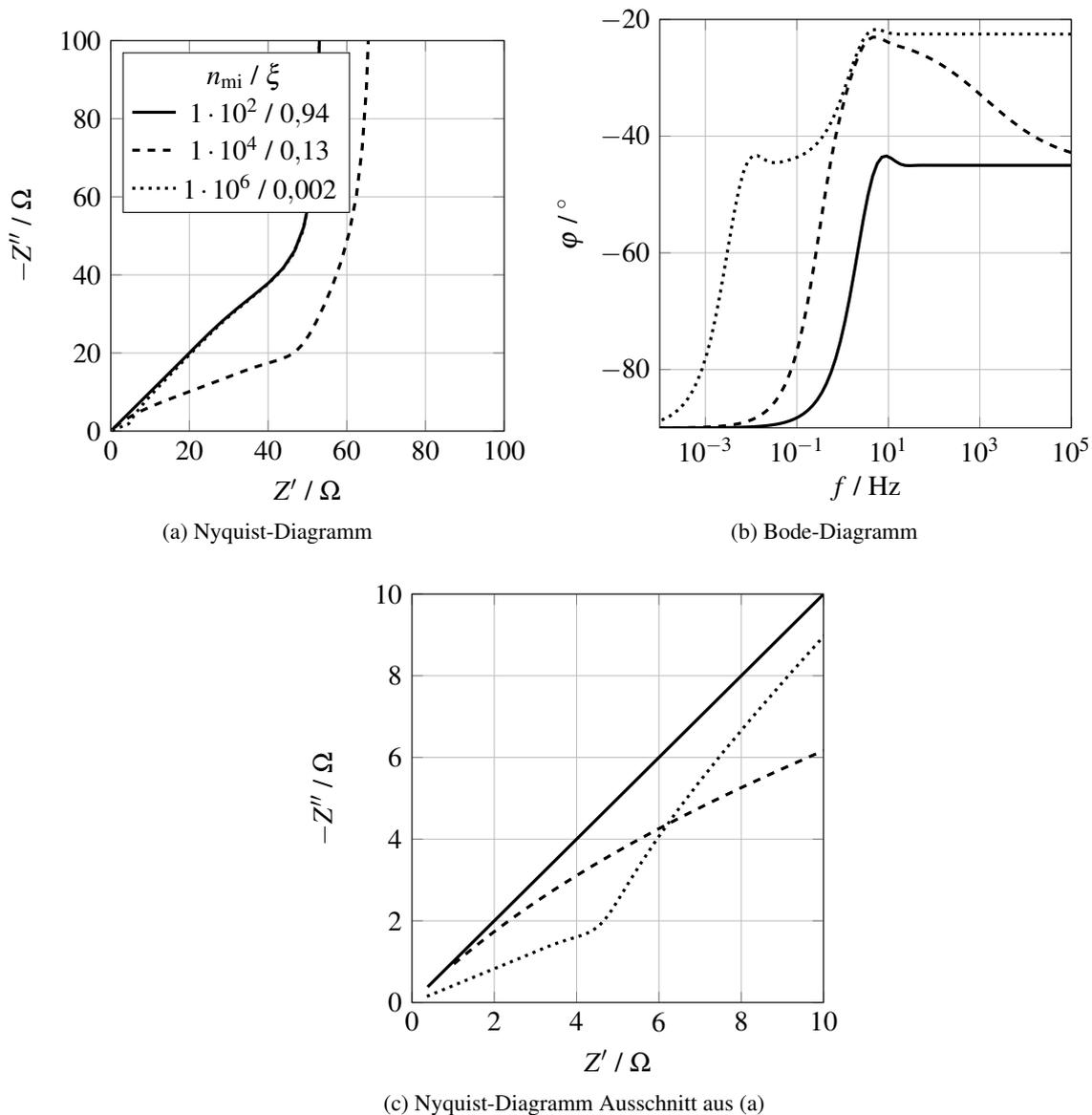


Abbildung 10.4.: Erweitertes TLM Variation: n_{mi} .

10.3.2 Variation: Porenradius der Makropore $r_{\text{Pore,ma}}$

In diesem Abschnitt wird der Radius der Makropore $r_{\text{Pore,ma}}$ variiert, wie es für die Elektroden der Fall ist, wenn unterschiedliche Partikelgrößen verwendet werden. Es entsprechen dem NVP10 ein Porenradius der Makropore von $r_{\text{Pore,ma}} = 1,5 \mu\text{m}$, für NVP20 $r_{\text{Pore,ma}} = 3,5 \mu\text{m}$ und für NVP30 $r_{\text{Pore,ma}} = 5,5 \mu\text{m}$ (Tabelle 8.3). Die Mantelfläche der Makropore ändert sich entsprechend dem Porenradius der Makropore. Wenn die Anzahl der Mikroporen n_{mi} konstant ist, sinkt die Anzahl pro Mantelfläche der Makropore, wenn der Radius der Makropore $r_{\text{Pore,ma}}$ steigt. Das zeigt sich im Parameter ξ , der für $r_{\text{Pore,ma}} = 1,5 \mu\text{m}$ den Wert 0,0015 und für $r_{\text{Pore,ma}} = 5,5 \mu\text{m}$ den Wert 0,00547 annimmt. Die Änderung von ξ ist somit

viel geringer, als es in der Variation der Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche war. Aus diesem Grund wird ξ konstant auf 0,0015 gehalten. Die Ergebnisse der Simulation sind in der Abbildung 10.5 gezeigt.

Im Nyquist-Diagramm sinkt die Länge der -45° Geraden mit zunehmendem $r_{\text{Pore,ma}}$ stark ab. In der Vergrößerung ist zu sehen, dass die Länge der $-22,5^\circ$ Geraden eine ähnliche Abhängigkeit zeigt. Im Bode-Diagramm bleiben bei der ersten Schulter der Phasenwinkel und die zugehörige Frequenz konstant. Bei der zweiten Schulter nimmt mit zunehmendem Porenradius der Makropore die Frequenz ab bei vergleichbarem Phasenwinkel. Die Schulter gibt den Übergang von der Diffusion in der Pore zu reiner Porenwandpolarisation an. Damit kann die Frequenz an diesem Punkt als charakteristisch für den Übergangspunkt angesehen werden. Ein Halbkreis im Nyquist Diagramm besitzt dieser ebenfalls eine charakteristische Frequenz und zwar am Hochpunkt des Kreises. Für diesen Fall existiert der einfache Zusammenhang

$$\frac{1}{\tau_{RC}} = \frac{1}{RC} = 2\pi f_{RC}. \quad (2.38)$$

Durch die Vergrößerung des Porenradius der Makropore vergrößert sich die Mantelfläche der Makropore, sowie die Doppelschichtkapazität. Wird C erhöht, sollte f sinken, was im Kontrast zu Abbildung 10.5 steht. Das bedeutet, der Widerstand (R) muss den entscheidenderen Einfluss auf die charakteristische Frequenz haben. Der Widerstand kann mit der Gleichung 10.3 berechnet werden. In Tabelle 10.4 sind die jeweiligen Parameter aufgeführt. Steigt $r_{\text{Pore,ma}}$ steigt f , da $R_{\text{ion,ma}}$ eine quadratische Abhängigkeit $1/r_{\text{Pore,ma}}^2$ und in C die einfache Abhängigkeit von $r_{\text{Pore,ma}}$ gegeben ist. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die berechnete f nicht mit der im Bode-Diagramm (Abbildung 10.5) übereinstimmt. Grund dafür ist, dass in Tabelle 10.4 ein Widerstand parallel zu einem Kondensator und nicht ein TLM zugrunde liegt und in diesem Beispiel das erweiterte TLM simuliert wurde, in dem es zu einer Überlagerung von Makro- und Mikroporen kommt. Es ist davon auszugehen, dass die Gerade mit der Steigung von $-22,5^\circ$ das Verhalten der Mikroporen an der Porenöffnung beschreibt. Erst nach dem diese Mikroporen eine Doppelschicht ausgebildet haben, dringt das Signal der Wechselspannung tiefer in die Makropore vor.

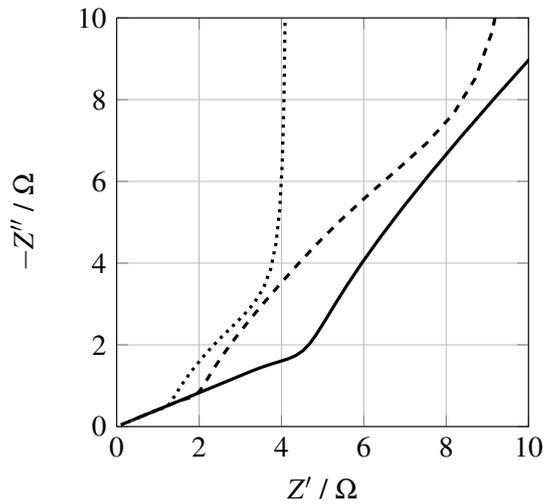
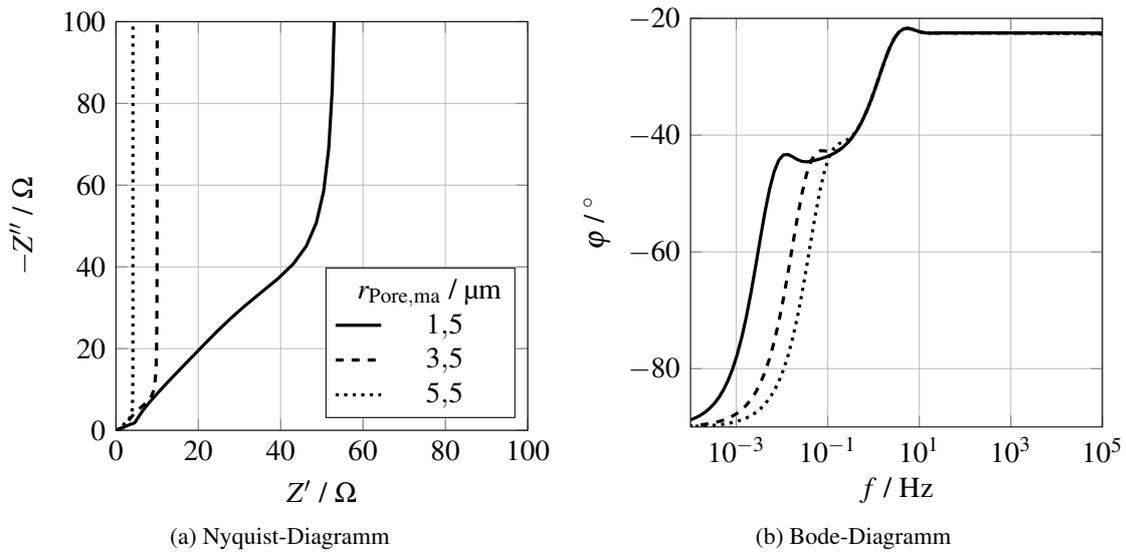


Abbildung 10.5.: Erweitertes TLM Variation: $r_{\text{Pore,ma}}$.

Tabelle 10.4.: Erweiterte TLM Variation: $r_{\text{Pore,ma}}$. Abschätzung der charakteristische Frequenz.

$r_{\text{Pore,ma}}$ μm	$R_{\text{ion,ma}}$ Ωcm^{-2}	Mantelfläche cm	C F	f Hz
1,5	$1,6 \cdot 10^{11}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
3,5	$3,0 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
5,5	$1,2 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Mit dieser Abschätzung kann aber gezeigt werden, dass eine Verschiebung zu höheren Frequenzen bei steigendem Porendurchmesser erfolgt, da der ionische Widerstand in der Pore schneller fällt, als die Kapazität der Porenwand ansteigt.

Werden die realen Messungen an unkalandrierten Elektroden mit unterschiedlichen NVP-Partikelgrößen betrachtet, wird maßgeblich eben dieser Porenradius der Makropore verändert. Das wurde bereits in den Kapiteln 9.1.1.1 und 9.1.2.1 an HC-Elektroden gezeigt. Je größer die Partikelgröße, desto größer der Porenradius. Der erhöhte Porenradius führt dazu, dass die Übergangsfrequenz der Frequenzbereich zunimmt. NVP10 und NVP20 zeigen zwei deutlich voneinander getrennte Übergänge. Der erste Übergang bei höheren Frequenzen ist der Übergang zwischen ersten mittlerem und zweiten mittlerem Frequenzbereich und hat einen Phasenwinkel von ca. -30° . Der zweite Übergang ist der zwischen dem zweiten mittleren und niedrigem Frequenzbereich bei ca. -45° .

Bei der größten Partikelgröße, dem NVP30, ist ein Übergang zwischen dem ersten und zweiten mittleren Frequenzbereich sehr deutlich zu sehen. Der zweite Übergang zeigt sich nur als kleinen Knick in der Kurve zu geringeren Frequenzen hin, wie es bei der Simulation bei $r_{\text{Pore,ma}} = 5,5 \mu\text{m}$ ebenfalls vorkommt (Abbildung 10.5(b)). Die Verschiebung der Übergangsfrequenz des zweiten Übergangs ist insbesondere zwischen NVP10/NVP20 und NVP30 erkennbar (Abbildung 10.6(b)), wie in Abbildung 10.5(b) von der Simulation vorhergesagt wurde.

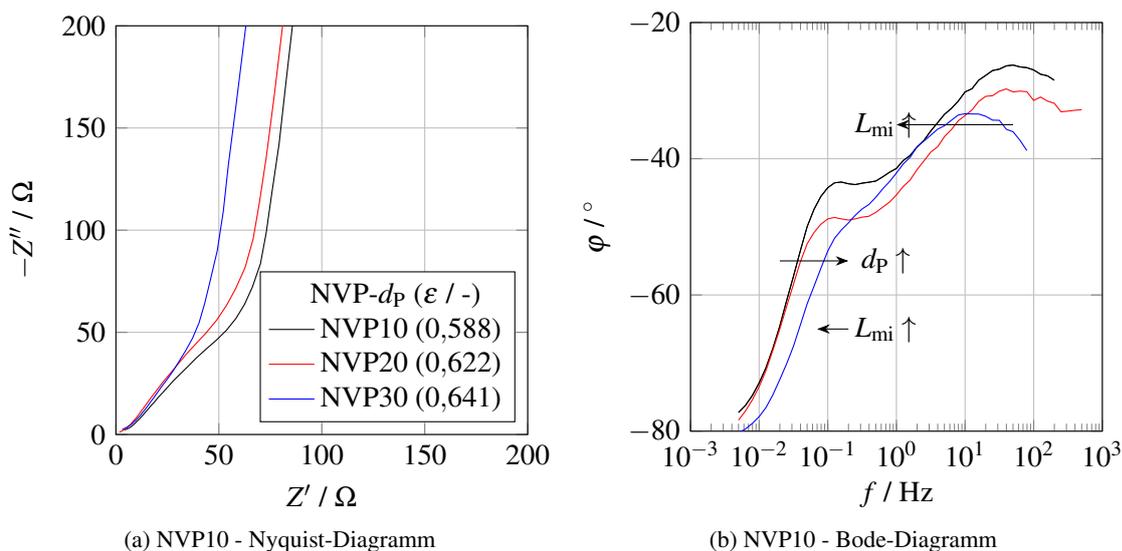


Abbildung 10.6.: Gemessene Impedanzspektren von Elektroden mit NVP10 NVP20 und NVP30 Partikeln. Im Bode-Diagramm sind die Änderungen, die aufgrund der Variation des Makroporenradius auftreten eingezeichnet.

10.3.3 Variation: Porenlänge einer Mikropore L_{mi}

In der Abbildung 10.2 ist gezeigt, dass die Mikroporen den intragranularen Poren der NVP-Partikel entsprechen. Mit steigendem Durchmesser, erhöht sich der Diffusionsweg innerhalb des Partikels. Die Variation des Porenradius der Makropore wurde im vorherigen Abschnitt untersucht. An dieser Stelle wird der Effekt der Länge der Mikroporen isoliert betrachtet und deshalb der Porenradius der Makropore bei $1,5\ \mu\text{m}$ konstant gesetzt, wohl wissend, dass bei steigendem Partikeldurchmesser auch der Porenradius der Makropore steigt. Die Länge der Mikroporen L_{mi} wird entsprechend dem Partikeldurchmesser von $10\ \mu\text{m}$ bis $30\ \mu\text{m}$ variiert. In Abbildung 10.7 sind die Ergebnisse der Simulation zu sehen.

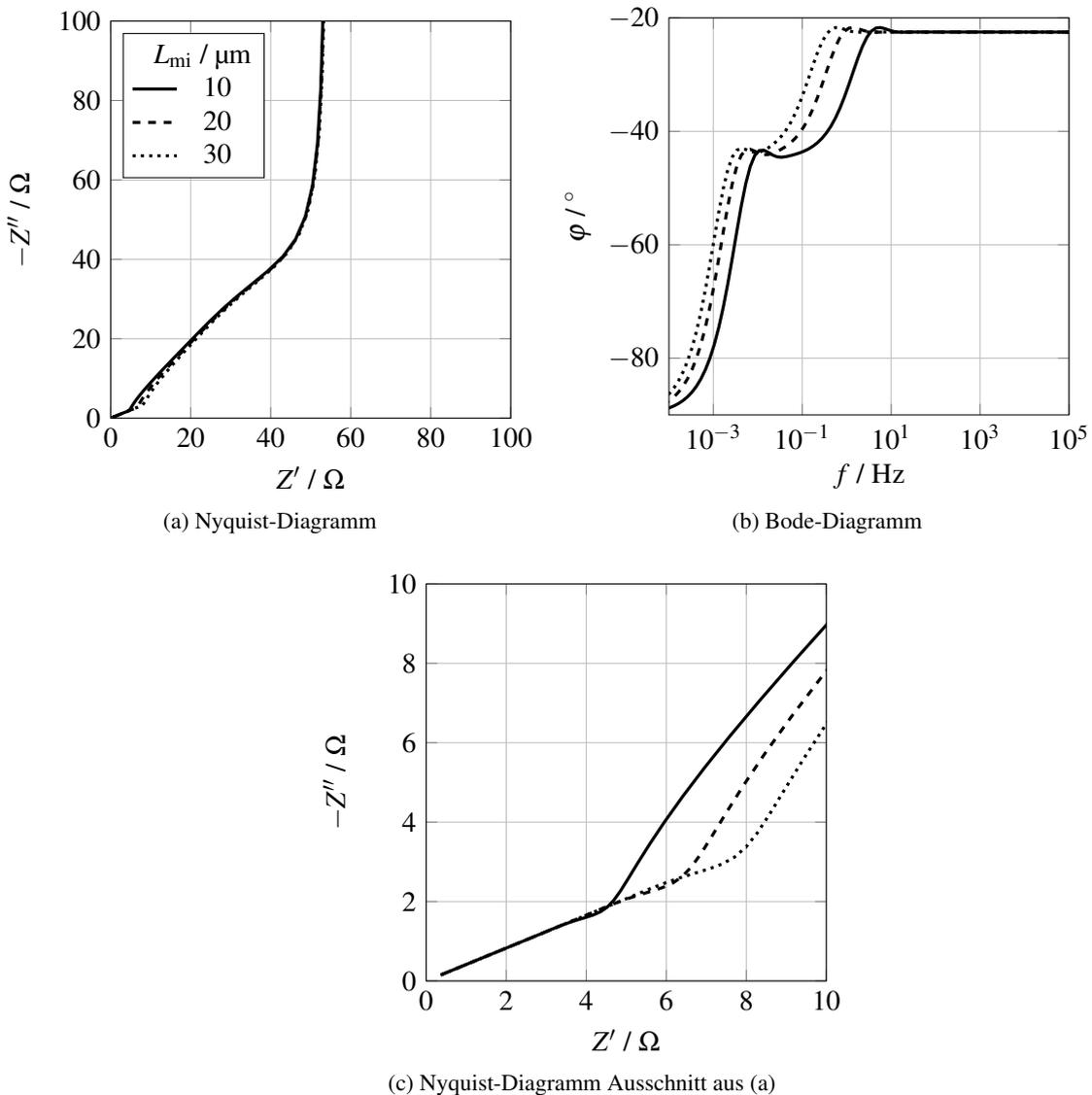


Abbildung 10.7.: Erweitertes TLM Variation: $r_{\text{Pore,mi}}$.

Das Nyquist-Diagramm zeigt im Wesentlichen eine -45° Gerade, die bei allen Varianten nahezu die

gleiche Länge besitzt. Die Vergrößerung zeigt eine $-22,5^\circ$ Gerade deren Länge mit zunehmender Mikroporenlänge zunimmt.

Bei Erhöhung von L_{mi} verschieben sich beide Übergängen im Bode-Diagramm hin zu niedrigeren Frequenzen. Eine Erhöhung der Porenlänge der Mikropore führt zu vergrößerter Mantelfläche und damit erhöhter Kapazität.

Werden die beschriebenen Frequenzverschiebung mit zunehmender Mikroporenlänge mit den Messungen in Abbildung 10.6 verglichen, ist auch hier eine Verschiebung des Übergangs von 1. zur 2. mittleren Frequenzbereich zu sehen. Das wird insbesondere beim Vergleich von NVP10/NVP20 zu NVP30 sichtbar. Eine Verschiebung des Übergangs vom 2. mittleren bis zum niedrigen Frequenzbereich zu geringeren Frequenzen wie in Abbildung 10.7(b) ist bei den Messungen nicht sichtbar. Grund dafür ist, dass es zu einer Überlagerung zweier Effekte kommt, zum einen die Erhöhung der Porenlänge der Mikropore und zum anderen die Vergrößerung des Porenradius (aufgrund des erhöhten Partikeldurchmessers). Die Einflüsse im Bode-Diagramm sind daher, wie in den beiden Simulationen (Variation $r_{Pore,ma}$ und L_{mi}) gezeigt, für diesen Übergang gegenläufig.

10.3.4 Variation: Ionischer Widerstand in der Makropore $R_{ion,ma}$

Es wird eine reale Elektrode mit porösen Aktivmaterialpartikeln betrachtet, die eine Verdichtung erfährt. In vorangegangenen Kapiteln 9.3 und 12 wurde gezeigt, die eine Verdichtung der Schicht zu einer Erhöhung des ionischen Widerstands führt. Das hier vorgestellte erweiterte TLM bietet die Möglichkeit, um die ionischen Widerstände in den intergranularen oder intragranularen Poren getrennt zu betrachten, um die jeweiligen Einflüsse zu untersuchen.

In dieser Variation wird der ionische Widerstand in der Makropore $R_{ion,ma}$ verändert. Die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist überall in der Elektrode bzw. in jedem Porensystem gleich. Zu Änderungen kann es dennoch kommen, wenn zum Beispiel eine andere Porosität und Tortuosität vorliegt. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass die Elektrode verdichtet wird und die Porosität in der Makropore von 0,5 über 0,3 auf 0,1 sinkt. Im Kapitel 8 über die Porosität der Elektrode ist in Abbildung 8.8 zu erkennen, dass eine Verdichtung der Elektrode die intragranulare Porosität und Porengrößenverteilung nicht verändert. Die Porosität in den Mikroporen bleibt konstant, d.h. es wird angenommen das die Verdichtung die NVP Partikel nicht in ihrer Struktur beeinflusst.

Die Gleichungen 10.3 und 10.4 werden verwendet, um $R_{ion,ma}$ zu variieren. Die Tortuosität ist abhängig von der Porosität und wird über die Bruggeman Gleichung berechnet. Der Bruggeman Exponenten γ beträgt $-0,5$. Es folgt für den ionischen Widerstand der Makropore, sowie für den spezifischen Wider-

stand

$$R_{\text{ion,ma}} = \frac{\rho_{\text{ion,ma}}}{\pi \cdot r_{\text{Pore,ma}}^2}, \quad (10.3)$$

$$\rho_{\text{ion,ma}} = \frac{\tau_{\text{ma}}}{\epsilon_{\text{ma}}} \cdot \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\text{effma}}}, \quad (10.4)$$

und für die Tortuosität über die Bruggemann-Beziehung berechnet

$$\tau_{\text{Bruggeman}} = \epsilon^{\gamma}. \quad (2.19)$$

Wird die Bruggeman-Beziehung in die Gleichung 10.4 eingesetzt, dann folgt für den spezifischen ioni-schen Widerstand

$$\rho_{\text{ion,ma}} = \frac{\tau_{\text{ma}}}{\epsilon_{\text{ma}}} \cdot \frac{1}{\kappa} = \epsilon_{\text{ma}}^{\gamma-1} \cdot \frac{1}{\kappa}. \quad (10.12)$$

Gleichzeitig nimmt die Schichtdicke während einer Verdichtung der Elektrode ab. Aus diesem Grund wird die Schichtdicke der Porositätsänderung angepasst ($\epsilon_{\text{ma}} = 0,5 \rightarrow L_{\text{ma}} = 100\mu\text{m}$, $\epsilon_{\text{ma}} = 0,3 \rightarrow L_{\text{ma}} = 60\mu\text{m}$ und $\epsilon_{\text{ma}} = 0,1 \rightarrow L_{\text{ma}} = 20\mu\text{m}$). Alle Parameter die variiert wurden sind in der Tabelle 10.5 zu-sammengefasst.

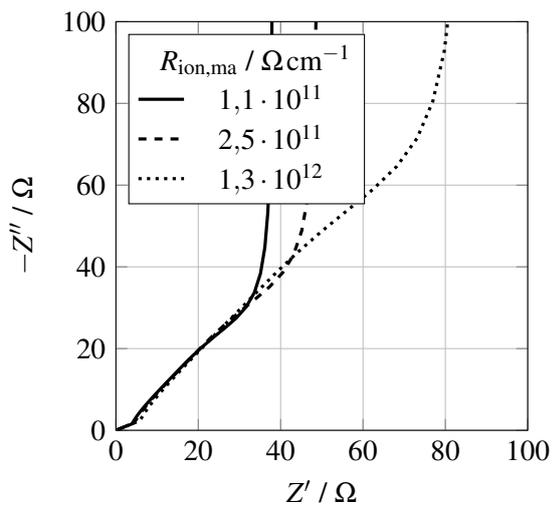
Tabelle 10.5.: Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,ma}}$. Variierende Parameter der Simulation.

ϵ_{ma}	$\tau_{\text{ma}}^{1)}$	L_{ma}	$R_{\text{ion,ma}}^{2)}$
-	-	μm	Ωm^{-1}
0,5	1,41	100	$1,1 \cdot 10^{11}$
0,3	1,83	60	$2,5 \cdot 10^{11}$
0,1	3,16	20	$1,3 \cdot 10^{12}$

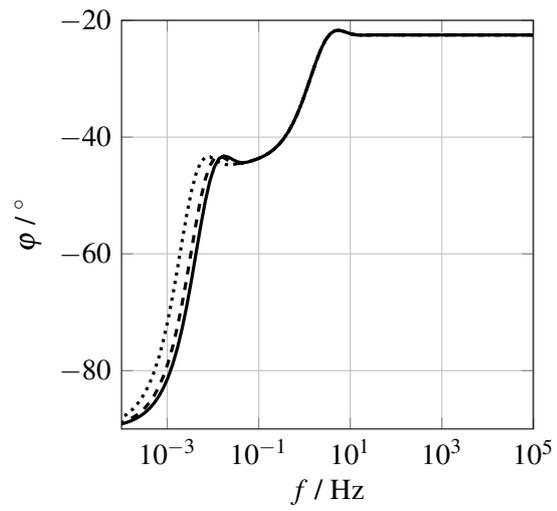
1) nach Gleichung 2.19

2) nach Gleichung 10.3

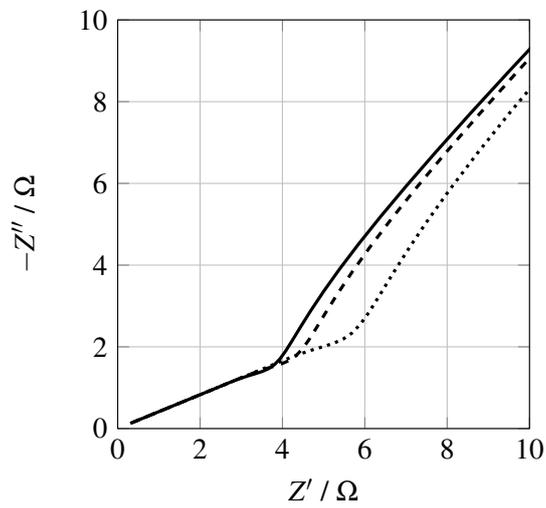
Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 10.8 dargestellt. Im Bode Diagramm sinkt die charakteristische Frequenz des Übergangs von der zweiten mittleren bis zum Niederfrequenzbereich mit steigendem $R_{\text{ion,ma}}$. Der Übergang vom 1. zum 2. mittleren Frequenzbereich bleibt konstant. Im Nyquist-Diagramm führt eine Erhöhung des $R_{\text{ion,ma}}$ zu einer Verlängerung der -45° -Geraden.



(a) Nyquist-Diagramm



(b) Bode-Diagramm



(c) Nyquist-Diagramm Ausschnitt aus (a)

Abbildung 10.8.: Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,ma}}$.

Für das einfache TLM gilt, dass bei sehr niedriger Frequenz der reale Anteil der Impedanz gleich $R_{\text{ion}}/3$ ist (siehe Gleichung 2.56). Diese Bedingung wird für das erweiterte TLM auch geprüft indem der Realteil der Impedanz der simulierten Spektren mit dem $R_{\text{ion,ma}}$ verglichen wird. Die Werte sind in der Tabelle 10.6 gezeigt.

Tabelle 10.6.: Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,ma}}$. Bedingung $R_{\text{ion}}/3$.

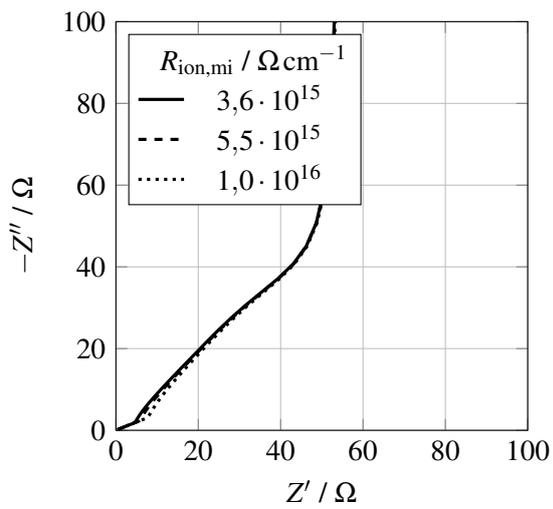
L_{ma} μm	$R_{\text{ion,ma}}$ Ωcm^{-1}	$R_{\text{ion,ma}} \cdot L_{\text{ma}} / 1 \cdot 10^7$ Ω	R Nyquist Ω	$R \cdot 3$ Ω
100	$1,1 \cdot 10^{11}$	114,3	38	114
60	$2,5 \cdot 10^{11}$	147,6	49,1	147,3
20	$1,3 \cdot 10^{12}$	255,6	83,8	251,4

Wird die Skalierung über die Porentiefe L_{ma} und die Porenanzahl $n_{\text{ma}} = 1 \cdot 10^7$ berücksichtigt, ist der gemessene R_{ion} gleich dem $R_{\text{ion,ma}}$, das bedeutet, dass der Ausdruck bei sehr niedrigen Frequenzen für das erweiterte TLM ebenso gilt (zumindest mit den betrachteten Parametern). Das ist überraschend, da der Kurvenverlauf des Impedanzspektrums sich von einem einfachen TLM unterscheidet und der $R_{\text{ion,mi}}$ dies nicht zu beeinflussen scheint. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine Variation des $R_{\text{ion,mi}}$ untersucht.

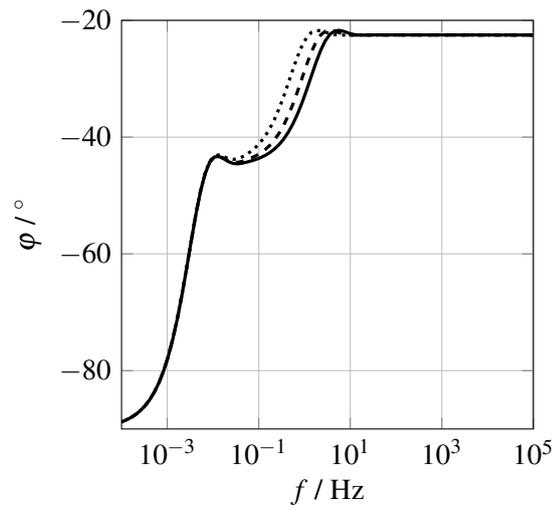
10.3.5 Variation: Ionischer Widerstand in der Mikropore $R_{\text{ion,mi}}$

Der $R_{\text{ion,mi}}$ wird auf dieselbe Weise wie im vorigen Abschnitt durch die Koppelung von Tortuosität und Porosität über die Bruggeman Relation variiert (Gleichungen 10.8, 10.9 und 2.19). Die Porosität und Tortuosität in der Makropore werden wieder wie in den ersten Variationen konstant bei 0,5 und 2 gehalten. Die simulierten Impedanzspektren sind in Abbildung 10.9 zu sehen.

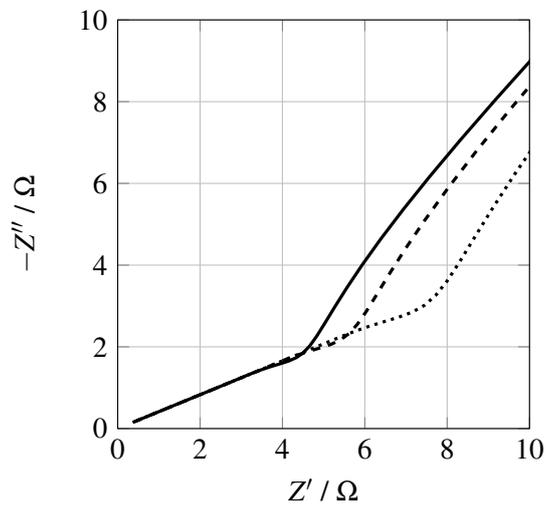
Im Bode-Diagramm verschiebt sich die Übergangsfrequenz vom 1. zum 2. mittleren Frequenzbereich mit zunehmendem $R_{\text{ion,mi}}$ zu niedrigeren Frequenzen. Dieses Verhalten war bereits in der Abbildung 10.8 bei der Variation: *Ionischer Widerstand in der Mikropore $R_{\text{ion,ma}}$* für die zweite Schulter zu sehen. Die Abbildung 10.9(c) zeigt einen Einfluss von $R_{\text{ion,mi}}$ auf die Länge der $-22,5^\circ$ Geraden.



(a) Nyquist-Diagramm



(b) Bode-Diagramm



(c) Nyquist-Diagramm Ausschnitt aus (a)

Abbildung 10.9.: Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,mi}}$.

Im Nyquist-Diagramm in Abbildung 10.9(a) ist keine Abhängigkeit des $R_{\text{ion,mi}}$ und dem Realanteil bei niedrigen Frequenzen zu erkennen wobei $R_{\text{ion,mi}}$ einen deutlichen Einfluss darauf zeigte (Abbildung 10.8 (a)). Deshalb wird im Folgenden analog zum einfachen TLM eine Näherung der Impedanz bei kleinen Frequenzen berechnet (Kapitel 2.6.2.2).

Bei der Impedanz an der Porenwand z wird nur der Anteil der Mikropore berücksichtigt $\xi = 0$

$$z = \left[\frac{1}{\frac{Z_{\text{mi}}}{n_{\text{mi}} \cdot (1-\xi)} + \xi C_{\text{dl}} \omega i} \right]^{-1} \cdot \frac{1}{2\pi r_{\text{Pore,ma}}}, \quad (10.5)$$

$$= \frac{Z_{\text{mi}}}{n_{\text{mi}}} \cdot \frac{1}{2\pi r_{\text{Pore,ma}}}. \quad (10.13)$$

Für sehr kleine Frequenzen vereinfacht sich die Impedanz der Mikropore zu

$$Z_{\text{mi}} \approx \frac{R_{\text{ion,mi}} L_{\text{mi}}}{3} + \frac{1}{\omega i C_{\text{dl}} 2\pi r_{\text{Pore,mi}} L_{\text{mi}}}. \quad (10.14)$$

Bei der Makropore muss bei der Abschätzung mit $\coth(x^{1/2})/x^{1/2} \approx 1/3 + 1/x$ darauf geachtet werden, dass die Gleichung in der richtigen Form verwendet wird

$$Z_{\text{ma}} = \sqrt{R_{\text{ion,ma}} \cdot z} \coth \left(L_{\text{ma}} \sqrt{\frac{R_{\text{ion,ma}}}{z}} \right), \quad (10.15)$$

$$= \frac{R_{\text{ion,ma}} L_{\text{ma}}}{\Lambda^{1/2}} \coth \left(\Lambda^{1/2} \right), \quad (10.16)$$

$$\Lambda = \frac{R_{\text{ion,ma}} L_{\text{ma}}^2}{z}. \quad (10.17)$$

Damit gilt für die Porenimpedanz der Makropore entsprechend

$$Z_{\text{ma}} \approx R_{\text{ion,ma}} L_{\text{ma}} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{\Lambda} \right). \quad (10.18)$$

Damit gilt für ein Porenfeld mit der Anzahl an Makroporen n_{ma} folgender Ausdruck

$$Z \approx \left(\frac{R_{\text{ion,ma}} L_{\text{ma}}}{3} + \frac{R_{\text{ion,mi}} L_{\text{mi}}}{6\pi r_{\text{Pore,ma}} L_{\text{ma}} n_{\text{mi}}} + \frac{1}{4\pi^2 r_{\text{Pore,mi}} \omega i C_{\text{dl}} n_{\text{mi}} L_{\text{ma}} r_{\text{Pore,ma}}} \right) \frac{1}{n_{\text{ma}}}. \quad (10.19)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Impedanz bei kleinen Frequenzen von den Eigenschaften der Makro- und Mikroporen beeinflusst wird. In Abbildung 10.9(a) ist eine Abhängigkeit der Mikroporen allerdings nicht sichtbar. Der Einfluss der Makropore auf die Impedanz ist $R_{\text{ion,ma}} L_{\text{ma}}/3$, was der Form aus dem einfachen TLM entspricht. Der Anteil der Mikropore auf den Realteil der Impedanz ist in dem hier betrachteten Fall vernachlässigbar, weil im Nenner die sehr hohe Porenanzahl der Mikropore n_{mi} steht. Bei kleinen Frequenzen entspricht der Realanteil der Impedanz einem Drittel der Porenimpedanz der Makropore. Dann gilt die Grenzwertabschätzung aus dem Grundlagenkapitel 2.6.2.2 in Gleichung 2.56.

11 Impedanzbasierte Untersuchung des Kontaktwiderstands

11.1 Kontaktwiderstand in NCM111-Elektroden

Die Impedanzmessung symmetrischer Zellen zeigt bei den Elektroden mit NCM111 im Nyquist Diagramm neben dem reinen ohmschen Widerstandsanteil und dem Einfluss der Porenstruktur einen Halbkreis bei hohen Frequenzen (Abbildung 11.2). Dieser Halbkreis tritt für beide Partikelsysteme auf und ist porositätsabhängig. Bei den kompakten Partikeln ist im unkalandrierten Fall $\varepsilon = 0,5$ und bei den porösen $\varepsilon = 0,65$. Die höhere Porosität ist auf die innere Porosität der Partikel zurückzuführen. Die unkalandrierten Elektroden zeigen den größten Durchmesser des Halbkreises, welcher mit zunehmender Verdichtung abnimmt. Bei geringer Porosität und hoher Verdichtung sind die Halbkreise nur teilweise sichtbar. Im Bode Diagramm ist zu erkennen, dass mit abnehmender Porosität sich die Gerade bei hohen Frequenzen in Richtung noch höheren Frequenzen verschiebt, siehe Abbildung 11.2. Das führt dazu, dass der Halbkreis im Nyquist Diagramm aus dem Messbereich herauswandert und somit nur noch teilweise sichtbar ist. Das lässt sich auch mathematisch beschreiben, indem angenommen wird, dass dieser Halbkreis mit einem Widerstand R parallel zu einem Kondensator C beschrieben werden kann. Die Relaxationszeit τ_{RC} eines solchen Modells ist definiert durch [112, 109]

$$\frac{1}{\tau_{RC}} = \frac{1}{RC} = 2\pi f_{RC} \quad (2.38)$$

mit f_{RC} als die Frequenz bei der Relaxationszeit τ_{RC} . Mit der Annahme, dass $C = \text{konst.}$ aber R abnimmt, wie in Abbildung 11.2 zu sehen, nimmt τ_{RC} ab und f_{RC} zu. Da die Halbkreise bei geringer Porosität nur teilweise sichtbar sind musste der Durchmesser geschätzt werden. In der Literatur wird die Impedanz dieses Halbkreises der Kontaktimpedanz zwischen dem Stromableiter und der Elektrodenschicht zugeschrieben (siehe Kapitel 2.6.3.1). Die Kapazität des Halbkreises wurde mit dem Modell in Gleichung 2.37 zum einen mit dem Kondensator ((R)(C), Gleichung 2.32) und anderen mit einem CPE ((R)(P), 2.33) bestimmt. Bei der Verwendung eines CPE wurde zur Berechnung der Kapazität die Gleichung 2.34 verwendet. In Abbildung 11.1 sind die Ergebnisse der Kapazität basierend auf dem Modellen R1-(R2)(C2)-TLM und R1-(R2)(CPE2)-TLM gezeigt.

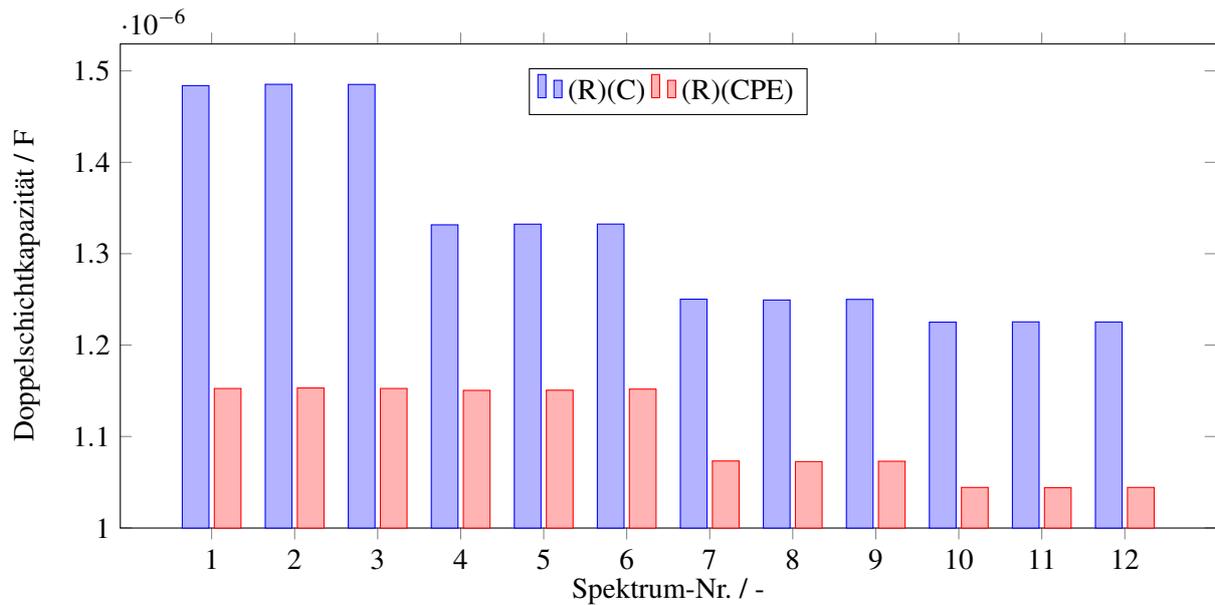
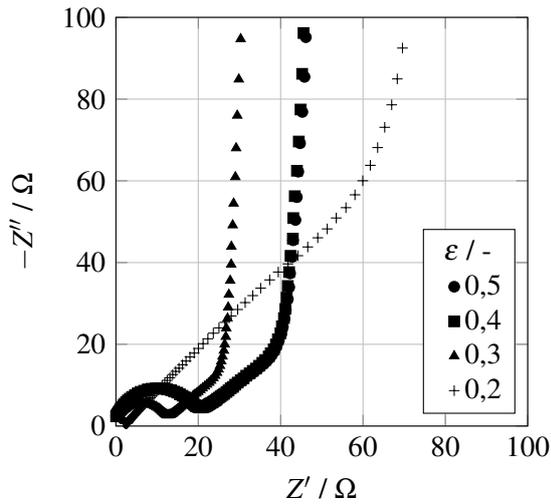
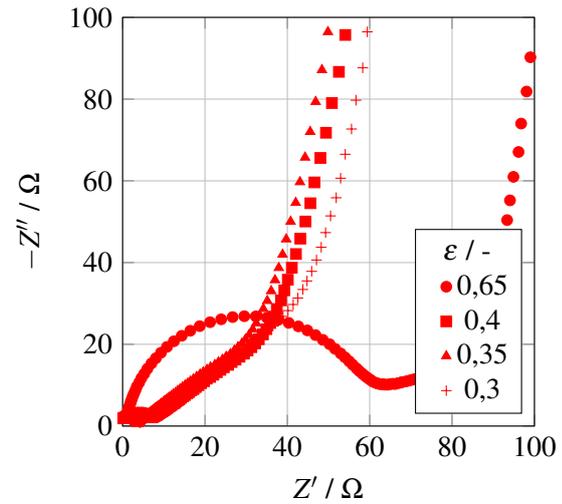


Abbildung 11.1.: Kapazitäten basierend auf den Modellen R1-(R2)(C2)-TLM und R1-(R2)(CPE2)-TLM. Zur Berechnung einer realen Kapazität bei Verwendung des CPE wurde die Brug Gleichung 2.34 verwendet.

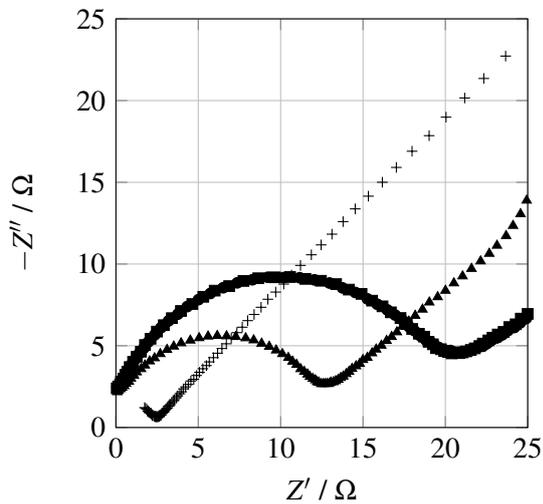
Die Abweichung beider Modelle liegt bei 7-13 %. Im Folgenden werden die Werte mit dem Model (R)(P) verwendet. Laut Pritzel et al. liegt die spezifische Doppelschichtkapazität C_{dl} in der Größenordnung von $10 \mu\text{Fcm}^{-2}$ [132]. Die geometrische Fläche der Elektrode beträgt $2,01 \text{ cm}^2$ und die Kapazität des Halbkreises $1,5 \mu\text{F}$, was einer spezifischen Kapazität von $(0,275 \pm 0,012) \mu\text{Fcm}^{-2}$ entspricht. Wird die spezifische Kapazität hingegen auf die Summe der BET Oberfläche a_{BET} des Aktivmaterials und der Leitadditive berechnet, resultiert für kompakte Partikel $1,8 \cdot 10^{-3} \mu\text{Fcm}^{-2}$ und für poröse Partikel $9 \cdot 10^{-4} \mu\text{Fcm}^{-2}$. Dies lässt den Schluss zu, dass der Wert der spezifischen Oberfläche zu groß ist und deshalb die C_{dl} um Größenordnungen zu klein wird. Wenn die Kapazität auf die geometrische Fläche der Elektrode bezogen wird, liegt die spezifische Doppelschichtkapazität nahe an dem theoretischen Wert von 10 Fcm^{-2} [132]. Diese quantitative Abschätzung, sowie der qualitative Trend der Verringerung des Durchmessers des Halbkreises bei Verdichtung, legt nahe, dass es sich bei diesem Halbkreis um eine Kontaktimpedanz zwischen dem Stromableiter und der Elektrodenschicht handelt.



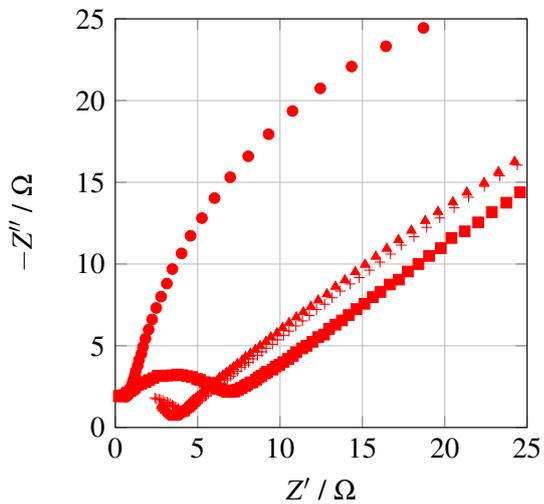
(a) Nyquist-Diagramm - kompakte Partikel



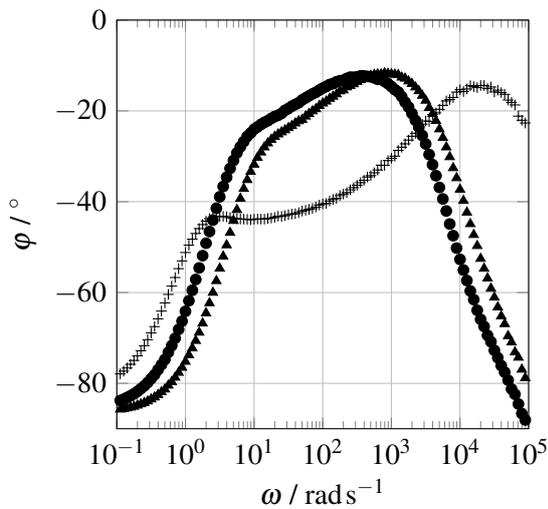
(b) Nyquist-Diagramm - poröse Partikel



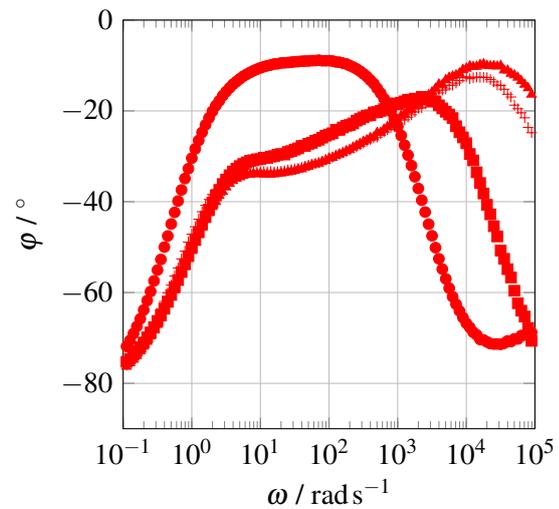
(c) Nyquist-Diagramm Ausschnitt aus (a)



(d) Nyquist-Diagramm Ausschnitt aus (b)



(e) Bode-Diagramm - kompakte Partikel



(f) Bode-Diagramm - poröse Partikel

Abbildung 11.2.: Nyquist und Bode Diagramme zur Kontaktimpedanz bei Elektroden mit kompakte und porösen NCM111 Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59]

In der Abbildung 11.3a) ist der Kontaktwiderstand R_{Kontakt} aus dem beschriebenen Halbkreis mit der geometrischen Elektrodenfläche multipliziert und als Funktion der Porosität ε aufgetragen. Der R_{Kontakt} sinkt bei den Elektroden mit kompakten Partikeln von $20 \Omega \text{cm}^2$ auf $3 \Omega \text{cm}^2$ und bei den porösen von $60 \Omega \text{cm}^2$ auf $3 \Omega \text{cm}^2$ während der Verdichtung. Bei geringen Porositäten resultiert der R_{Kontakt} beider Partikelmorphologien in vergleichbaren Werten. Zur Einordnung des Kontaktwiderstands wurde der elektrische Widerstand der trockenen Elektroden zwischen zwei Kupferzylindern mittels eines Ohmmeters gemessen (Abbildung 11.3b)). Dieser Widerstand wird gewöhnlich auf das Probenvolumen bezogen [13, 56], aufgrund der unterschiedlichen Einheiten können die Beträge der Widerstände nicht direkt miteinander verglichen werden. Zu sehen ist allerdings, dass bei beiden unterschiedlichen Messmethoden der Widerstand mit sinkender Porosität abnimmt und der Widerstand bei den unkalandrierten Elektroden mit porösen Partikeln ist höher als bei den kompakten. Das Kalandrieren führt zur Zunahme von Kontaktpunkten zwischen den Partikeln in der Elektrode, als auch zwischen Elektrode und Stromableiter, was den Durchgangswiderstand [13] und den Kontaktwiderstand reduziert. Der Durchgangswiderstand ist die Summe aus Kontaktwiderstand und Volumenwiderstand der Elektrode. In dieser Messung kann das allerdings nicht separiert oder lokalisiert werden. Durch die Impedanzmessung ist dies möglich, da wie zuvor gezeigt wurde, der Kontaktwiderstand zwischen der Elektrode und dem Stromableiter lokalisiert werden kann. Die Reduktion beider Widerstände ist prozentual sehr ähnlich. Es kann angenommen werden, dass ein Teil des $R_{\text{Durchgang}}$ dem R_{Kontakt} entspricht. Wie groß der Anteil des R_{Kontakt} ist kann jedoch nicht bestimmt werden. Festzuhalten ist, dass beide Widerstände durch das Verdichten in ähnlicher Weise sinken, und zwar aufgrund der steigenden Perkolation der Partikel und Leitadditive.

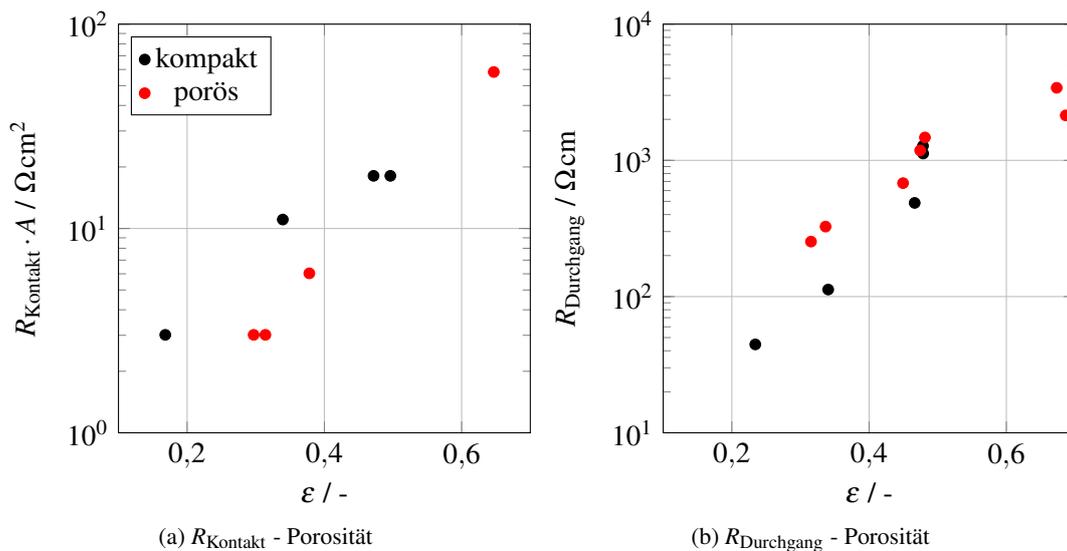


Abbildung 11.3.: Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden mit kompakten und porösen NCM111-Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].

11.2 Kontaktwiderstand von NVP-Elektroden

Der Kontaktwiderstand in Elektroden mit NVP Partikeln wird mit drei verschiedenen Formulierungen untersucht, die in Tabelle 3.4 zusammengestellt sind. Der gewichtsbezogene Binderanteil steigt, während der Leitrußanteil in gleichem Maße sinkt. Die dafür verwendeten NVP Partikel haben einen D_{50} Durchmesser von ca. $10\ \mu\text{m}$.

11.2.1 1. Formulierung

In dieser Messreihe liegt der Anteil des NVP bei 90 Gew.% und der Anteil von Leitruß und Binder jeweils bei 5 Gew.%. Um eine Einschätzung zu bekommen, wie sich der Halbkreis bei hohen Frequenzen in Abhängigkeit der Porosität verhält, sind die Nyquist-Diagramme in Abbildung 11.4 bei verschiedenen Porositäten dargestellt. Der Durchmesser des Halbkreises nimmt durch die Verdichtung deutlich ab. Im Bode Diagramm ist zusätzlich zu erkennen wie das Signal, welches dem Halbkreis zuzurechnen ist, bei sinkender Porosität zu hohen Frequenzen aus dem Messbereich wandert. Grundsätzlich ist das Verhalten vergleichbar mit dem von NCM111. Die Impedanzspektren wurden mit dem äquivalenten Schaltkreis Modell 3 (R-(R)(CPE)-TImqo) angepasst. Der Wert für den R_{Kontakt} entspricht dem Durchmesser des Halbkreises und dem Kontaktwiderstand zwischen Stromableiter und Elektrodenschicht.

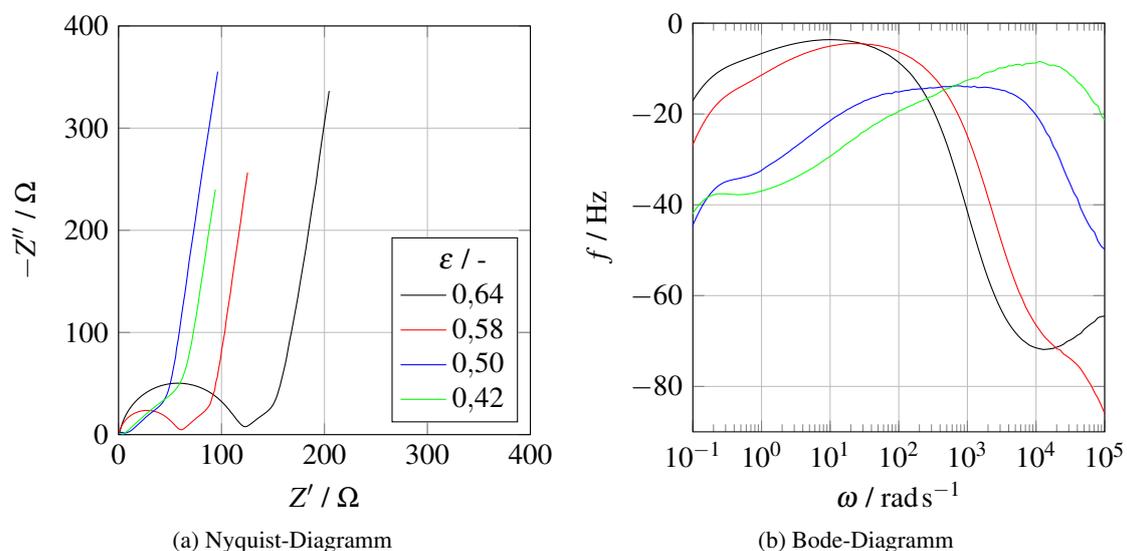


Abbildung 11.4.: Nyquist- und Bode-Diagramm zur Kontaktimpedanz bei Elektroden mit NVP-Partikeln (1. Formulierung) mit einem Durchmesser von ca. $10\ \mu\text{m}$.

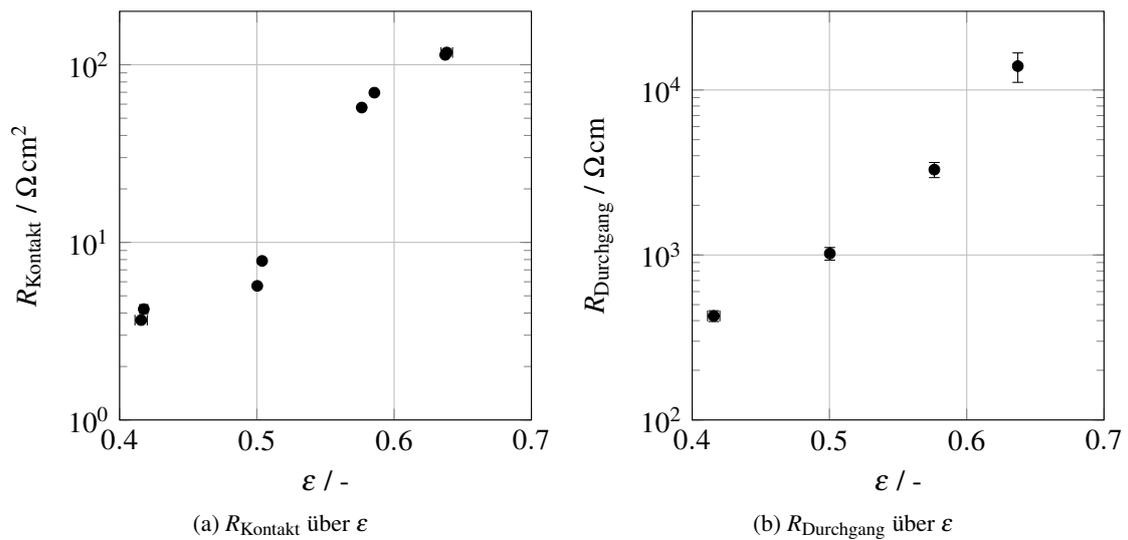


Abbildung 11.5.: Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden aus NVP-Partikeln (1. Formulierung) mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$.

11.2.2 2. Formulierung

In dieser Messreihe ist der Anteil des NVP bei 90 Gew.% und der Anteil des Leitrußes 2,5 Gew.% und des Binders 7,5 Gew.%. Die Impedanzspektren zeigen nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Porosität (hier nicht gezeigt). Die qualitative Analyse des R_{Kontakt} durch das Anpassen des Modells 3 an die Messdaten ist in Abbildung 11.6(a) gezeigt. Der R_{Kontakt} sinkt bei $\varepsilon \approx 0,6$ von ca. $20 \Omega \text{ cm}^2$ auf ca. $10 \Omega \text{ cm}^2$ bei $\varepsilon \approx 0,45$. Dieser Abfall des R_{Kontakt} ist somit deutlich geringer ausgeprägt, als in der vorigen Messreihe (Abbildung 11.5). Der Durchgangswiderstand ($R_{\text{Durchgang}}$) gemessen mit einem Ohmmeter in Abbildung 11.6(b) bleibt konstant bzw. nimmt leicht zu bei sinkender Porosität. Dies ist konträr zu den bisherigen Ergebnissen.

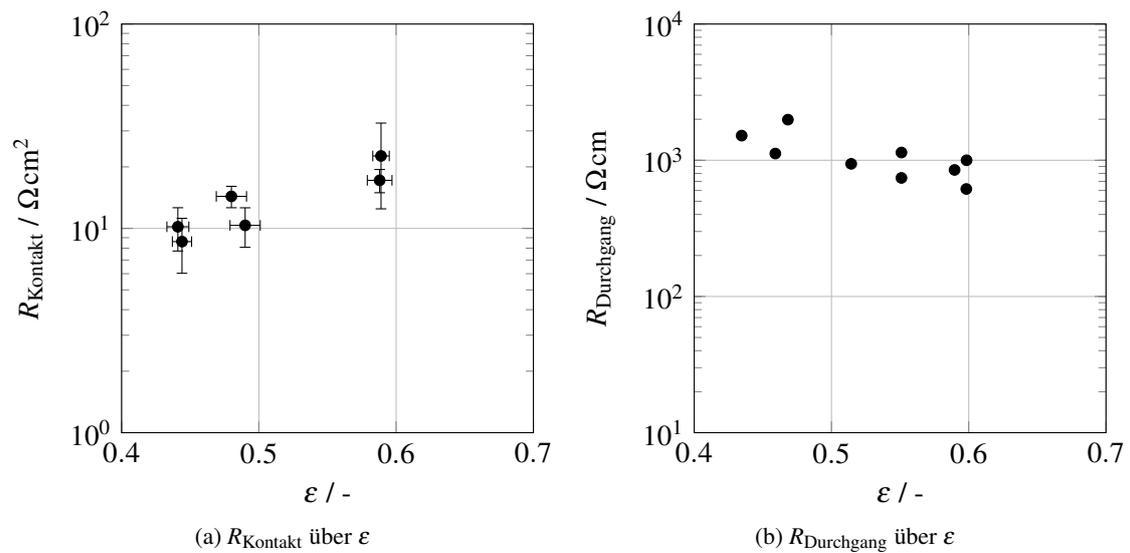


Abbildung 11.6.: Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden aus NVP-Partikeln (2. Formulierung) mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$.

11.2.3 3. Formulierung

In dieser Messreihe liegt der Anteil des NVP bei 90 Gew.% und der Anteil des Leitrußes bei 0 Gew.% und des Binders bei 10 Gew.%. Das Impedanzspektrum von Elektroden im unkalandrierten Zustand zeigt eine gänzlich andere Form, als bei den bisherigen Ergebnissen. Anstatt eines Halbkreises und den beiden Geraden der Porenimpedanz, sind hier zwei sehr große Halbkreise zu verzeichnen (Abbildung 11.7).

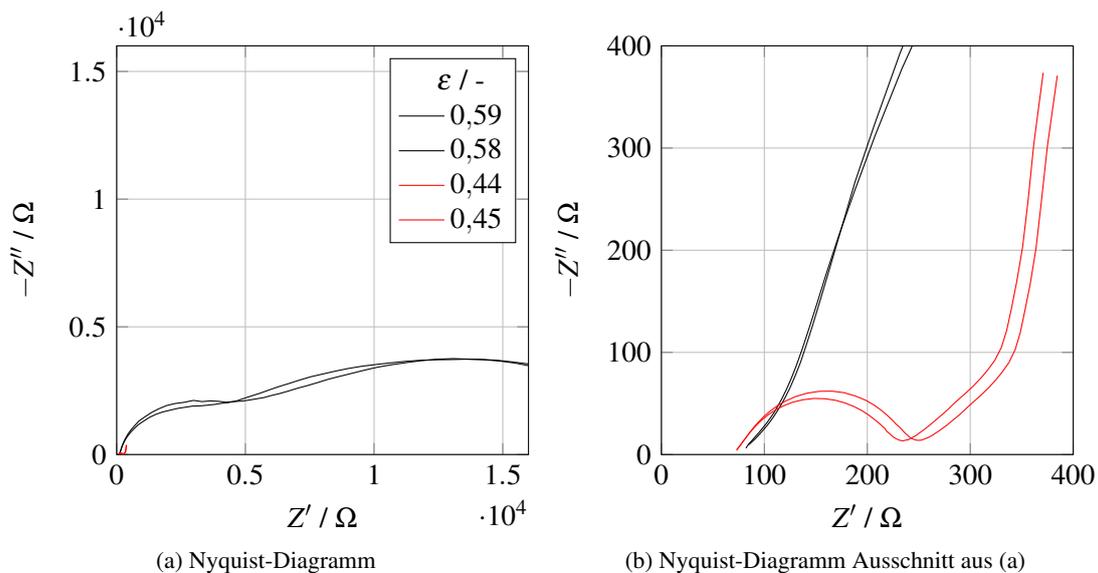


Abbildung 11.7.: Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden aus NVP-Partikeln (3. Formulierung) mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$.

Es kann an dieser Stelle nicht zugeordnet werden, welcher Halbkreis welchen physikalischen Ursprung besitzt. Bei einer Schicht ohne Leitruß, wie es hier der Fall ist, sind sehr hohe Impedanzen und Widerstände zu erwarten. Davon ausgehend, dass die vorhandenen elektrischen Widerstände sich vergrößern, ist einer der beiden Halbkreise die Kontaktimpedanz zwischen der Elektrode und dem Stromableiter. Der R_{ion} würde sich bei Erhöhung des elektrischen Widerstands nicht ändern. Wird der R_{el} allerdings viel größer als R_{ion} , kann sich die Form des Spektrums in Richtung des R_{el} ändern.[124] Es könnte sein, dass der zweite Halbkreis der Kontaktimpedanz zwischen den NVP Partikeln entspricht und der Durchmesser ein Maß für den R_{el} des PVDF Binders ist. Die Position der Halbkreise hängt von der Zeitkonstanten τ_{RC} des jeweiligen physikalischen Phänomens ab. Wird davon ausgegangen, dass die beiden beschriebenen Phänomene hauptsächlich das Impedanzspektrum beeinflussen, kann über die Gleichung 2.38 die jeweilige Position abgeschätzt werden. Bei der Kontaktimpedanz zwischen Elektrode und Stromableiter liegt eine im Vergleich zur Kontaktimpedanz zwischen den NVP Partikeln deutlich kleinere Fläche, das in einer geringeren Doppelschichtkapazität C_{dl} äußert. Der spezifische elektrische Widerstand sollte in der gesamten Elektrode vergleichbar sein. Aufgrund der höheren Kontaktfläche in der Elektrode fällt der gesamte elektrische Widerstand in diesem Bereich größer aus. Somit sollte R und C in der Elektrode größer sein, als im Kontakt zwischen Elektrode und Stromableiter. Nach der Gleichung 2.38 führt das zu größerem τ_{RC} bzw. geringerer f_{RC} . Das führt dazu, dass die Kontaktimpedanz zwischen den NVP Partikeln bei kleineren Frequenzen zu erwarten ist, als die Kontaktimpedanz zwischen Elektrode und Stromableiter. Der erste (vom Ursprung aus gesehene) Halbkreis ist somit die Kontaktimpedanz zwischen Elektrode und Stromableiter (hohe Frequenz) und der zweite Halbkreis die Kontaktimpedanz zwischen den NVP Partikeln (niedrige Frequenz). Für die Impedanzspektren der unkalandrierten Elektroden wurde das äquivalente Schaltbild 4. Modell verwendet und der R_{Kontakt} in Abbildung 11.8 entspricht dem Durchmesser des ersten Halbkreises.

Eine Verdichtung der Elektrode durch Kalandrieren führt auch bei den hier untersuchten Elektroden ohne Leitruß zu einer Ausbildung zweier Geraden, die durch das TLM beschrieben werden können und i.A. der Porenstruktur zugeordnet werden. Dieses Spektrum entspricht der Erwartung und zur quantitativen Analyse wurde das äquivalente Schaltbild 3. Modell verwendet. Der R_{Kontakt} ist mit dem $R_{\text{Durchgang}}$ in Abbildung 11.8 aufgetragen. Beide Widerstände sinken durch die Verdichtung der Elektroden ab. Der R_{Kontakt} dieser Formulierung ist im Vergleich zur 1. und 2. Formulierung um eine und der $R_{\text{Durchgang}}$ um zwei Größenordnung höher.

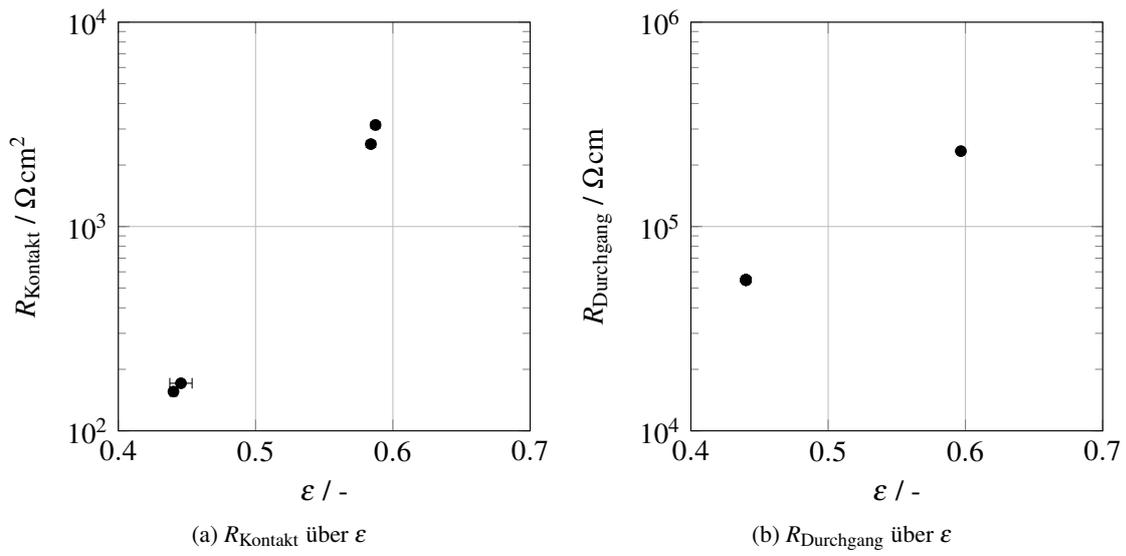


Abbildung 11.8.: Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden NVP-Partikeln (3. Formulierung) mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$.

12 Anwendungsbeispiel an NVP-Kathoden für SIB

Für diese dieser Messreihe wurden Kathoden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP) als Aktivmaterial in großem Maßstab hergestellt. Die an dieser Stelle verwendete Formulierung ist NVP:Leitruß:Binder 90:5:5. Beschichtet wurde diese Schicht mit einer Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage (KTF- S, Mathis AG).

12.1 Synchrotron Messung und statistische Analyse

Die 3D Struktur dieser Schichten wurde mittels Synchrotron-Tomographie an der Röntgenquelle BESSY II in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin¹ gemessen und mithilfe statistischer Analyse in Kooperation mit der Universität Ulm² rekonstruiert, um charakteristische Elektrodenparameter zu erhalten. Experimentelle Größen wie die intergranulare Porosität und der Aktivmaterialanteil dienen als Parametrisierungsgrundlage für die statistische Analyse. Im Folgenden wird das Vorgehen zur Gewinnung der experimentellen Daten aus der Porengrößenverteilung für die Parametrisierung beschrieben. Die Stromableiter bereinigten Porengrößenverteilungen werden als Eingangsdaten verwendet. Wie in Abbildung 8.8 zu sehen, bleibt die Lage und Intensität der intragranularen Porosität während des Verdichtens konstant. Somit kann angenommen werden, dass die Porosität in den NVP-Partikeln unverändert bleibt. Bezogen auf die gesamte Elektrode hat das NVP eine intragranulare Porosität von 0,122³. Zur Berechnung dieses Werts kann die Summe der relativen Porosität in dem Porengrößenfenster der intragranularen Poren, verwendet werden. In diesem Fall erstreckt sich dieses Fenster von dem geringsten gemessenen Porendurchmesser bis 29,75 nm. Als nächstes muss der theoretische Volumenanteil $V_{NVP,th}$ des NVP Materials an dem gesamten Volumen der Festphase in der Elektrode mit

$$V_{NVP,th} = \frac{x_{NVP}/\rho_{NVP}}{\left(\frac{x_{NVP}}{\rho_{NVP}} + \frac{x_{CBD}}{\rho_{CBD}}\right)}, \quad (12.1)$$

berechnet werden. Dazu wird der Masseanteil x und die Dichte ρ von NVP und CBD verwendet. Die entsprechenden Werte zur Berechnung sind in Kapitel 4.2 zu finden.

¹Helmholtz Zentrum Berlin - Institut Angewandte Materialforschung; André Hilger, Markus Osenberg und Ingo Manke.

²Universität Ulm- Institut für Stochastik; Matthias Neumann.

³Die intragranulare Porosität ausschließlich auf die NVP Partikel bezogen, liegt bei 0,3317.

Der Volumenanteil des NVP ist $V_{NVP} = 0,84963$ in der Festphase und gilt für alle Kalandrierstufen. Um den Volumenanteil von NVP Partikel in der Elektrode zu bestimmen, muss berücksichtigt werden, dass die NVP Partikel eine innere Porosität von 0,122 besitzen. Demnach gilt

$$V_{NVP, Elektrode} = (1 - \epsilon_{ges}) \cdot V_{NVP, th} + \epsilon_{NVP-Partikel}, \quad (12.2)$$

mit der gesamten Porosität ϵ_{ges} und der intragranularen Porosität der NVP Partikel $\epsilon_{NVP-Partikel}$. Die wichtigsten Daten sind in der Tabelle 12.1 zusammengestellt.

Tabelle 12.1.: Porosität und Volumenanteile zur Parametrisierung der statistischen Analyse von Elektroden mit NVP zur Kalandrierstudie.

Kalandrierstufe	ϵ_{ges}	$V_{NVP, th}$ vol. %	$V_{NVP, Elektrode}$ vol. %
-	-	-	-
0	0,63	0,84963	0,43636
1	0,584	0,84963	0,47544
2	0,503	0,84963	0,54426
3	0,399	0,84963	0,63263

Die Elektroden unterschiedlicher Porositäten wurden mittels Synchrotrontomographie gemessen. Diese Daten wurden mittels statistischer Methoden weiter verarbeitet, um aus den Tomographiedaten die Aktivmaterial-, CBD- und die Porenphase zu separieren. In Abbildung 12.1 ist jeweils ein Tomographie-Ausschnitt (linke Spalte) der Elektroden mit der zugehörigen Separation von NVP-Aktivmaterialpartikel, CBD und Porenphase (mittlere Spalte). In der rechten Spalte ist die Aktivmaterialpartikel Separation mithilfe des Watershed Algorithmus zu sehen. Die unkalandrierte Elektrode mit der Porosität von 0,633 zeigt viele deutlich voneinander getrennte und sphärische NVP Partikel. Bei den kalandrierten Elektroden nehmen der Abstand zwischen den Partikeln und die Sphärizität ab. Dadurch kann es bei der Partikel-Segmentierung zu scheinbarer Verschmelzung von Partikeln kommen, was insbesondere bei sehr hoher Verdichtung auftritt.[173]

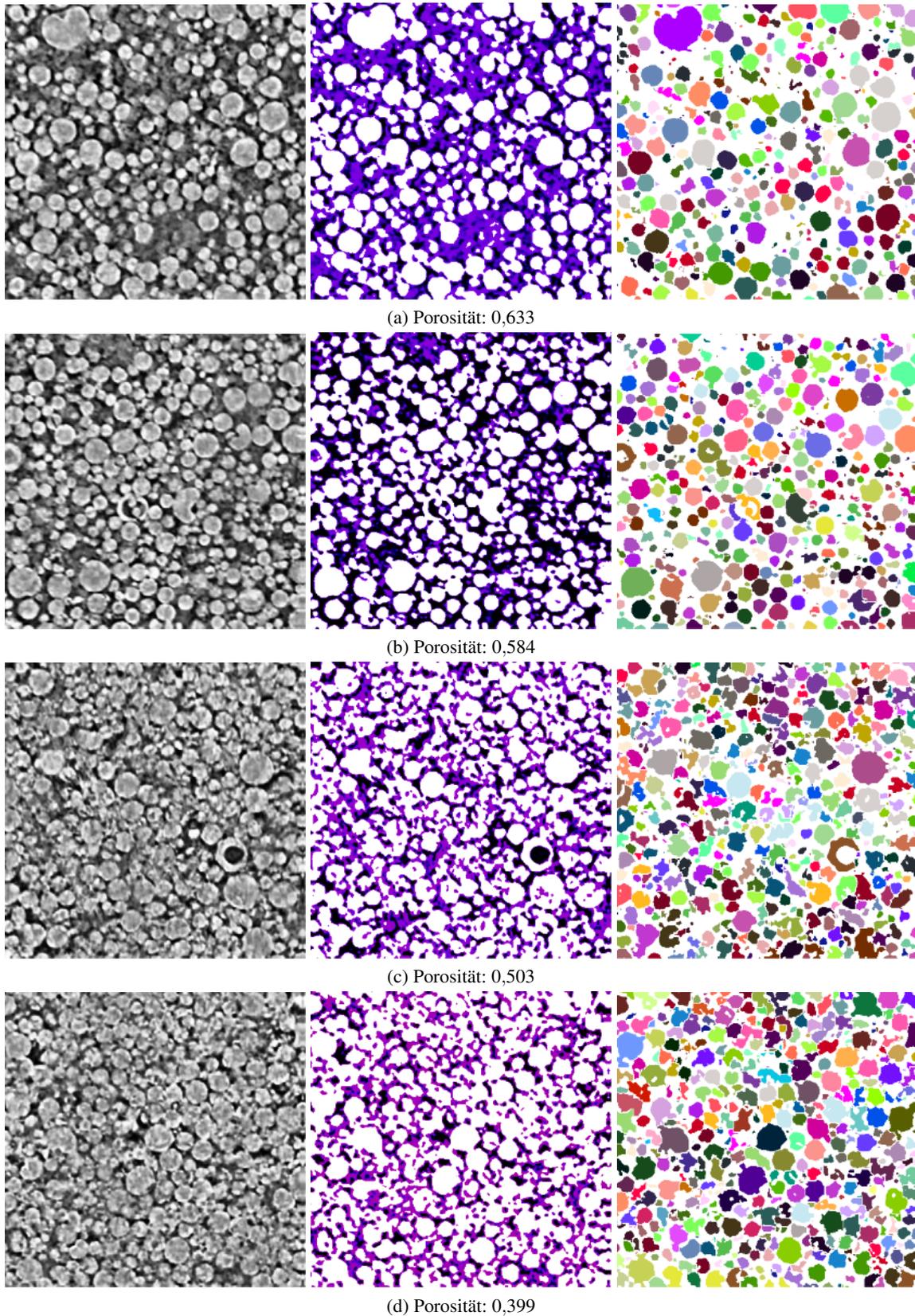


Abbildung 12.1.: Segmentierung röntgentomographischer Aufnahmen durch statistische Analyse der NVP-Elektroden unterschiedlicher Porosität. Linke Spalte: Tomographieausschnitt; mittlere Spalte: Porenphase und rechte Spalte: Separation mithilfe des Watershed Algorithmus.[173]

12.2 Tortuosität Diskussion

In der Abbildung 12.3 sind die elektrische Tortuosität τ_{el} , basierend auf den Impedanzmessungen (siehe Kapitel 9.2), sowie die geometrische Tortuosität τ_{geo} , basierend auf den Tomographieaufnahmen der Elektroden und der Segmentierung, dargestellt. Die Position der CBD wurde während der Segmentierung ebenfalls lokalisiert (Abbildung 12.2). Somit konnten drei Phasen identifiziert werden:

- die NVP-Partikel,
- die CBD und
- die Porenphase.

Die Auflösung der Topographie reicht nicht aus, um die intragranulare Porenstruktur der NVP-Partikel zu detektieren, weshalb sie als kompakte Partikel angesehen werden. Die CBD besitzt im Allgemeinen eine innere Porosität und ist somit von Elektrolyt getränkt. Das ermöglicht zwar die Diffusion von Ionen durch die CBD, jedoch mit verringerter Leitfähigkeit (siehe Kapitel 9.3). In der Porenphase können Ionen ungehindert diffundieren.

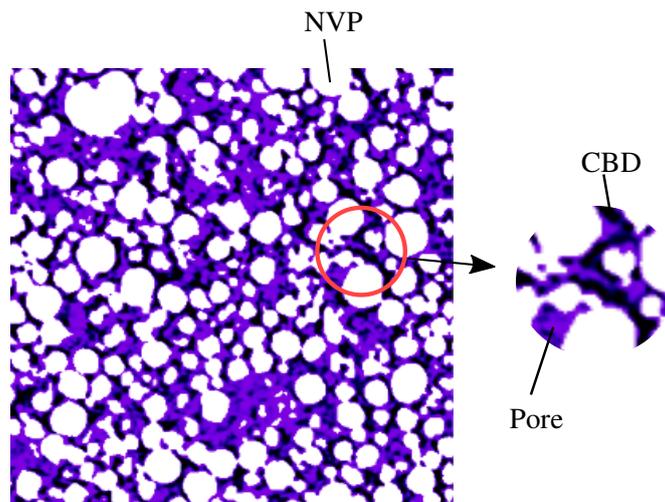


Abbildung 12.2.: Segmentierung röntgentomographischer Aufnahmen durch statistische Analyse der NVP-Elektroden. CBD Segmentierung.

Für die geometrische Tortuosität τ_{geo} spielt ausschließlich die Länge der Pfade eine Rolle und nicht deren Leitfähigkeit. Da die CBD in den intergranularen Poren zu finden ist und die Pfadlänge durch die CBD-Phase nicht bekannt ist, kann die Pfadlänge dennoch mit folgender Methode gemessen werden: Es werden verschiedene Szenarien angenommen, in denen es erlaubt ist, dass der Pfad zu einem bestimmten Anteil aus CBD besteht. Wenn zum Beispiel angenommen wird, dass entlang des Pfads maximal 0 % aus CBD bestehen darf, sind nur Pfade ohne CBD erlaubt. In der Abbildung 12.3 ist die geometrische Tortuosität τ_{geo} mit diesen verschiedenen Szenarien dargestellt. Je weniger maximaler Anteil an CBD

entlang des Pfads erlaubt ist, desto höher steigt τ_{geo} . Bei einer Porosität von ca. 0,4 ist die geometrische Tortuosität um 50 % gegenüber der nicht verdichteten Schicht angestiegen.

Die geometrische Tortuosität τ_{geo} und die elektrische Tortuosität τ_{el} direkt zu vergleichen, ist nicht sinnvoll. Die geometrische Tortuosität beschreibt den Zustand der intergranularen Poren. Es ist zu beobachten, dass τ_{geo} bei zunehmender Verdichtung stark ansteigt, da mehr CBD entlang der Pfade vorliegt. Dieses Phänomen spielt auch bei der elektrischen Tortuosität eine Rolle. Zusätzlich kann bei zunehmender Verdichtung der Zugang zu den NVP-Partikeln durch das CBD blockiert werden. Da ein großer Teil der aktiven Oberfläche der Elektrode in den NVP-Partikeln liegt, hat dies einen starken Einfluss auf τ_{el} .

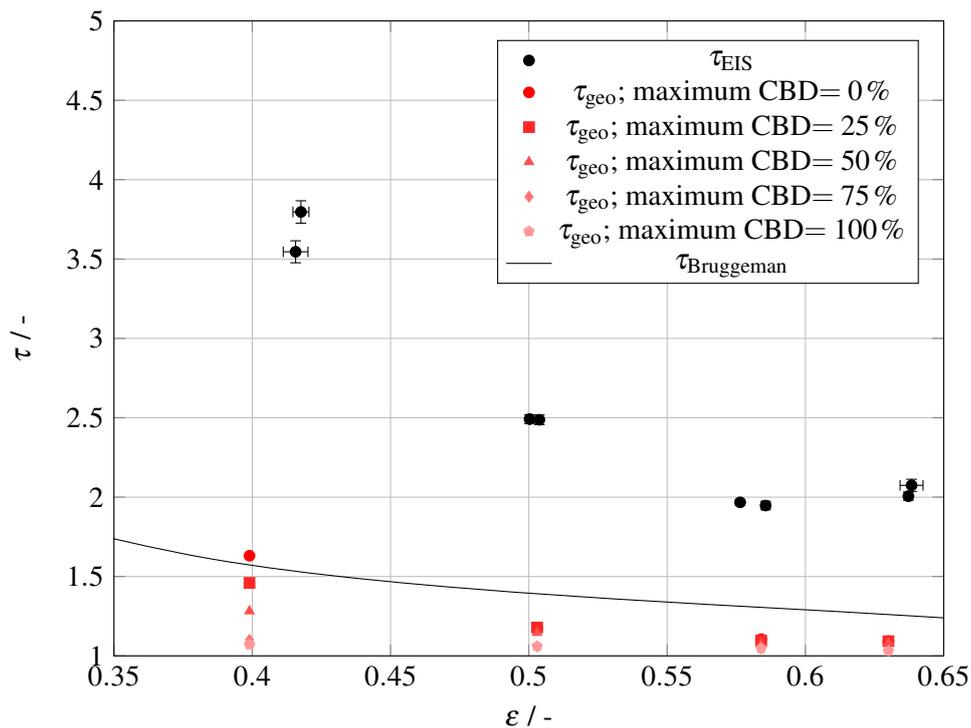


Abbildung 12.3.: Tortuosität als Funktion der Porosität dargestellt. τ_{EIS} basiert auf EIS Messungen und τ_{geo} auf den Synchrotron Tomographie Messungen und deren Rekonstruktion.[173]

12.3 Elektrochemische Messungen

Pro Porositätsvariation der Elektroden wurden sechs Zellen gebaut. Der subjektive Eindruck bei der Handhabung der Elektroden zeigt eine geringe Haftfestigkeit von Elektrode zu Stromableiter, so dass es häufig zu Ablösungen der Schicht kam. Auch die REM-Aufnahmen zeigten eine Delamination der Schicht bei einer Porosität von 0,399, siehe Abbildung 8.7. Eine hohe Anzahl von Zellen pro Variation war deshalb nötig, da einige Zellen wahrscheinlich aufgrund der Delamination ausfielen.

In Abbildung 12.4 ist die spezifische Entladekapazität der Elektrode als Funktion der C-Rate aufgetragen. Bei sehr geringer Stromrate haben die untersuchten Schichten eine vergleichbare spezifische Entladekapazität zwischen 100 und 110 mAh g⁻¹. Ab einer Rate von 1C nimmt die Ratenverfügbarkeit bei Porositäten von 0,63 stark ab und besitzt bei 3C eine spezifische Entladekapazität von unter 20 mAh g⁻¹. Die Ratenverfügbarkeit bei den kalandrierten Elektroden mit geringerer Porosität sind auch bei höherer C-Rate vergleichbar. Bei einer Stromrate von 3C liegen die spezifischen Entladekapazitäten im Bereich von 80 und 100 mAh g⁻¹. Abbildung 12.5(a) zeigt die Spannungsprofile bei einer C-Rate von 0,05C. Das Spannungsprofil besteht aus einem steilen Spannungsanstieg von 2,5 V bis zu dem Plateau bei ca 3,4 V. Nachdem die Zweiphasenreaktion $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ abgeschlossen ist, steigt die Spannung bis zur Abschaltspannung von 3,9 V erneut steil an. Beim Entladezyklus ist eine Stufe nahe dem Ende der Zweiphasenreaktion zu sehen, die allerdings nicht von dem NVP Material selbst herührt sondern von der Na-Metallanode.[44] Mit zunehmender C-Rate nehmen auch die Überpotentiale innerhalb der Zelle zu, was dazu führt, dass das Spannungsplateau der Zweiphasenreaktion beim Laden zu höheren und beim Entladen zu niedrigeren Spannungen verschoben wird. Das Spannungsprofil ist in Abbildung 12.5 für eine C-Rate von 2C gezeigt. Die in Abbildung 12.4 mit Punkten markierten Zellen wurden ausgewählt für die Spannungsprofile. Die Zelle mit der höchsten Porosität bei 0,63, was der nicht verdichteten Elektrode entspricht, zeigt auch die höchste Überspannung, die zu einer geringeren spezifischen Kapazität führt. Bei der Elektrode mit der Porosität von 0,584 ist ebenfalls eine ausgeprägte Überspannung zu sehen. Die Elektroden mit den beiden niedrigsten Porositäten zeigen das geringste Überpotential und die höchste spezifische Kapazität. In Abbildung 12.4 ist zu erkennen, dass bei den Zellen mit kalandrierten Elektroden (Porosität: 0,584, 0,503 und 0,399) die Entladekapazitäten sich überschneiden und kein Trend erkennbar ist.

Die Untersuchung der Kontaktimpedanz zwischen Elektrode und Stromableiter in Abbildung 11.4 und 11.5 zeigt, dass eine erhebliche Reduzierung des Kontaktwiderstands durch Kalandrieren erfolgt. Das könnte dazu führen, dass bei den kalandrierten Schichten eine geringere Überspannung auftritt.

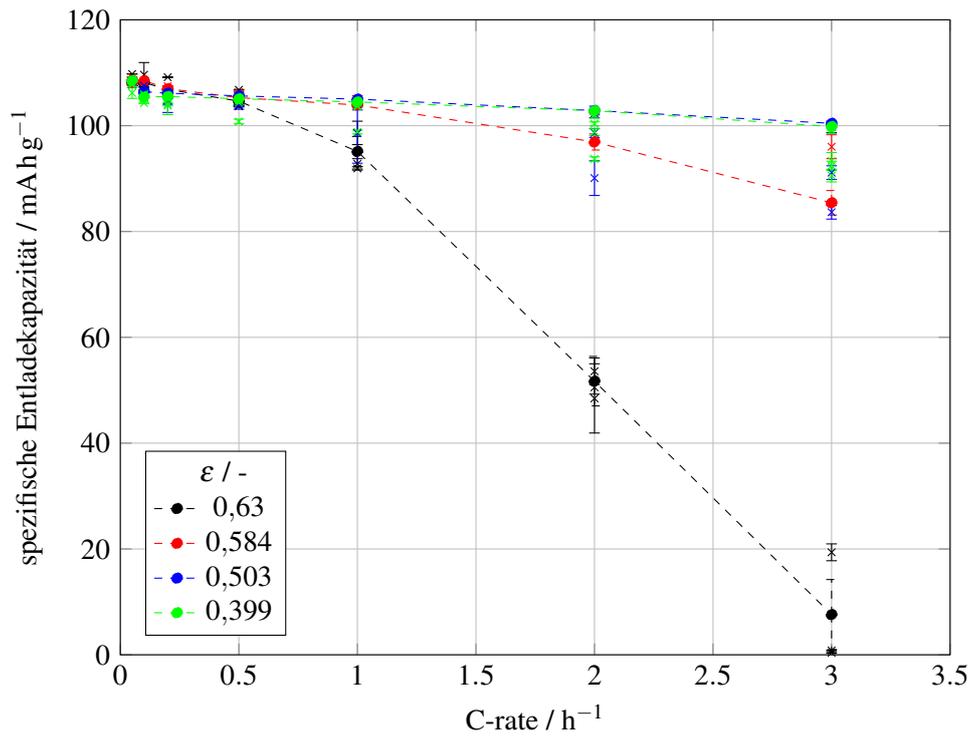
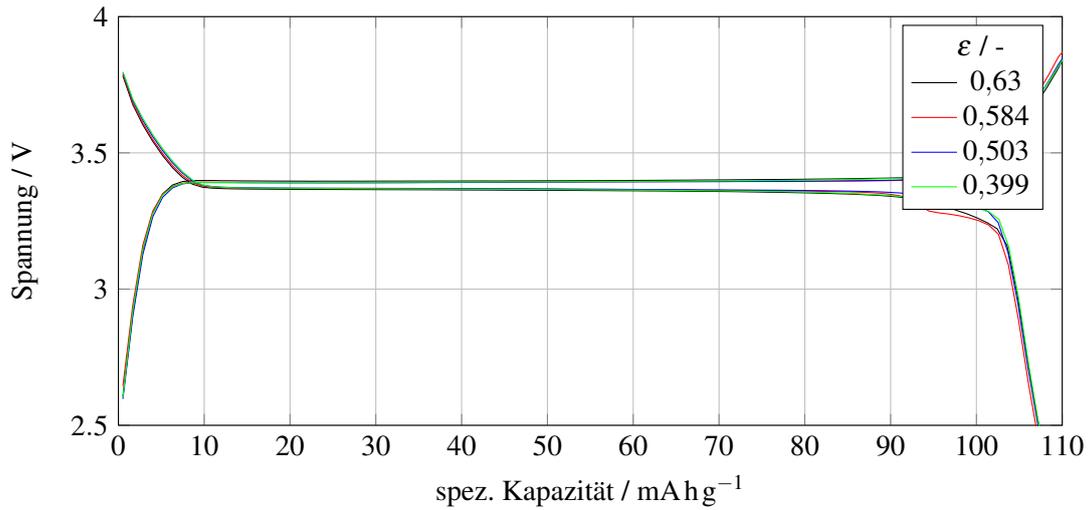
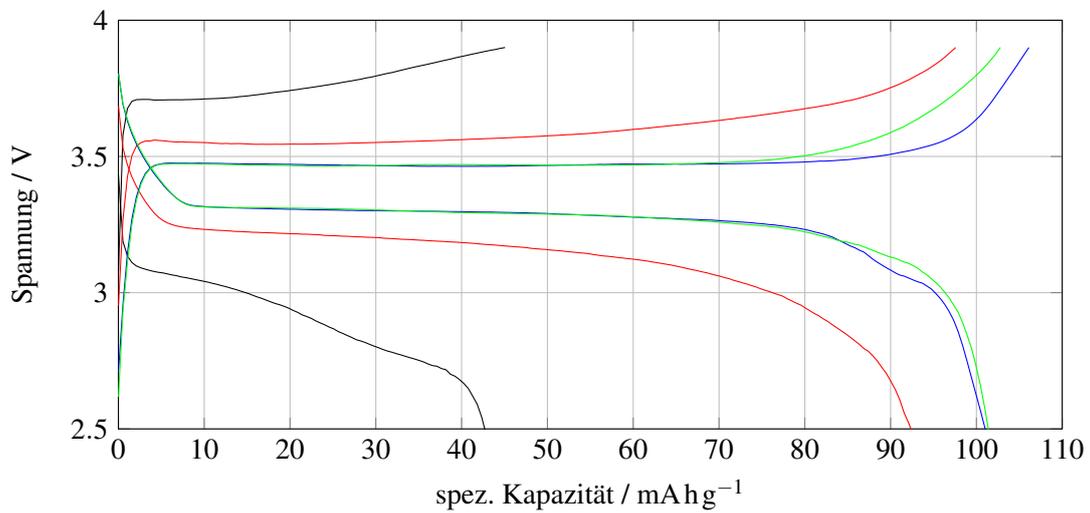


Abbildung 12.4.: Spezifische Entladekapazität als Funktion der C-Rate an Elektroden mit NVP-Partikeln bei unterschiedlichen Porositäten.



(a) 0,05C



(b) 2C

Abbildung 12.5.: Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität von Elektroden mit NVP-Partikeln bei unterschiedlichen Porositäten. Gezeigt sind die Spannungsprofile bei den C-Raten 0,05 und 2.

13 Zusammenfassung

13.1 Mono- und Bimodale Porengrößenverteilung

Um das Transportverhalten in monomodalen Porenstrukturen zu verstehen wurde die Porengrößenverteilung auf zwei Arten beeinflusst. Die identifizierten Strukturparameter, die maßgeblichen Einfluss auf die Impedanzspektren haben, sind

1. Partikelgrößenvariation: Radius der Pore r_{Pore} und Anzahl der Poren n_{Poren} und
2. Porositätsvariation: Radius der Pore r_{Pore} und Porenlänge L .

Die Berechnung der Porenanzahl zeigt, dass bei kleineren Partikeln die Porenanzahl stark zunimmt und damit die Impedanz im Porenfeld stärker reduziert als bei größeren Partikeln. Wird der Porenradius hingegen durch Verdichten der Elektrode verkleinert, ändert sich die Porenanzahl bei moderater Verdichtung nicht und bei stärkerer Verdichtung gering. Deshalb ist die Porenanzahl, wenn die Verdichtung betrachtet wird, kein kritischer Parameter.

Bei der Untersuchung der bimodalen Porengrößenverteilung zeigen Elektroden mit porösen Partikeln eine geringere minimale Porosität im Vergleich zu Elektroden mit kompakten Partikeln. Das ist darauf zurückzuführen, dass die porösen Partikel selbst nur wenig verformt werden und ihre innere Porosität behalten. Elektroden mit porösen Partikeln zeigten eine höhere Tortuosität als Elektroden mit kompakten Partikeln. Insbesondere die starke Zunahme der Tortuosität bei Elektroden mit porösen Partikeln kann auf das Verdichtungsverhalten zurückgeführt werden. Während der Verdichtung von Elektroden mit porösen Partikeln wird die intergranulare Porosität sehr schnell reduziert. Zwischen den porösen Partikeln verbleibt eine stark verdichtete, kaum poröse und mit kleinen Porendurchmessern ausgestattete CBD. Ionen, welche diese CBD passieren, erfahren einen hohen Widerstand. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Ionen vor allem durch die porösen Partikel diffundieren, was in einer verlängerten Diffusionslänge resultiert. Aufgrund dieser Erkenntnisse sollte bei Elektroden mit porösen Partikeln genau darauf geachtet werden, dass dieser steile Anstieg der Tortuosität vermieden wird, auch wenn das bedeutet die Elektroden auf eine höhere Porosität einzustellen. Es können allerdings auch geringe Schichtdicken mit niedriger Porosität verwendet werden. Erst ab einer bestimmten Elektrodendicke wird die Porendiffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Prozess. Abschließend zeigen die porösen Partikel einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Elektroden bereits bei Porositäten von 0,3 und niedriger.

Dennoch ist die C-Raten Verfügbarkeit bei den bisher untersuchten Schichten mit porösen Partikeln höher als bei kompakten Partikeln.[13, 56]

13.2 Schlussfolgerungen des erweiterten TLM

Durch das weiterentwickelte TLM konnte die intragranulare Porosität der porösen Partikel mit berücksichtigt werden und die Variationen der Parameter zeigte die Auswirkungen auf das Impedanzspektrum. Es konnte gezeigt werden, dass bei den NVP-Partikeln die innere Oberfläche der Partikel bei der Ausbildung einer Doppelschicht maßgebend ist, gegenüber der Oberfläche der Sekundärpartikel. In diesem Bereich bildet sich das Impedanzspektrum im mittleren Frequenzbereich anders aus. Im Nyquist-Diagramm ist eine zusätzliche Gerade zu sehen, mit einem Phasenwinkel von $-22,5^\circ$. Mit sinkender Frequenz nimmt der Phasenwinkel den Wert -45° an, zumindest, wenn die Zeitkonstanten der intra- und intergranularen Prozesse weit genug auseinander liegen. Eine analytische Lösungen der Impedanz bei sehr kleinen Frequenzen wurden erarbeitet für den Fall, dass die intragranulare Oberfläche viel größer ist als die intragranulare. In Gleichung 10.19 zeigt die Länge des Realteils, dieser zeigt Abhängigkeiten der intragranularen und intergranularen Anteile

$$Z \approx \left(\frac{\overbrace{R_{\text{ion,ma}} L_{\text{ma}}}^{\text{Makropore}}}{3} + \frac{\overbrace{R_{\text{ion,mi}} L_{\text{mi}}}^{\text{Mikropore}}}{6\pi r_{\text{Pore,ma}} L_{\text{ma}} n_{\text{mi}} + \frac{1}{4\pi^2 r_{\text{Pore,mi}} \omega i C_{\text{dl}} n_{\text{mi}} L_{\text{ma}} r_{\text{Pore,ma}}}} \right) \frac{1}{n_{\text{ma}}}. \quad (10.19)$$

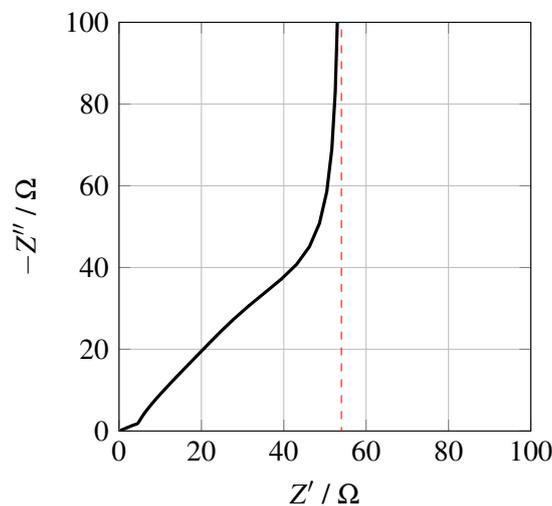


Abbildung 13.1.: Nyquist-Diagramm eines erweiterten TLM mit eingezeichnetem Realteil bei kleinen Frequenzen (rot gestrichelt).

13.3 Kontaktwiderstand

Das Verhalten der Kontaktimpedanz zwischen der Elektrodenschicht und dem Stromableiter wurde an den Materialien NCM111 und NVP untersucht¹. Die Elektroden mit NCM111 zeigen unabhängig von der Partikelmorphologie eine Senkung des Kontaktwiderstands bei der Verdichtung der Schicht. Elektroden mit NVP und der 1. Formulierung² zeigen die gleiche Abhängigkeit von Widerstand und Verdichtung. Die unkalandrierte Schicht mit der 2. Formulierung³ zeigt um eine Größenordnung geringeren R_{Kontakt} im Vergleich zur 1. Formulierung. Eine Senkung des R_{Kontakt} durch Reduzierung der Porosität ist in diesem Fall sehr schwach ausgeprägt. Bei der 3. Formulierung⁴ ohne Leitruß ist eine große Senkung durch das Kalandrieren zu detektieren, jedoch liegen die Werte eine Größenordnung höher. Eine Reduzierung des R_{Kontakt} durch Verdichtung ist bei allen Elektroden zu verzeichnen. Der $R_{\text{Durchgang}}$ gemessen mit einem Ohmmeter an der trockenen Elektrode zeigt bei allen untersuchten Elektroden den gleichen Trend.

¹HC auf Kupfer zeigt keine auswertbare Kontaktimpedanz.

²NVP mit 90 Gew.%, der Anteil von Leitruß bei 5 Gew.% und Binder bei 5 Gew.%.

³NVP mit 90 Gew.%, der Anteil von Leitruß bei 2,5 Gew.% und Binder bei 7,5 Gew.%.

⁴NVP mit 90 Gew.%, der Anteil von Leitruß bei 0 Gew.% und Binder bei 10 Gew.%.

Teil IV.

Fazit und Ausblick

14 Fazit und Ausblick

Die Schnellladefähigkeit von Batterien wird unter anderem durch die ionischen Widerstände in der Porenstruktur der Elektrode beeinflusst. In dieser Arbeit wurde mittels Impedanzspektroskopie das ionische Transportverhalten untersucht. Zudem wurden Impedanzspektren mit dem Transmission-Line Model simuliert, dessen Parameter auf den Schicht- und Poreneigenschaften der Elektroden basierten. Die komplizierte Porenstruktur einer Elektrode wurde vereinfacht durch die Darstellung einer geraden zylindrischen Pore, die vom Stromableiter zum Separator reicht und aus der Parallelschaltung solcher Poren dargestellt. Die entscheidenden Poren- und Geometrieparameter auf den ionischen Widerstand in der Porenstruktur sind: Porenradius, Porenlänge und Porenanzahl.

Eine Hierarchieebene in der Porenstruktur kann erzeugt werden, indem die Aktivmaterialpartikel selbst eine offen zugängliche Porosität besitzen. Dann überlagern die intergranularen mit der intragranularen Poreneffekten. Bei geringeren Radiusunterschieden der intergranularen mit der intragranularen Poren ist die Porenstruktur der gesamten Elektrode eher als einer feiner verzweigte zu Beschreiben. Damit ist gemeint, dass die intragranularen Poren zu einer feineren Verzweigung führen als wenn es ausschließlich intergranulare Poren gäbe. Wenn signifikante Unterschiede der Porenradien von intergranularen und intragranularen Poren vorliegen, können zwei gekoppelte Porenbereiche entstehen. Indem die Porenstruktur durch *Transmission Lines* abstrahiert wird, kann den intergranularen Poren ein TLM und den intragranularen Poren ein zweites TLM zugeordnet werden. Das zweite TLM der intragranularen Poren wird in die erste eingefügt, wodurch ein überlagerter Zustand der beiden Porenfraktionen entsteht. Mit diesem Vorgehen können die Auswirkungen der geometrischen Porenparameter auf das Impedanzspektrum und das Transportverhalten untersucht werden.

Es wurde festgestellt, dass die Verdichtung für bimodale Elektroden kritischer sein kann. Eine mögliche Lösung könnte darin bestehen, die Formulierung anzupassen, indem beispielsweise weniger CBD oder kein Leitgraphit verwendet wird. Darüber hinaus wurden höher beladene Elektroden als kritischer identifiziert, da der ionische Widerstand dann bestimmend wird und dieser bei bimodalen Elektroden höher ist.

An einem Anwendungsbeispiel an Kathoden mit porösen NVP-Partikeln für SIB konnte gezeigt werden, dass selbst eine hohe Verdichtung und niedrige Porosität nicht zu einer Verschlechterung der C-Raten Verfügbarkeit führte. Die Messung der Impedanzspektren wies jedoch einen erhöhten ionischen Widerstand auf. Hier zeigte sich, dass die Elektrodendicke zu gering war, damit der ionische Widerstand in der Porenstruktur eine relevante Rolle spielt. Die nicht kalandrierten Schichten zeigten eine schlechtere

C-Raten Verfügbarkeit als die kalandrierten Schichten. Die Impedanzmessungen zeigten einen hohen Kontaktwiderstand bei nicht kalandrierten Schichten, was als Begründung für die niedrige C-Raten Verfügbarkeit herangezogen wurde.

Weitere Anwendungsbeispiele an Elektroden mit NCM111, NCM622 und HC konnten die hohe Relevanz dieser Methode zeigen, da sie es ermöglicht, mit einem einfachen Zelldesign und Impedanzmessungen Aussagen über das ionische Transportverhalten innerhalb der Elektrode zu treffen. In diesen Untersuchungen wurde der Einfluss von Trocknungsraten bei der Elektrodenbeschichtung untersucht. Gängige Annahme ist, dass es hierbei zu einer Bindermigration an die Oberfläche der Elektrode kommt. Die Impedanzspektroskopie konnte nachweisen, dass Elektroden mit höherer Trocknungsrate zu einem zunehmenden ionischen Widerstand führen.[59, 58, 146]

Neben den beschriebenen gewonnenen Erkenntnissen und Anwendungen dieser Methode, gibt es einige weitergehende Fragen, die in zukünftigen Arbeiten behandelt werden könnten. Die parallele Porenanzahl wurde in dieser Arbeit als ein entscheidender Parameter identifiziert. Weitere Messungen dieser Porenanzahl, möglicherweise mittels Tomographie von Elektroden, könnten diesen Parameter genauer bestimmen, als es in dieser Arbeit über die Hg-Porosimetrie möglich war. Selbiges könnte mittels FIB und REM an porösen Partikeln durchgeführt werden. Die intragranulare Porenanzahl, die von den intergranularen Poren ausgehen, könnte somit bestimmt werden. Zusätzlich könnten Simulationen von Elektrodenstrukturen, insbesondere mit porösen Partikeln, dazu dienen, ein besseres Verständnis über Stromdichten und Konzentrationen von Ionen in der Porenstruktur zu erhalten.

Weitere praktische Untersuchungen könnten zeigen, ab welcher Schichtdicke und Porosität der ionische Widerstand zur bestimmenden Größe wird. Diese Informationen könnten dazu beitragen, die Leistung von Elektroden zu verbessern und die Effizienz von Batterien zu steigern.

Teil V.

Anhang

Technischer Anhang

A Synthese von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP)

Das $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ als Kathodenmaterial für SIB wurde institutsintern synthetisiert. Die Synthese der NVP-Komposite erfolgte durch Sprühtrocknung mit anschließendem Kalzinierungsprozess. Dazu wurden Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 , Natriumcarbonat Na_2CO_3 und Ammoniumdihydrogenphosphat $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in deionisiertem Wasser im Molverhältnis 2:3:6 gelöst. β -Laktose wurden mit 16,7 Gew.% hinzugefügt. Die Lösung wurde mit einer Einlasstemperatur von 210°C und einer Auslasstemperatur von 112°C sprühtrocknet. Die Kalzinierung der resultierenden Precursor-Pulver fand unter Argon mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} auf 450°C statt, die 2 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 3 K min^{-1} auf 850°C erhöht, gefolgt von einer isothermen Haltezeit von 5 h. In einer Planetenkugelmühle wurde das Pulver wässrig für 6 h gemahlen. Die erhaltene Suspension wurde mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 7,5 Gew.% verdünnt. Die in Wasser gelöste Polyacrylsäure und Polyethylenglykol werden der Suspension zugegeben und erneut im Sprühtrockner versprüht mit Einlasstemperatur von 210°C und einer Auslasstemperatur von 112°C . Die zweite Kalzinierung fand in einer Argon/Wasserstoff-Atmosphäre statt und die Heizrate betrug 3 K min^{-1} auf 800°C mit einer isothermen Haltezeit von 5 h. Die Abkühlrate betrug 20 K min^{-1} . [107]

Untersucht wurden Elektroden mit NVP Partikeln in 3 unterschiedliche Partikelgrößen. Die Herstellung der Pulver folgte der oben beschriebenen Prozessroute. Eine Variation der Partikelgröße konnte dadurch erreicht werden, dass während der Sprühtrocknung das Zerstäuberrad mit geringerer Drehzahl betrieben wurde. Die gängige Partikelgröße die in diesem Prozess erreicht wird ist $\approx 10\mu\text{m}$. In der Literatur wurde bereits eine Vergrößerung der Sekundärpartikel von $d_p = 8\mu\text{m}$ auf $d_p = 37\mu\text{m}$ für $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ erreicht. [12]

B Porositäten

B.1 Porositätsvergleich von geometrisch bestimmter und von Hg-Porosimetrie gemessen bei Elektroden mit HC

Im Abschnitt zur Materialcharakterisierung von HC in Tabelle 8.1 sind die Schichtporositäten aus der geometrischen Messung und der Hg-Porosimetrie gezeigt. Hier sind deutliche Abweichungen zwischen den beiden Messmethoden zu erkennen. In Abbildung B-1(a) sind diese Unterschiede optisch festgehalten. Gleichung 2.17 zeigt, dass die Tortuosität direkt proportional zur Porosität ist. Zur Abschätzung der Tortuositätswerte bei Verwendung unterschiedlicher Porositäten ist in Abbildung B-1(b) zu erkennen. Die größte Abweichung zeigt HC9 bei der Porosität und in der Tortuosität. HC3 und HC13 zeigen zwar bei der Porosität eine geringfügige Abweichung, die allerdings bei der Tortuosität nahezu verschwunden ist. Bei den Partikeln HC3, HC5 und HC9 ist ein klarer Trend der Tortuosität zu sehen. Je höher die Partikelgröße, desto höher die gemessene Tortuosität. HC13 ist hierbei eine Ausnahme.

Die Schichtdicke d_S liegt bei diesen Schichten im Bereich von 90 bis 94,9 μm und die geometrisch bestimmte Porosität ϵ_{geo} liegt zwischen 0,47 und 0,56 (Tabelle B-1)

Tabelle B-1.: Porosität von Hard Carbon geometrisch und mittels Hg-Porosimetrie bestimmt.

Eigenschaft	Einheit	HC3	HC5	HC9	HC13
d_S	μm	$93,2 \pm 1,4$	$91,6 \pm 1,1$	$94,9 \pm 0,7$	90 ± 2
ϵ_{geo}	-	$0,508 \pm 0,004$	$0,555 \pm 0,005$	$0,561 \pm 0,008$	$0,470 \pm 0,012$
ϵ_{Hg}	-	0,422	0,46645	0,366	0,422

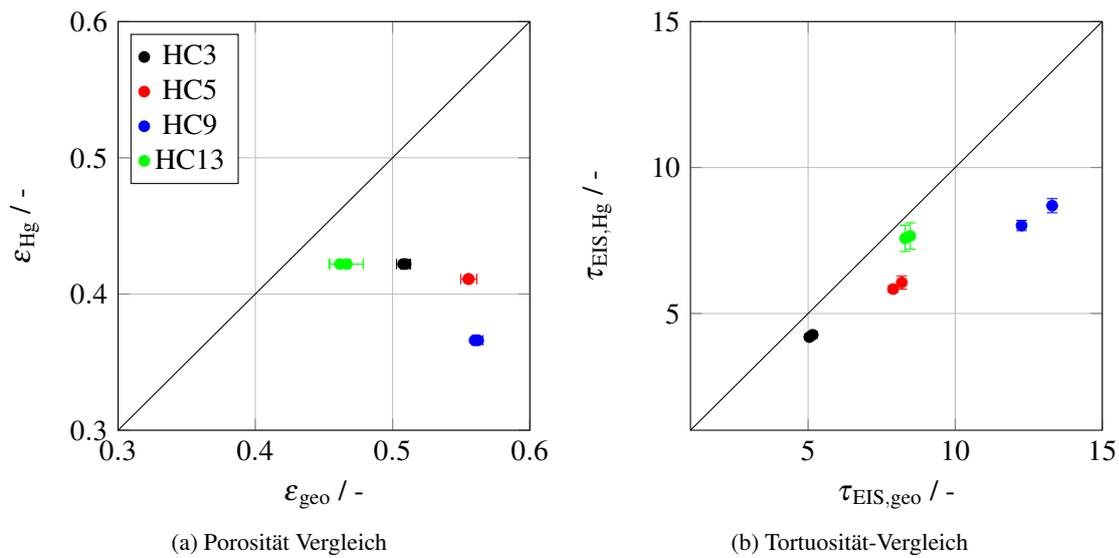


Abbildung B-1.: Vergleich der Porositäten geometrisch bestimmt mit Gleichung 4.1 und gemessen mit der Hg-Porosimetrie. Der Vergleich der Tortuositäten basiert auf den unterschiedlichen Porositäten von Hard Carbon.

B.2 Porositätsvergleich von geometrisch bestimmter und von Hg-Porosimetrie gemessen bei Elektroden mit NVP

Zum Vergleich der Porositätsergebnisse von der Hg-Porosimetrie ϵ_{Hg} und der geometrische Bestimmung der Porosität ϵ_{geo} sind in Abbildung B-2 die Porositäten gegeneinander aufgetragen. Beide Porositäten mit den unterschiedlichen Messmethoden stimmen sehr gut überein.

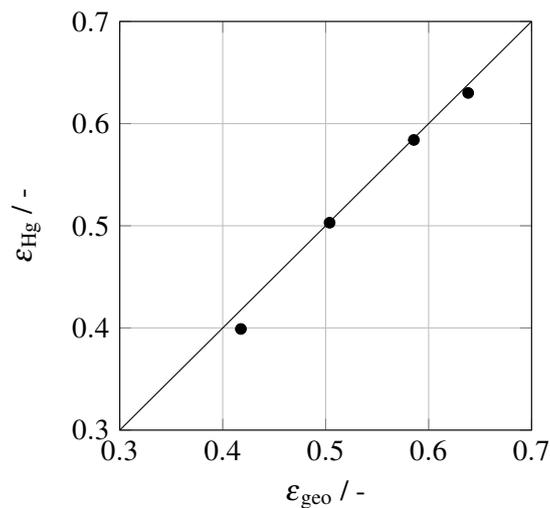


Abbildung B-2.: Vergleich der Porositäten bei Elektroden mit NVP zur Kalandrierstudie. Ermittelt mit Gleichung 4.1 und gemessen und berechnet mit Hg-Porosimetrie und Gleichung 4.7.

B.3 Porositäten von NVP-Elektroden mit unterschiedlicher Aktivmaterial- Partikelgröße

Tabelle B-2.: Porositätswerte von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Schichten inklusive Fehler.

NVP10	NVP20	NVP30
$0,588 \pm 0,009$	$0,6221 \pm 0,0016$	$0,6409 \pm 0,0005$
$0,589 \pm 0,006$	$0,6217 \pm 0,0016$	$0,64104 \pm 0,00010$
$0,490 \pm 0,011$	$0,4785 \pm 0,0060$	$0,5341 \pm 0,0007$
$0,480 \pm 0,011$	$0,47 \pm 0,03$	$0,52760 \pm 0,00013$
$0,441 \pm 0,008$	$0,4252 \pm 0,0029$	$0,431 \pm 0,003$
$0,444 \pm 0,007$	$0,441 \pm 0,005$	$0,4241 \pm 0,0015$

B.4 Porengrößenverteilung von NVP-Pulvern mit unterschiedlicher Partikelgröße

Durch das Messen der Porengrößenverteilung können die intragranularen und intergranularen Poren eines Pulvers gut getrennt werden, Abbildung 8.10. Eine höhere Partikelgröße führt zu höherer intergranularen Porengröße. Dieses Verhalten setzt sich in den Elektroden fort, Abbildung 8.10 und Tabelle 7.3.

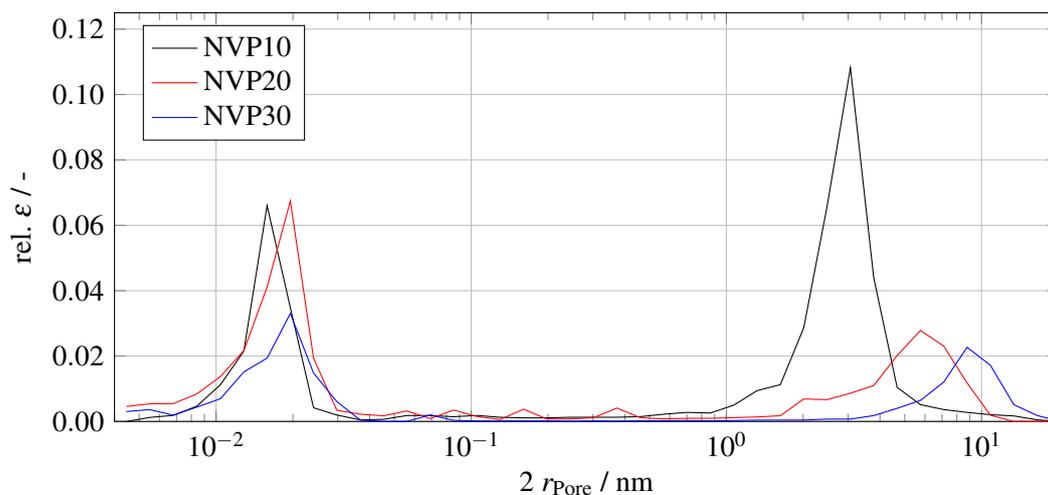


Abbildung B-3.: Porengrößenverteilung $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Pulver zur Partikelgrößen-Variation. Gemessen mit Hg-Porosimetrie.

C Zellgehäuse

Für einen Vergleich der Zellgehäuse wurde neben den Knopfzellen, robuste EL-Ref Zellen von der Firma EL-Cell GmbH¹) verwendet. Der Innendurchmesser dieser Zellen beträgt 18 mm. Elektroden mit Durchmessern von 16 mm und 18 mm wurden untersucht. Als Separator wurden Glasfaser GF/A (Whatman) verwendet.

Die zeitliche Abhängigkeit wurde an Elektroden mit dem Aktivmaterial $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mit dem Partikeldurchmesser $10\ \mu\text{m}$ untersucht. Diese Elektroden wurden symmetrisch in robusten Zellgehäusen (EL-Ref von der Firma EL-Cell GmbH²), sowie in Knopfzellen eingebaut. Das dissoziierte Salz Tetra-butylammoniumperchlorat (TBAClO_4) in einer 10 mM Lösung in Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem auf das Volumen bezogene Verhältnis 1 : 1 wurde als Elektrolyt verwendet. Zur Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit auf die Zellimpedanzen wurde im Abstand von 5 Stunden ein Impedanzspektrum gemessen. Abbildung C-5 zeigt Impedanzspektren die in EL-Ref Zellen und Knopfzellen gemessen wurden. Die Metallelektrode der EL-Ref Zellen, auf welche die Batterieelektrode gelegt wird, besitzt einen Durchmesser von 18 mm. Wird für die Batterieelektrode ein geringerer Durchmesser verwendet, entsteht um diese ein freier Kreisring, der ggf. bei der Messung einen undefinierbaren Einfluss zeigt. Bei der Zelle mit EL-Ref und einem Durchmesser von 16 mm sind zwei Halbkreise im Nyquist Diagramm zu sehen, was auf einen zusätzlichen Prozess hinweisen könnte, Abbildung C-5(a,d). Bei der Verwendung von Elektrodendurchmessern von 18 mm, somit in der gleichen Größe wie die Elektrode des Gehäuses, wurde maßgeblich ein Halbkreis detektiert und zum Teil bei hohen Frequenzen ein schwach induktives Verhalten, Abbildung C-5(b,e). In den Knopfzellen hat das Metallplättchen (der sogenannte Spacer), auf das die Batterieelektrode aufgebracht wird, einen Durchmesser von 16 mm. Deshalb deckt hier eine Batterieelektrode mit einem Durchmesser von 16 mm die vollständige zu Verfügung stehende Fläche ab. In Abbildung C-5(c,f) ist eine solche Messung in einer Knopfzelle zu sehen. Auch hier ist nur ein deutlicher Halbkreis zu sehen. Die größte Änderung über die Zeit ist zwischen den ersten beiden gemessenen Spektren zu sehen. In den EL-Ref Zellen sind große Änderungen der Spektren zu sehen, zum einen verschieben sie sich parallel auf der Real-Achse zu geringeren Widerständen, zum anderen ändert sich die Form der Spektren. Insbesondere bei der Messung in EL-Ref Zellen nahm der Durchmesser des Halbkreises zum Teil stark zu. Zudem gibt es Veränderungen bei mittleren und niedrigen Frequenzen. In diesem Bereich wird die Impedanz von der Porenstruktur bestimmt. Die Länge der -45° Geraden sinkt und der Winkel der Geraden bei niedriger Frequenz ändert sich. Beides führt zu einer Änderung des Werts für den ionischer Widerstand (R_{ion}). Hervorzuheben ist die geringe Änderung bei Impedanzmessungen in Knopfzellen.

¹<https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-ref/>

²<https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-ref/>

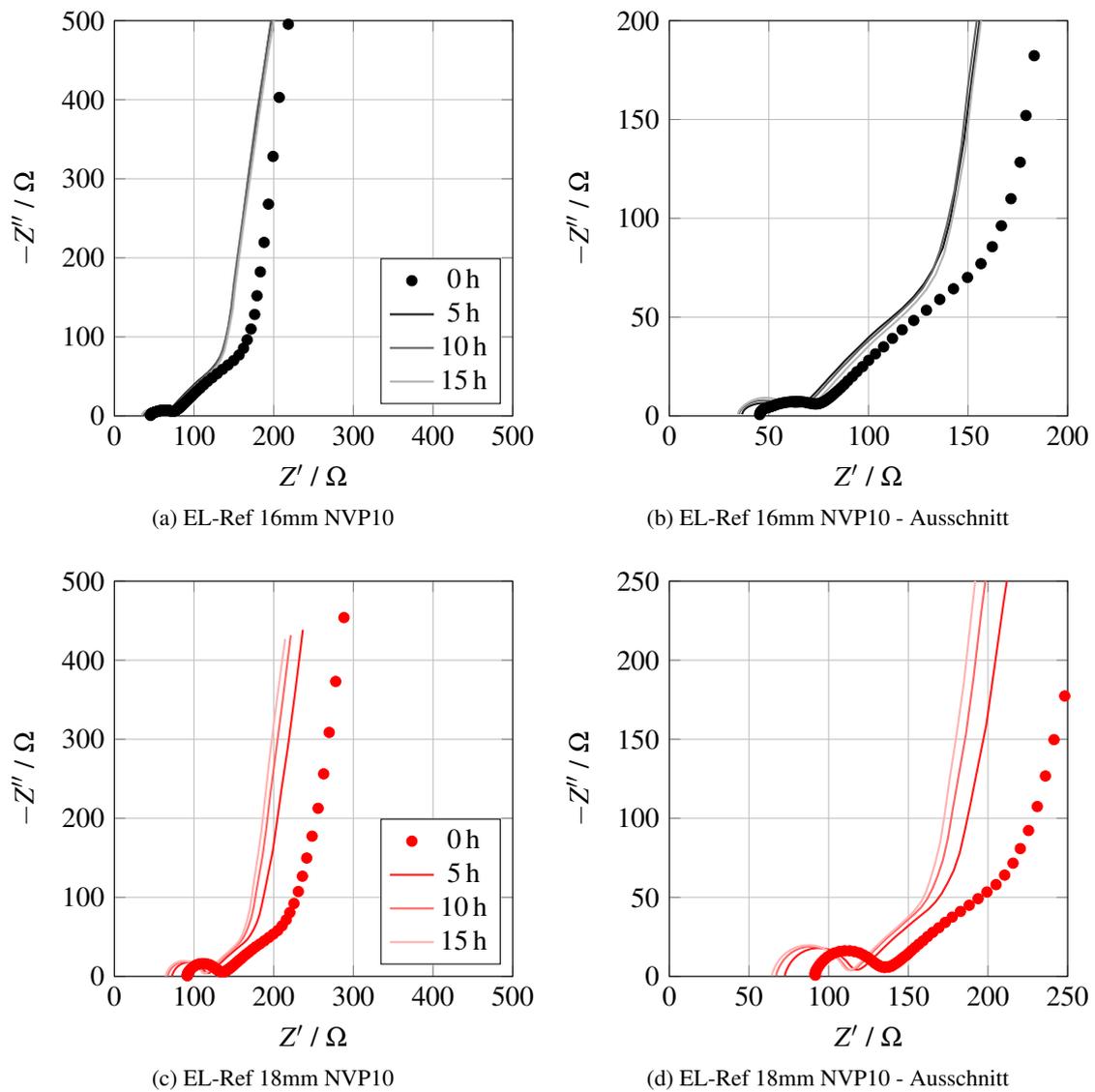


Abbildung C-4.: Zeitabhängigkeit in EL-Ref-Zellen auf das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm. Rechte Spalte ist ein Teilausschnitt der linken. Die EL-Ref-Zellen wurden mit Elektroden mit einem Elektrodendurchmesser von 16 mm (a,b) und mit einem Elektrodendurchmesser von 18 mm (c,d)

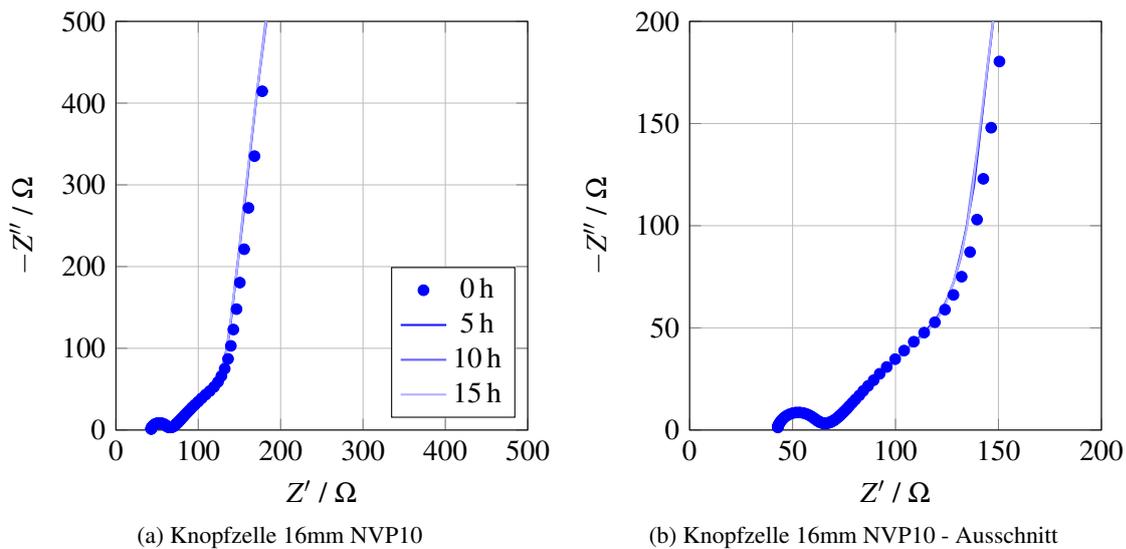


Abbildung C-5.: Zeitabhängigkeit in Knopfzellen auf das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm.

Zur quantitativen Untersuchung der zeitlichen Änderung wurden die Impedanzspektren in Abbildung C-5 mit einem Widerstand für den reinen ohmischen Anteil R_{pure} , einem Widerstand parallel zu einem CPE für den Halbkreis der die Kontaktimpedanz repräsentiert und einem einfachen TLM für die Porenstruktur angepasst. Die Parameter R_{Kontakt} und R_{ion} des Modells sind in Abbildung C-6 als Funktion der Zeit dargestellt. Der Halbkreis kann dem Kontaktwiderstand zwischen Stromableiter und Elektrodenschicht zugeordnet werden. Ein Anstieg über die Zeit scheint auf eine Verschlechterung der Verbindung in dieser Grenzfläche hinzudeuten. Der ionischer Widerstand (R_{ion}) hingegen beschreibt den Widerstand in der Porenstruktur. Die Absenkung des R_{ion} kann mit einer zeitlich verzögerten Füllung der Poren mit Elektrolyt erklärt werden, Abbildung C-6(b). Die hier gezeigten Widerstände sind in der Knopfzelle deutlich stabiler als in den EL-Ref Zellen, was ebenfalls bei den Nyquist-Diagrammen gezeigt wurde (Abbildung C-5). Ein großer Unterschied zwischen den Zellgehäusen ist der Anpressdruck auf die Elektroden innerhalb der Zelle. Dieser Druck wird über verschiedene mechanische Federn aufgebracht. In den EL-Ref Zellen ist es eine Spiralfeder, die nur eine geringe Kraft auf die Elektrode ausübt. Die Tellerfeder in der Knopfzelle führt zu einer starken Pressung der Elektroden. Durch die Verwendung zweier Metallplättchen und dem hohen Anpressdruck, sind die Elektroden parallel und stabil angeordnet. Dies resultiert in einer geringeren zeitlichen Abhängigkeit der Impedanzspektren in Knopfzellen. Im Folgenden werden ausschließlich Ergebnisse diskutiert, die in Knopfzellen erzeugt wurden.

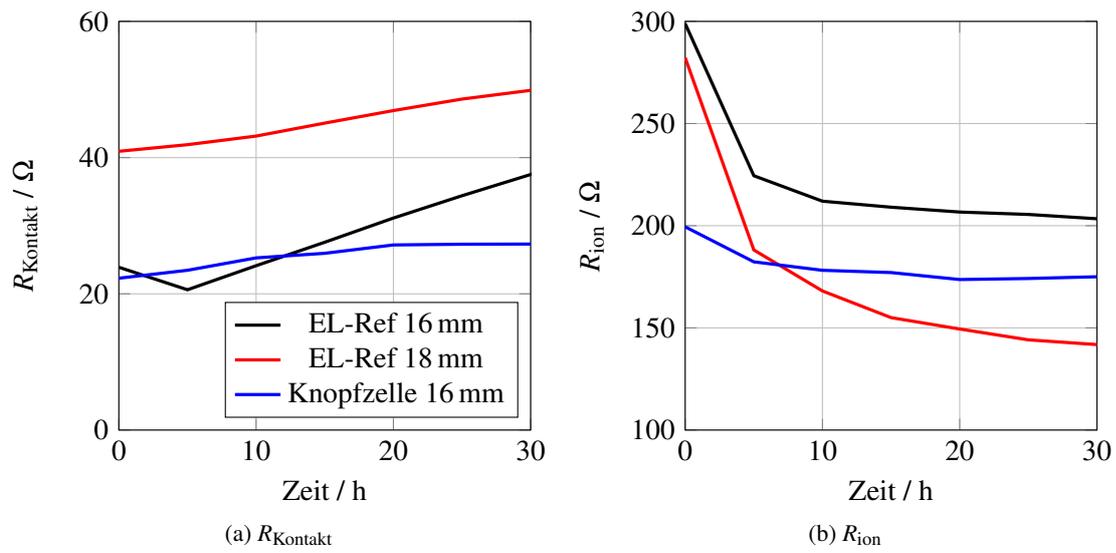


Abbildung C-6.: Zeitabhängigkeit von R_{Kontakt} und R_{ion} unterschiedlicher Zellgehäuse mit Elektroden mit NVP-Partikeln.

D MatLab Skripte

D.1 Skript für Abbildung 2.22 mit Gleichungen 2.48 2.43 und 2.44

Aufistung 1: Skript zur Berechnung des Spannungsabfalls in der Pore für Abbildung 2.22 mit Gleichungen 2.48 2.43 und 2.44

```

% Values
U_0 = 0.01; %Von aussen aufgebrauchte Spannung in V
roh = 2857; %spez. ionischer Widerstand in Ohm cm
L = 1; %Porenlaenge in cm
f = 1 * 10^(1); %Frequenz in Hz
omega = 2 * pi * f; %Kreisfrequenz in 1/s
C_dl = 10e-3; %spez. Kapazitaet in F/cm^2
r = 0.1; %Porenradius in cm

%Erstellung der Matrix
M_Udrop = [];

% Calculation
z = 1/(1i * omega * C_dl * 2 * pi * r); %z in Ohm cm
R_ion = roh ./ (pi .* r.^2); %ionischer Widerstand in Ohm/m
dist = L/100; %Anzahl der Punkte ueber die Porenlaenge

for x= (0 : dist : L) %for-Schleife zur Berechnung der Spannung in Abhaenigkeit der
    Ortsvariablen x
    U = U_0 .* (cosh(sqrt((R_ion./(z)) .* (L - x)))) ./ (cosh(sqrt(R_ion ./ (z)) .* L));
    %Gleichung zur lokalen Spannung
    U_1=abs(U); %U_1 ist die absolute Spannung der komplexen Spannung U
    M_Udrop(1,end+1) = x; %Zuordnung in eine Matrix
    M_Udrop(2,end) = U_1; %Zuordnung in eine Matrix
end

X = M_Udrop(1,:); %Definition x-Achse
E_o = M_Udrop(2,:); %Definition y-Achse

% Plot
plot(X,E_o);
ylabel('E');
xlabel('x');
ax = gca;
ax.XLimMode = 'manual';
ax.XLim = [0 L];
ax.YLim = [-U_0 U_0];

```

D.2 Skript für Abbildungen 2.23 2.24 und 2.25 mit Gleichung 2.53

Auflistung 2: Skript für Abbildungen 2.23 2.24 und 2.25 mit Gleichung 2.53

```

% Values
Q = 0.005; %Quasi-Kapazitaet in F s^{1 - 1\alpha}
alpha = 1; % Exponent des CPE
R_ion = 100; %ionischer Widerstand in Ohm/m
L = 1; %Porenlaenge in m

% Frequency Range log10(x)
a = 5; %Obere Frequenz
b = -4; %Untere Frequenz
n = 100; %Anzahl der Berechneten Punkte im Bereich a bis b
M=[]; %Erzeugung der Matrix
s = 75; %Skalierung fuer Nyquist-Diagramm

for f= logspace(a , b, n) %for-Schleife

z_CPE = 1/(Q*(1i*f*2*pi)^alpha); %Impedanz des CPE
Z_TLM = (z_CPE*R_ion)^(1/2)*coth(L*(R_ion/z_CPE)^(1/2)); %Porenimpedanz

% Complex Number
rz_TLM = real(Z_TLM); %Realteil
iz_TLM = -imag(Z_TLM); %Imaginearteil
Z_TLM_abs = abs(Z_TLM); %Absolute Impedanz
Z_TLM_theta = angle(Z_TLM)/pi*180; %Phasenwinkel

M(1,end+1) = f*2*pi;
M(2,end) = rz_TLM;
M(3,end) = iz_TLM;
M(4,end) = Z_TLM_abs;
M(5,end) = Z_TLM_theta;

end

Frequency_stlm = M(1,:);
Re_stlm = M(2,:);
Im_stlm = M(3,:);
Z_abs_stlm = M(4,:);
Z_theta_stlm = M(5,:);

% Plot

% Nyquist Plot
plot(Re_stlm,Im_stlm);
pbaspect([1 1 1]);
title('Nyquist_Plot');
ylabel('-Im');

```

```
xlabel('Re');
ax = gca;
ax.XLimMode = 'manual';
ax.XLim = [0 s];
ax.YLim = [0 s];
grid on

% Bode Plot
loglog(Frequency_stlm, Z_abs_stlm);
title('Bode_Plot');
ylabel('|Z|_/_Ohm');
xlabel('Frequency_/_Hz');
grid on
hold off
plot(Frequency_stlm, Z_theta_stlm);
title('Bode_Plot');
ylabel('Phase_Angle_/_');
xlabel('Frequency_/_Hz');
ax = gca;
ax.XAxis.Scale = 'log';
grid on
hold off
```

D.3 Skript für Abbildungen 9.5 und 9.7 mit Gleichung 2.61

Auflistung 3: Skript für Abbildungen 9.5 und 9.7 mit Gleichung 2.61

```

%_3, _5, _9 und _13 entsprechen jeweils den Elektrodenparametern von HC3,
%HC5, HC9 und HC13
%Schichtdicke idealisiert auf 180um (90um pro Elektrode)
l_3 = 1.8 * 10^(-2); % Porenlaenge in cm
l_5 = 1.8 * 10^(-2); % Porenlaenge in cm
l_9 = 1.8 * 10^(-2); % Porenlaenge in cm
l_13 = 1.8 * 10^(-2); % Porenlaenge in cm

r_3 = 0.28*10^(-4); % Porenradius in cm
r_5 = 0.534*10^(-4); % Porenradius in cm
r_9 = 1*10^(-4); % Porenradius in cm
r_13 = 2.5*10^(-4); % Porenradius in cm

kappa = 0.35 * 10^(-3); %Leitfaehigkeit Elektrolyt in S cm
C_dl = 10^(-6); %spazifische Kapazitaet der Doppelschicht in F cm^-2

rho_3 = 1/kappa; % spezifischer ionischer Widerstand in ohm cm
rho_5 = 1/kappa; % spezifischer ionischer Widerstand in ohm cm
rho_9 = 1/kappa; % spezifischer ionischer Widerstand in ohm cm
rho_13 = 1/kappa; % spezifischer ionischer Widerstand in ohm cm

N_3 = 2.33 * 10^8; %Anzahl der Poren pro Elektrodenflaeche 2.01 cm^2
N_5 = 8.7 * 10^7; %Anzahl der Poren pro Elektrodenflaeche 2.01 cm^2
N_9 = 2.07 * 10^7; %Anzahl der Poren pro Elektrodenflaeche 2.01 cm^2
N_13 = 4.01 * 10^6; %Anzahl der Poren pro Elektrodenflaeche 2.01 cm^2

s_3 = 2 * pi * r_3 * l_3; %Oberflaeche der Pore in cm^2
s_5 = 2 * pi * r_5 * l_5; %Oberflaeche der Pore in cm^2
s_9 = 2 * pi * r_9 * l_9; %Oberflaeche der Pore in cm^2
s_13 = 2 * pi * r_3 * l_13; %Oberflaeche der Pore in cm^2

% Frequency Range log10(x)
a = 5;
b = -5;
n = 100;
M_3=[];
M_5=[];
M_9=[];
M_13=[];
P_limit = 1 * 10^(4);
s2 = 10;

Calculation

```

```

for f = logspace(a , b, n)
    f;
omega = f * 2 * pi;

z_3 = 1/(1i * omega * C_dl) * (l_3/s_3); %Impedanz an Porenwand in ohm cm
z_5 = 1/(1i * omega * C_dl) * (l_5/s_5); %Impedanz an Porenwand in ohm cm
z_9 = 1/(1i * omega * C_dl) * (l_9/s_9); %Impedanz an Porenwand in ohm cm
z_13 = 1/(1i * omega * C_dl) * (l_13/s_13); %Impedanz an Porenwand in ohm cm

r_s_3 = rho_3./(pi .* r_3.^2);%ionischer Widerstادن in Ohm
r_s_5 = rho_5./(pi .* r_5.^2);%ionischer Widerstادن in Ohm
r_s_9 = rho_9./(pi .* r_9.^2);%ionischer Widerstادن in Ohm
r_s_13 = rho_13./(pi .* r_13.^2);%ionischer Widerstادن in Ohm

% Impedanzspektroskopie-Simulation einer Pore (in MOhm)
Z_3 = (sqrt(r_s_3.*(z_3)).*coth(sqrt(r_s_3./z_3).*l_3))*10^(-6);
Z_5 = (sqrt(r_s_5.*(z_5)).*coth(sqrt(r_s_5./z_5).*l_5))*10^(-6);
Z_9 = (sqrt(r_s_9.*(z_9)).*coth(sqrt(r_s_9./z_9).*l_9))*10^(-6);
Z_13 = (sqrt(r_s_13.*(z_13)).*coth(sqrt(r_s_13./z_13).*l_13))*10^(-6);

% Impedanzspektroskopie-Simulation des Porenfelds mit N_x parallelen Poren
% (in Ohm)
% Z_3 = (sqrt(r_s_3.*(z_3)).*coth(sqrt(r_s_3./z_3).*l_3))/(N_3);
% Z_5 = (sqrt(r_s_5.*(z_5)).*coth(sqrt(r_s_5./z_5).*l_5))/(N_5);
% Z_9 = (sqrt(r_s_9.*(z_9)).*coth(sqrt(r_s_9./z_9).*l_9))/(N_9);
% Z_13 = (sqrt(r_s_13.*(z_13)).*coth(sqrt(r_s_13./z_13).*l_13))/(N_13);

Re_Z_3 = real(Z_3);
Im_Z_3 = -imag(Z_3);
Z_abs_3 = abs(Z_3);
Z_theta_3 = angle(Z_3)/pi*180;

Re_Z_5 = real(Z_5);
Im_Z_5 = -imag(Z_5);
Z_abs_5 = abs(Z_5);
Z_theta_5 = angle(Z_5)/pi*180;

Re_Z_9 = real(Z_9);
Im_Z_9 = -imag(Z_9);
Z_abs_9 = abs(Z_9);
Z_theta_9 = angle(Z_9)/pi*180;

Re_Z_13 = real(Z_13);
Im_Z_13 = -imag(Z_13);
Z_abs_13 = abs(Z_13);
Z_theta_13 = angle(Z_13)/pi*180;

M_3(1,end+1) = f;

```

```

M_3(2,end) = Re_Z_3;
M_3(3,end) = Im_Z_3;
M_3(4,end) = Z_abs_3;
M_3(5,end) = Z_theta_3;

M_5(1,end+1) = f;
M_5(2,end) = Re_Z_5;
M_5(3,end) = Im_Z_5;
M_5(4,end) = Z_abs_5;
M_5(5,end) = Z_theta_5;

M_9(1,end+1) = f;
M_9(2,end) = Re_Z_9;
M_9(3,end) = Im_Z_9;
M_9(4,end) = Z_abs_9;
M_9(5,end) = Z_theta_9;

M_13(1,end+1) = f;
M_13(2,end) = Re_Z_13;
M_13(3,end) = Im_Z_13;
M_13(4,end) = Z_abs_13;
M_13(5,end) = Z_theta_13;

end

% Nyquist-Plot
plot(M_3(2,:),M_3(3,:),M_5(2,:),M_5(3,:),M_9(2,:),M_9(3,:),M_13(2,:),M_13(3,:))
pbaspect([1 1 1]);
title('Nyquist_Plot');
ylabel('-Im');
xlabel('Re');
ax = gca;
ax.XLimMode = 'manual';
ax.XLim = [0 P_limit];
ax.YLim = [0 P_limit];
legend('HC3','HC5','HC9','HC13')

%Bode-Plot
loglog(M_3(1,:),M_3(4,:),M_5(1,:),M_5(4,:),M_9(1,:),M_9(4,:),M_13(1,:),M_13(4,:));
title('Bode_Plot');
ylabel('|Z|_/_Ohm');
xlabel('Frequency_/_Hz');
grid on
hold off
plot(M_3(1,:),M_3(5,:),M_5(1,:),M_5(5,:),M_9(1,:),M_9(5,:),M_13(1,:),M_13(5,:));
title('Bode_Plot');
ylabel('Phase_Angle_/_');
xlabel('Frequency_/_Hz');

```

```
ax = gca;  
ax.XAxis.Scale = 'log';  
grid on  
% ax.XAxis.Scale = 'log';  
hold off
```

D.4 Skript für Erweitertes TLM in Kapitel 10 basierend auf den dort hergeleiteten Gleichungen

Auflistung 4: Skript für Erweitertes TLM in Kapitel 10

```
% Erweitertes TLM

%%Values=====
%Global
C_dl = 10 * 10^(-6); %spezifische double layer Kapazitaet in F cm^-2
kappa = 0.35 * 10^(-3); %Leitfaehigkeit Elektrolyt in S cm
x_varr=1;

%Makropore
n_ma = 1E7; %Poren pro Elektrodenflaeche von 2,01 cm^2
r_ma = 1.5 * 10^(-4); %Radius der Pore aus Hg-Porosimetrie in cm
X_ma = 100 * 10^(-4) ; % Tiefe der Pore, in diesem Fall Elektrodendicke in cm
A_ma = pi * r_ma^2; % Querschnittsflaeche der Pore in cm^2
V_ma = A_ma * X_ma; % Volumen der Pore in cm^3
L_ma = 2 * pi * r_ma; % Umfang der Pore in cm
S_ma = L_ma * X_ma; % Mantelflaeche des Zylinders cm^2
tau_ma = 2; %Tortuositaet
poro_ma = 0.5; %Porositaet
% tau_ma = poro_ma^(-0.5)%Tortuositaet nach Bruggeman
rho_ma = tau_ma/poro_ma * 1/kappa ;%spezifischer Widerstand in Ohm cm

%Mesopore
r_me = 0.01 * 10^(-4); %Radius der Pore aus Hg-Porosimetrie in cm
X_me = 10 * 10^(-4); % Tiefe der Pore, in diesem Fall Partikeldurchmesser in cm
A_me = pi * r_me^2; % Querschnittsflaeche der Pore in cm^2
V_me = A_me * X_me; % Volumen der Pore in cm^2
L_me = 2 * pi * r_me; % Umfang der Pore in cm
S_me = L_me * X_me; % Mantelflaeche des Zylinders cm^2
% N_me = (2.3*10^(12))/n_ma %Mesoporen pro Makropore
N_me = 1 * 10^6 ;%Mesoporenanzahl von Makropore ausgehend
n_me = N_me/S_ma %Mesoporenanzahl von Makropore ausgehend pro Elektrodenflaeche
% tau_me = 2; %Tortuositaet
poro_me = 0.2; %Porositaet
tau_me = poro_me^(-0.5)%Tortuositaet nach Bruggeman
rho_me = tau_me/poro_me * 1/kappa * x_varr %spezifischer Widerstand in Ohm cm

%%Berechnungen=====
xi = (S_ma)/(S_ma+S_me*N_me)%Verhaeltnis der Oberflaechen von Makropore zu gesamter
    Oberflaeche (wenn xi=1, dann nur Makropore; wenn xi=0, dann nur Mesopore)

% Frequency Range log10(x)
a = 5;% Obere Frequenz
```

```

b = -5;% Untere Frequenz
n = 100;
M=[];
s = 1 * 10^2 ;

%Impedanzspektrum - Berechnung
for c1= logspace(a , b, n)%c1 ist die Frequenz

Z2_me = 1/(C_dl*(1i*c1*2*pi)^alpha_me); % Impedanz an meso Porenwand
Z1_me = Z2_me / L_me; % Z2_me pro Porenumfang
R1_me = rho_me/A_me; % solution resistance per unit length in the pore in Ohm cm^-1
Z_me = (R1_me*Z1_me)^(1/2)*coth(X_me*(R1_me/Z1_me)^(1/2));

Z2_ma2 = 1/(C_dl*xi*(1i*c1*2*pi)^alpha_ma);
Z2_ma = (1/(Z_me/(n_me*(1-xi))) + 1/(Z2_ma2) )^(-1);
Z1_ma = Z2_ma/L_ma;
R1_ma = rho_ma/A_ma; % solution resistance per unit length in the pore in Ohm cm^-1
Z_pore = (R1_ma*Z1_ma)^(1/2)*coth(X_ma*(R1_ma/Z1_ma)^(1/2));
% Z_tlmx = Z_pore;%Berechnung von einer Makropore
Z_tlmx = Z_pore / n_ma;%Berechnung von n_ma Makroporen

% Complex Number
rz = real(Z_tlmx);
iz = -imag(Z_tlmx);
Z_tlmx_abs = abs(Z_tlmx);
Z_tlmx_theta = angle(Z_tlmx)/pi*180;

%Werte einsetzen in eine Matrix
M(1,end+1) = c1;
M(2,end) = rz;
M(3,end) = iz;
M(4,end) = Z_tlmx_abs;
M(5,end) = Z_tlmx_theta;

end

Frequency = M(1,:);
Re = M(2,:);
Im = M(3,:);
Z_abs = M(4,:);
Z_theta = M(5,:);

%%Impedanzspektren graphisch darstellen=====
% Nyquist Plot
plot(Re, Im, Re_o, Im_o, 'linestyle', 'none', 'marker', 'o');
pbaspect([1 1 1]);
title('Nyquist_Plot');
ylabel('-Im');

```

```
xlabel('Re');
ax = gca;
ax.XLimMode = 'manual';
ax.XLim = [0 s];
ax.YLim = [0 s];
legend('variation','original')
grid on
% Bode Plot
loglog(Frequency,Z_abs,Frequency_o,Z_abs_o,'linestyle','none','marker','o');
title('Bode_Plot');
ylabel('|Z|_/_Ohm');
xlabel('Frequency_/_Hz');
grid on
hold off
plot(Frequency,Z_theta,Frequency_o,Z_theta_o,'linestyle','none','marker','o');
title('Bode_Plot');
ylabel('Phase_Angle_/_');
xlabel('Frequency_/_Hz');
ax = gca;
ax.XAxis.Scale = 'log';
grid on
% ax.XAxis.Scale = 'log';
hold off
```

Verzeichnisse

A Abkürzungen

Allgemein

EE	Erneuerbare Energien
LIB	Lithium-Ionen Batterien
SIB	Natrium-Ionen Batterien, engl.: <i>sodium-ion battery</i>
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
TLM	Transmission-Line Model
CPE	Constant Phase Element
REM	Rasterelektronenmikroskop
FIB	fokussierter Ionenstrahl engl: <i>focus ion beam</i>
CBD	Carbon-Binder-Domain
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
SEI	Solid Electrolyte Interface

Batteriematerialien

NCM	$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$
NCM111	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$
NCM622	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$
NCM811	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$
NCA	$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$
LFP	LiFePO_4
P2-NaFeMnNiO	$\text{P2-Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,65}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$
PBA	$\text{Na}_{0,61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,94}$
NVP	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$
NVMnP	$\text{Na}_3(\text{V}_x\text{Mn}_y)(\text{PO}_4)_3/\text{C}$
HC	Hard Carbon

TBAClO ₄	Tetrabutylammoniumperchlorat
EC	Ethylencarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DEC	Diethylcarbonat
FEC	Fluorethylencarbonat
PVDF	Polyvinyliden-Difluorid
CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
SBR	Styrene-Butadiene Rubber
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon

B Symbole

Klassische Parameter für äquivalent Schaltkreis bei der Impedanzspektroskopie

R	Ω	Widerstand
C	F	Kapazität
Q	$F s^{\alpha-1}$	Quasi-Kapazität des CPE
α	-	Exponent des CPE
$L_{\text{Induktion}}$	H	Induktion

Allgemein

R_{ion}	Ωm^{-1}	ionischer Widerstand
$R_{\text{ion,ma}}$	Ωm^{-1}	ionischer Widerstand in der Makropore
$R_{\text{ion,mi}}$	Ωm^{-1}	ionischer Widerstand in der Mikropore
$R_{\Omega,p}$	Ω	gesamter ionischer Widerstand der Pore
$R_{\text{Durchgang}}$	Ωcm	Durchgangswiderstand
R_{el}	Ωm^{-1}	elektrischer Widerstand
R_{Kontakt}	Ω	Kontaktwiderstand zwischen Stromableiter und Elektroden-schicht
R_{pure}	Ω	reiner ohmscher Widerstand
R_{ct}	Ω	Ladungstransfer, (engl.: <i>charge transfer</i>) Widerstand
ρ_{ion}	$\Omega cm^2 \mu m^{-1}$	spezifischer ionischer Widerstand
$\rho_{\text{ion,ma}}$	$\Omega cm^2 \mu m^{-1}$	spezifischer ionischer Widerstand für Makroporen
$\rho_{\text{ion,mi}}$	$\Omega cm^2 \mu m^{-1}$	spezifischer ionischer Widerstand für Mikroporen
Q_s	$F s^{\alpha-1}$	Quasi-Kapazität eines CPE
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz
f	Hz	Frequenz
$\chi_{f \text{ niedrig}}$	$^\circ$	Winkel des TLM im Nyquist-Diagramm bei niedrigen Frequenzen
$\chi_{f \text{ hoch}}$	$^\circ$	Winkel des TLM im Nyquist-Diagramm bei hohen Frequenzen
I	A	Stromstärke

U	V	Spannung
C_{dl}	$F\text{ cm}^{-2}$	spezifische Doppelschichtkapazität
φ	°	Phasenwinkel
Z	Ω	Impedanz
Z'	Ω	Realanteil der Impedanz
Z''	Ω	Imaginäranteil der Impedanz
Z_{tot}	Ω	Gesamtimpedanz
Z_{ma}	Ω	Impedanz einer Makropore
Z_{mi}	Ω	Impedanz einer Mikropore
z	$\Omega\text{ cm}$	Impedanz an der Porenwand
ξ	-	Verhältnis Mantelfläche Makropore zu Gesamtfläche
τ_{RC}	s	Zeitkonstante
A	cm^2	Fläche
A_{Pore}	cm^2	Mantelfläche einer zylindrischen Pore
d_S	μm	Schichtdicke
V	m^3	Volumen
V_{Poren}	m^3	Volumen der Poren
V_{Fest}	m^3	Volumen der Festphase
V_{Probe}	m^3	Volumen der gesamten Probe
L	m	Porenlänge
L_{ma}	m	Porenlänge einer Makropore
L_{mi}	m	Porenlänge einer Mikropore
r_{Pore}	nm	Porenradius
$r_{\text{Pore,ma}}$	nm	Porenradius der Makropore
$r_{\text{Pore,mi}}$	nm	Porenradius der Mikropore
d_p	μm	Partikeldurchmesser
q_{Partikel}	%	Partikelgrößenverteilung
S_m	$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	spezifische Oberfläche
$g_{\text{Fl.}}$	g m^{-2}	Flächengewicht
ε	-	Porosität
ε_{ma}	-	Porosität in Makropore
ε_{mi}	-	Porosität in Mikropore
τ	-	Tortuosität
τ_{ma}	-	Tortuosität in Makropore
τ_{mi}	-	Tortuosität in Mikropore
d_{real}	μm	reale Weglänge
d_{ideal}	μm	ideale Weglänge
τ_{EIS}	-	Tortuosität, durch EIS bestimmt
τ_{geo}	-	geometrische Tortuosität
$\rho_{\text{th.fest}}$	kg m^{-3}	theoretische, durchschnittliche Dichte der Feststoffkomponenten der

	Elektrode	
β	-	Constriction Faktor (Flaschenhals)
τ_{el}	-	elektrische Tortuosität
$\tau_{Bruggeman}$	-	Tortuosität über die Bruggeman Beziehung berechnet
γ	-	Bruggeman Exponent
κ	mS cm^{-1}	Leitfähigkeit
n_{Poren}	-	Porenanzahl
n_{ma}	-	Anzahl der Makroporen
n_{mi}	cm^{-1}	Anzahl der Mikroporen pro Porenoberfläche
κ_{eff}	mS cm^{-1}	effektive Leitfähigkeit
M -Faktor	-	M -Faktor
N_M	-	MacMullin Nummer
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
x	mM	Leitsalzkonzentration
$Q_{\text{th.}}$	mAh g^{-1}	theoretische Kapazität
$Q_{\text{pr.}}$	mAh g^{-1}	praktische Kapazität
E	Wh g^{-1}	spezifische Energie

C Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Abbildung einer elektrochemischen Zelle	7
2.2	Schematische Darstellung der Überspannung	8
2.3	Kristallstruktur von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	11
2.4	Kristallstruktur von Graphit	11
2.5	Kristallstruktur von in Graphit eingelagertem Lithium (LiC_6)	12
2.6	Spannungsprofil bei der Interkalation von Lithium in Graphit	12
2.7	Potential als Funktion der Kapazität mit zugehörigen Einlagerungsmechanismen in HC. .	17
2.8	Prozesskette der Elektrodenherstellung	18
2.9	Trocknungsvorgänge einer Elektrode mit kompakten Partikeln	19
2.10	Querschnitt einer exemplarischen Elektrode	20
2.11	Schematisch - Hierarchisch strukturierte Partikel und Elektroden	26
2.12	Rekonstruktion - Hierarchisch strukturiertes poröses Partikel aus NCM111	27
2.13	Spannung als Funktion der spez. Kapazität bei verschiedenen C-Raten; Kathoden mit kompakten und mit porösen NCM111 Partikeln	28
2.14	Trocknungsvorgänge einer Elektrode mit porösen Partikeln	30
2.15	Verlustprozesse in elektrochemischen Systemen	31
2.16	Wechselspannung U und die Stromantwort I eines Systems mit ohmschen und kapazitivem Verhalten	32
2.17	Darstellung eines Gleichstrom-Widerstands nach Gleichung 2.30.	35
2.18	Darstellung eines idealen Kondensators nach Gleichung 2.32.	35
2.19	Darstellung einer idealen Spule nach Gleichung 2.31.	35
2.20	Ersatzschaltbild und Impedanzverhalten nach Gleichung 2.37	37
2.21	Anwendung einer transmission line auf eine Pore in einer Elektrode	38
2.22	Simulierter Spannungsabfall über die Porentiefe x nach Gleichung 2.48.	40
2.23	Simulation einer zylindrischen Pore mit dem TLM nach Gleichung 2.53 (Q -Variation) . .	44
2.24	Simulation einer zylindrischen Pore mit dem TLM nach Gleichung 2.53 (α -Variation) . .	45
2.25	Simulation einer zylindrischen Pore mit dem TLM nach Gleichung 2.53 (R_{ion} -Variation) .	46
2.26	Verlustvorgänge in der Elektrode.	50
2.27	Beispiel für ein Ersatzschaltbild für eine Halbzelle	51
2.28	Simulation eines Impedanzspektrums basierend auf dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.27	52
2.29	Schematische Darstellung der Impedanz einer porösen Elektrode als Ersatzschaltbild und in Nyquist-Diagramm	54

3.1	Hard Carbon REM-Aufnahmen aus Datenblatt	58
3.2	REM-Aufnahmen von trocken gemischten NCM622-Partikeln	63
3.3	REM-Aufnahmen einer trocken hergestellten NCM622-Elektrode	64
4.1	Volumenänderung des Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers	68
4.2	1. Modell - Ersatzschaltbild R-CPE	71
4.3	2. Modell - Ersatzschaltbild R-TLM	72
4.4	3. Modell - Ersatzschaltbild R-(R)(CPE)-TLM	72
4.5	4. Modell - Ersatzschaltbild R-(R)(CPE)-(R)(CPE)	72
4.6	Gemessenes Impedanzspektrum und an die Messung angepasstes Modell.	73
4.7	Impedanzspektren basierend auf den Datenpunkten aus Abbildung 4.6 die um die Modelle R und R-(R)(P) subtrahiert wurden.	74
4.8	TLM Simulation mit variierendem R_{pure}	75
5.1	Zeitabhängigkeit auf das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm	78
5.2	Zeitabhängigkeit von R_{Kontakt} und R_{ion} von Elektroden mit NVP Partikeln	79
5.3	Konzentrationsabhängigkeit von TBAClO ₄ im Elektrolyten	81
5.4	Temperaturabhängigkeit im Nyquist-Diagramm	82
5.5	Temperaturabhängigkeit der Widerstände und der Kapazität	83
5.6	Temperaturabhängigkeit von N_M	84
7.1	REM-Aufnahmen der untersuchten Hard Carbon-Partikel	92
7.2	REM-Aufnahmen von kompakten und porösen Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ -Partikeln	93
7.3	REM Aufnahmen von Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C Partikeln im Querschnitt	94
7.4	Partikelgrößenverteilung von NVP-Pulvern mit verschiedenen Partikelgrößen	95
7.5	REM-Aufnahmen von Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C-Partikeln mit verschiedenen Partikelgrößen	96
7.6	Detail-Aufnahmen von der Oberfläche der Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C-Partikel	96
8.1	Porengrößenverteilung der Elektroden mit Hard Carbon-Partikeln	97
8.2	REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit Hard Carbon-Partikeln unterschiedlicher Partikelgröße	98
8.3	Elektrodenquerschnitt mit kompakten Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ -Partikeln	99
8.4	Porengrößenverteilung der Elektroden mit kompakten Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ -Partikeln	100
8.5	Porengrößenverteilung der Elektroden mit porösen Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ -Partikeln	101
8.6	REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit porösem Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂	102
8.7	REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten mit Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C-Partikeln	103
8.8	Porengrößenverteilung der Elektroden mit Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C-Partikeln	104
8.9	REM-Aufnahmen von Querschnitten von kalandrierten Elektroden mit Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C-Partikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen	105
8.10	Porengrößenverteilung der Elektroden mit Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C-Partikel bei variierendem Partikeldurchmesser	106

9.1	Gemessene Impedanzspektren von Elektroden mit HC-Partikeln	110
9.2	Tortuosität als Funktion der HC-Partikelgröße	112
9.3	Gemessene Impedanzspektren mit kompakten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln	113
9.4	Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln	114
9.5	Simulierte Impedanzspektren einer Pore bei veränderlichem Porendurchmesser - HC	115
9.6	Schematisches Porenfeld zylindrischer Poren, die parallel angeordnet sind.	116
9.7	Simulierte Impedanzspektren eines Porenfelds bei veränderlichem Porendurchmesser - HC	117
9.8	Literaturwerte von NCM-Elektroden mit unterschiedlicher Porosität. Porendurchmesser über der Porosität aufgetragen	119
9.9	Simuliertes Impedanzspektrum einer einzelnen Pore bei veränderlichem Porosität	121
9.10	Simuliertes Impedanzspektrum eines Porenfelds bei veränderlicher Porosität - NCM111	121
9.11	Vergleich: Simuliertes Impedanzspektrum eines Porenfelds mit Impedanzmessung	122
9.12	Gemessenes Impedanzspektrum von porösem NCM111 bei veränderlicher Porosität	123
9.13	Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit porösen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Partikeln	124
9.14	Nyquist-Diagramme zum Vergleich von NVP-Elektroden bei verschiedener Porosität	125
9.15	Tortuosität als Funktion der Porosität an NVP-Elektroden	126
9.16	Impedanzspektren von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Elektroden mit mit Partikelgrößen-Variation	127
9.17	R_{ion} als Funktion der Elektrodendicke für Elektroden mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Partikel	129
9.18	Tortuosität als Funktion der Porosität für Elektroden mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Partikeln	131
9.19	REM-Aufnahme von einer hochverdichteten Elektrode mit porösen NCM Partikeln in hoher Vergrößerung. Nachdruck aus 1. L. Schneider, J. Klemens, E.C. Herbst, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, und H. Ehrenberg, J. Electrochem. Soc. 169, (2022) [59] mit CC-BY 4.0 Lizenz.	131
9.20	Exemplarische Nyquist-Diagramme zum Vergleich von kompakten und porösen NCM111 Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].	134
10.1	Impedanzmessung an Elektroden mit NVP-Partikeln unterschiedlicher Größe und ein an die Messung angepasstes TLM. In der linken Spalte ist das Nyquist-Diagramm und in der rechten Spalte die Residuen der jeweiligen Modelle zu sehen.	137
10.2	Schemazeichnung zum erweiterten TLM	138
10.3	Nyquist- und Bode-Diagramm eines erweiterten TLM	141
10.4	Erweitertes TLM Variation: n_{mi}	144
10.5	Erweitertes TLM Variation: $r_{\text{Pore,ma}}$	146
10.6	Gemessene Impedanzspektren von Elektroden mit NVP10 NVP20 und NVP30 Partikeln. Im Bode-Diagramm sind die Änderungen, die aufgrund der Variation des Makroporenradius auftreten eingezeichnet.	147
10.7	Erweitertes TLM Variation: $r_{\text{Pore,mi}}$	148
10.8	Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,ma}}$	151
10.9	Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,mi}}$	153

11.1	Kapazitäten basierend auf den Modellen R1-(R2)(C2)-TLM und R1-(R2)(CPE2)-TLM. Zur Berechnung einer realen Kapazität bei Verwendung des CPE wurde die Brug Gleichung 2.34 verwendet.	156
11.2	Nyquist- und Bode-Diagramme zur Kontaktimpedanz bei Elektroden mit kompakten und porösen NCM111 Partikeln	157
11.3	Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden mit kompakten und porösen NCM111 Partikeln	158
11.4	Nyquist- und Bode-Diagramm zur Kontaktimpedanz bei Elektroden mit NVP-Partikeln (1. Formulierung)	159
11.5	Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden aus NVP-Partikeln (1. Formulierung)	160
11.6	Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden aus NVP-Partikeln (2. Formulierung)	161
11.7	Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden aus NVP-Partikeln (3. Formulierung)	161
11.8	Kontaktwiderstand und Durchgangswiderstand für Elektroden NVP-Partikeln (3. Formulierung)	163
12.1	Segmentierung röntgentomographischer Aufnahmen von NVP-Elektroden	167
12.2	Segmentierung röntgentomographischer Aufnahmen durch statistische Analyse der NVP-Elektroden	168
12.3	Tortuosität als Funktion der Porosität dargestellt. τ_{EIS} basiert auf EIS Messungen und τ_{geo} auf den Synchrotron Tomographie Messungen und deren Rekonstruktion.[173] . . .	169
12.4	Spezifische Entladekapazität als Funktion der C-Rate an Elektroden mit NVP-Partikeln. .	171
12.5	Spannungsprofil bei NVP mit verschiedenen C-Raten	172
13.1	Nyquist-Diagramm eines erweiterten TLM	174
B-1	Vergleich Porositäten und Tortuositäten geometrisch und Hg-Porosimetrie bestimmt bei Hard Carbon Anoden.	V
B-2	Vergleich der Porositäten bei Elektroden mit NVP zur Kalandrierstudie	V
B-3	Porengrößenverteilung $Na_3V_2(PO_4)_3/C$ Pulver zur Partikelgrößen-Variation	VI
C-4	Zeitabhängigkeit in EL-Ref-Zellen auf das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm. .	VIII
C-5	Zeitabhängigkeit in Knopfzellen auf das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm. . . .	IX
C-6	Zeitabhängigkeit von $R_{Kontakt}$ und R_{ion} unterschiedlicher Zellgehäuse mit Elektroden mit NVP-Partikeln	X

D Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften von Lithium und Natrium	13
2.2	LIB- und SIB-Aktivmaterialien für Kathoden und Anoden	15
2.3	α -Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration des Elektrolyten (x mol H_2SO_4). Mit der Leitfähigkeit des Elektrolyten κ und dem CPE-Exponent α . Daten von Sharma et al. (2019) [120]	47
2.4	Ionischer Widerstand in Abhängigkeit des Porenradius.	49
3.1	Eigenschaften von Hard Carbon laut Datenblätter der Hersteller.[143, 144]	57
3.2	Zusammensetzung der trockenen Hard Carbon Anoden und der Feststoffanteil im Schlicker.	59
3.3	Zusammensetzung der trockenen $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ Kathodenschlicker und der Feststoffanteil im Schlicker.	60
3.4	Zusammensetzung der trockenen $Na_3V_2(PO_4)_3/C$ Kathoden und der Feststoffanteil im Schlicker.	61
3.5	Einstellungen am Kontakt- und Konvektionstrockner.	62
3.6	Zusammensetzung der trockenen $Li(Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2})O_2$ Kathodenmassen.	63
4.1	Verwendete Geräte und Parameter zur Impedanzmessung.	70
7.1	Partikeleigenschaften von Hard Carbon	92
7.2	Partikeleigenschaften von kompakten und porösen $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ -Partikeln	94
7.3	Partikeleigenschaften von $Na_3V_2(PO_4)_3/C$	95
8.1	Porenradius r_{Pore} und Porosität der Hard Carbon-Elektroden	98
8.2	Schichteigenschaften von nicht verdichteten $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ -Elektroden mit kompakten und porösen Partikeln	102
8.3	Schichteigenschaften von $Na_3V_2(PO_4)_3/C$ -Elektroden	107
9.1	Angepasste Parameter des TLM an Impedanzmessung von HC-Elektroden	111
9.2	Tortuosität der HC-Elektroden	112
9.3	TLM-Parameter für die Simulation von Porengrößeneinflüssen bei HC-Elektroden	115
9.4	Porenanzahl von HC-Elektroden bei variierender Partikelgröße	117
9.5	Anzahl der zylindrischen Porensegmenten und Knoten aus der Literatur	118
9.6	Parameter zur Simulation von Impedanzspektren, basierend auf Porenstrukturparametern von NCM111-Elektroden	120
9.7	Angepasste Parameter des TLM an Impedanzmessung von NCM111-Elektroden	124

9.8	Angepasste Parameter des TLM an Impedanzmessung von NVP-Elektroden	125
9.9	Spezifischer ionischer Widerstand für $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ -Elektroden mit kompakten und porösen Partikel	129
9.10	Exponent des CPE α , Winkel des TLM im Nyquist-Diagramm bei hohen Frequenzen $\chi_{f\text{hoch}}$, Winkel des TLM im Nyquist-Diagramm bei niedrigen Frequenzen $\chi_{f\text{niedrig}}$ und die Winkelverhältnisse von dem TLM und den Messungen von Elektroden mit kompakten und porösen Partikeln. Daten bereits publiziert von Schneider et al. (2022) [59].	133
10.1	Schichtdicke von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Elektroden	135
10.2	Impedanzanalyse und abgeleitete Größen für Elektroden mit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Partikeln.	136
10.3	Parameter für Parametervariation zum erweiterten TLM	142
10.4	Erweiterte TLM Variation: $r_{\text{Pore,ma}}$. Abschätzung der charakteristische Frequenz.	146
10.5	Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,ma}}$. Variierende Parameter der Simulation.	150
10.6	Erweitertes TLM Variation: $R_{\text{ion,ma}}$. Bedingung $R_{\text{ion}/3}$	152
12.1	Porosität und Volumenanteile zur Parametrisierung der statistischen Analyse von Elektroden mit NVP zur Kalandrierstudie.	166
B-1	Porosität von Hard Carbon	IV
B-2	Porositätswerte von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Schichten	VI

E Literatur

- [1] *Rekordmenge an Strom aus Wind und Sonne, Zugriffsdatum: 18.10.2022.* URL: <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/konjunktur/strom-rekord-wind-sonne-kohle-gas-101.html>.
- [2] *Fraunhofer ISE - Energy Charts, Zugriffsdatum: 10.05.2023.* URL: <https://www.energy-charts.info/index.html>.
- [3] *Tagesschau - Neuer Solar-Rekord in Deutschland, Zugriffsdatum: 18.07.2022.* URL: <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/technologie/photovoltaik-stromerzeugung-101.html>.
- [4] Christian Breyer, Siavash Khalili, Dmitrii Bogdanov, Manish Ram, Ayobami Solomon Oyewo, Arman Aghahosseini, Ashish Gulagi, A. A. Solomon, Dominik Keiner, Gabriel Lopez, Poul Alberg Ostergaard, Henrik Lund, Brian V. Mathiesen, Mark Z. Jacobson, Marta Victoria, Sven Teske, Thomas Pregger, Vasilis Fthenakis, Marco Raugei, Hannele Holttinen, Ugo Bardi, Auke Hoekstra und Benjamin K. Sovacool. „On the History and Future of 100 Renewable Energy Systems Research“. In: *IEEE Access* 10 (2022), S. 78176–78218. DOI: 10.1109/ACCESS.2022.3193402.
- [5] Sachin B. Shahapure, Vandana A. Kulkarni und Sajay M. Shinde. „A Technology Review of Energy Storage Systems , Battery Charging Methods and Market Analysis of EV Based on Elect ... A Technology Review of Energy Storage Systems , Battery Charging Methods and Market Analysis of EV Based on Electric Drives“. In: *International Journal of Electrical and Electronics Research* 10.1 (2022), S. 23–35.
- [6] Claus Daniel, Debasish Mohanty, Jianlin Li und David L Wood. „Cathode Materials Review“. In: *AIP Conference Proceedings* 1597.1 (2017), S. 26–43. DOI: 10.1063/1.4878478.
- [7] *Osterpaket: Elektrofahrzeuge können künftig als Stromspeicher genutzt werden, Zugriffsdatum: 09.07.2022.* URL: <https://www.heise.de/news/Osterpaket-E-Fahrzeuge-koennen-kuenftig-als-Stromspeicher-genutzt-werden-7167591.html>.
- [8] Johannes Buberger, Anton Kersten, Manuel Kuder, Richard Eckerle und Thomas Weyh. „Total CO₂-equivalent life-cycle emissions from commercially available passenger cars“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 159 (2022), S. 112158. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112158. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112158>.
- [9] Manuel Baumann, Marcel Häringer, Marius Schmidt, Luca Schneider, Jens F Peters, Werner Bauer, Joachim R Binder und Marcel Weil. „Prospective Sustainability Screening of Sodium-Ion Battery Cathode Materials“. In: *Advanced Energy Materials* (2022), S. 2202636. DOI: 10.1002/aenm.202202636.
- [10] Tao Chen, Baixue Ouyang, Weifang Liu und Kaiyu Liu. „Oxide cathodes for sodium - ion batteries : Designs , challenges , and perspectives“. In: *Carbon Energy* 4.2 (2022), S. 170–199. DOI: 10.1002/cey2.153.

- [11] Xifei Li, Jian Liu, Mohammad Norouzi Banis, Andrew Lushington, Ruying Li, Mei Cai und Xueliang Sun. „Atomic layer deposition of solid-state electrolyte coated cathode materials with superior high-voltage cycling behavior for lithium ion battery application“. In: *Energy and Environmental Science* 7.2 (2014), S. 768–778. DOI: 10.1039/c3ee42704h.
- [12] A C Wagner, N Bohn, H Geßwein, M Neumann, M Osenberg, A Hilger, I Manke, V Schmidt und J R Binder. „Hierarchical structuring of NMC111-cathode materials in lithium-ion-batteries-An in-depth study on the influence of primary and secondary particle sizes on electrochemical performance“. In: 3 (2020), S. 12565–12574.
- [13] Marcus Müller, Luca Schneider, Nicole Bohn, Joachim R. Binder und Werner Bauer. „Effect of Nanostructured and Open-Porous Particle Morphology on Electrode Processing and Electrochemical Performance of Li-Ion Batteries“. In: *ACS Applied Energy Materials* 4 (2021), S. 1993–2003. DOI: 10.1021/acsaem.0c03187.
- [14] Arup Chakraborty, Sooraj Kunnikuruvan, Sandeep Kumar, Boris Markovsky, Doron Aurbach, Mudit Dixit und Dan Thomas Major. „Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ “. In: *Chemistry of Materials* 32.3 (2020), S. 915–952. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04066.
- [15] Robert A. Huggins. *Advanced Batteries*. New York: Springer Science+Business Media, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-76424-5.
- [16] Michaela Memm. „Präparation und Charakterisierung von Hochvolt-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis von Lithium-Übergangsmetall-Phosphoolivinen“. Diss. Universität Ulm, 2011.
- [17] John Newman. „Engineering Design of Electrochemical Systems“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 60.4 (1968), S. 12–27. DOI: 10.1021/ie50700a005.
- [18] Venkat Srinivasan und John Newman. „Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.10 (2004), A1517. DOI: 10.1149/1.1785012.
- [19] Marc Doyle, Thomas F. Fuller und John Newman. „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.6 (1993), S. 1526–1533. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [20] Thomas F. Fuller, Marc Doyle und John Newman. „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141.1 (1994), S. 1–10. DOI: 10.1149/1.2054684.
- [21] Marc Doyle, Jeremy P. Meyers und John Newman. „Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.1 (2000), S. 99. DOI: 10.1149/1.1393162.
- [22] Jessica Lück und Arnulf Latz. „The electrochemical double layer and its impedance behavior in lithium-ion batteries“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.27 (2019), S. 14753–14765. DOI: 10.1039/c9cp01320b.

- [23] Edmund J F Dickinson und Andrew J Wain. „The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 872 (2020), S. 114145. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.
- [24] Oleg Birkholz und Marc Kamlah. „Electrochemical Modeling of Hierarchically Structured Lithium-Ion Battery Electrodes“. In: *Energy Technology* 9.6 (2021), S. 2000910. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202000910>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ente.202000910>.
- [25] Junghyun Choi und Patrick Joohyun Kim. „A roadmap of battery separator development: Past and future“. In: *Current Opinion in Electrochemistry* 31 (2022), S. 1–9. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100858.
- [26] Bruno Scrosati. „History of lithium batteries“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 15.7-8 (2011), S. 1623–1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [27] Chul Ho Jung, Hun Shim, Donggun Eum und Seong Hyeon Hong. „Challenges and recent progress in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) cathodes for lithium ion batteries“. In: *Journal of the Korean Ceramic Society* 58.1 (2021), S. 1–27. URL: <https://doi.org/10.1007/s43207-020-00098-x>.
- [28] Fang Li, Zengxi Wei, Arumugam Manthiram, Yuezhan Feng, Jianmin Ma und Liqiang Mai. „Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.16 (2019), S. 9406–9431. DOI: 10.1039/c8ta11999f.
- [29] Reiner Korthauer, Hrsg. *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [30] Luca Schneider. *Untersuchung der thermischen Eigenschaften geladener Einzelkomponenten von Lithium-Ionen Zellen mit C80 und DSC Erklärung*. Techn. Ber. Karlsruhe, 2019.
- [31] Reichl C. und Schatz M. *World Mining Data 2022*. Bd. 37. Federal Ministry of Agriculture, Regions und Tourism; Stubenring 1, 1010 Vienna, 2022.
- [32] Huiting Liu, Manuel Baumann, Xinwei Dou, Julian Klemens, Luca Schneider, Phillip Scharfer, Helmut Ehrenberg, Ann-kathrin Wurba, H Marcel, Wilhelm Schabel, Jürgen Fleischer, Niklas Von Der A und Marcel Weil. „Tracing the technology development and trends of hard carbon anode materials - A market and patent analysis“. In: *Journal of Energy Storage* 56 (2022), S. 105964. DOI: 10.1016/j.est.2022.105964.
- [33] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr und Petr Novak. „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Advanced Materials* 10.10 (1998).
- [34] Seong Jin An, Jianlin Li, Claus Daniel, Debasish Mohanty, Shrikant Nagpure und David L. Wood. „The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling“. In: *Carbon* 105 (2016), S. 52–76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>.

- [35] P. Ganesh, P. R.C. Kent und De En Jiang. „Solid-electrolyte interphase formation and electrolyte reduction at Li-Ion battery graphite anodes: Insights from first-principles molecular dynamics“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 116.46 (2012), S. 24476–24481. DOI: 10.1021/jp3086304.
- [36] E. Peled und S. Menkin. „Review—SEI: Past, Present and Future“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1703–A1719. DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- [37] Chaoyue Liu, Oier Arcelus, Teo Lombardo, Hassan Oularbi und Alejandro A. Franco. „Towards a 3D-resolved model of Si/Graphite composite electrodes from manufacturing simulations“. In: *Journal of Power Sources* 512 (2021), S. 230486. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230486>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321009897>.
- [38] Naoaki Yabuuchi, Kei Kubota, Mouad Dahbi und Shinichi Komaba. „Research Development on Sodium-Ion Batteries“. In: *American Chemical Society* 114 (2014), S. 11636–11682. DOI: 10.1021/cr500192f.
- [39] Erwin Riedel. *Anorganische Chemie*. 2. New York: de Gruyter, 1990.
- [40] Carl H. Hamann und Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. 4. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [41] A H Salehi, S M Masoudpanah, M Hasheminasari, A Yaghtin und D Safanama. „Facile synthesis of hierarchical porous Na₃V₂(PO₄)₃/C composites with high-performance Na storage properties“. In: *Journal of Power Sources* 481 (2021), S. 228828. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228828. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228828>.
- [42] Junfeng Yang, Dongdong Li, Xusheng Wang, Xinxiang Zhang, Jian Xu und Jitao Chen. „Constructing micro-nano Na₃V₂(PO₄)₃/C architecture for practical high-loading electrode fabrication as superior-rate and ultralong-life sodium ion battery cathode“. In: *Energy Storage Materials* 24.July (2020), S. 694–699. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.002. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.002>.
- [43] Pravin N. Didwal, Rakesh Verma, Chan Woo Min und Chan Jin Park. „Synthesis of 3-dimensional interconnected porous Na₃V₂(PO₄)₃/C composite as a high-performance dual electrode for Na-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 413.December 2018 (2019), S. 1–10. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.018. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.018>.
- [44] Tolga Akçay, Marcel Häring, Kristina Pfeifer, Jens Anhalt, Joachim R. Binder, Sonia Dsoke, Dominik Kramer und Reiner Mönig. „Na₃V₂(PO₄)₃ A Highly Promising Anode and Cathode Material for Sodium Ion Batteries“. In: *ACS Applied Energy Materials* 4 (2021).
- [45] Ijaz Ul Mohsin, Luca Schneider, Marcel Häring, Carlos Ziebert, Magnus Rohde, Werner Bauer, Helmut Ehrenberg und Hans Jürgen Seifert. „Heat generation and degradation mechanisms studied on Na₃V₂(PO₄)₃/C positive electrode material in full pouch / coin cell assembly“. In: *Journal of Power Sources journal* 545 (2022), S. 231901. DOI: 10.1002/chin.201428013.

-
- [46] Hongshuai Hou, Xiaoqing Qiu, Weifeng Wei, Yun Zhang und Xiaobo Ji. „Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries“. In: *Advanced Energy Materials* 7.24 (2017), S. 1–30. DOI: 10.1002/aenm.201602898.
- [47] J. Fondard, E. Irisarri, C. Courrèges, M. R. Palacin, A. Ponrouch und R. Dedryvère. „SEI Composition on Hard Carbon in Na-Ion Batteries After Long Cycling: Influence of Salts (NaPF₆, NaTFSI) and Additives (FEC, DMCF)“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.7 (2020), S. 070526. DOI: 10.1149/1945-7111/ab75fd.
- [48] Xinwei Dou, Ivana Hasa, Damien Saurel, Christoph Vaalma, Liming Wu, Daniel Buchholz, Dominic Bresser, Shinichi Komaba und Stefano Passerini. „Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry“. In: *Materials Today* 23 (2019), S. 87–104. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
- [49] Hyein Moon, Maider Zarrabeitia, Erik Frank, Olaf Böse, Marina Enterría, Damien Saurel, Ivana Hasa und Stefano Passerini. „Assessing the Reactivity of Hard Carbon Anodes: Linking Material Properties with Electrochemical Response Upon Sodium- and Lithium-Ion Storage“. In: *Batteries and Supercaps* 4.6 (2021), S. 960–977. DOI: 10.1002/batt.202000322.
- [50] Wentao Deng, Yongjie Cao, Guangming Yuan, Gonggang Liu, Xiang Zhang und Yongyao Xia. „Realizing Improved Sodium-Ion Storage by Introducing Carbonyl Groups and Closed Micropores into a Biomass-Derived Hard Carbon Anode“. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 13.40 (2021), S. 47728–47739. DOI: 10.1021/acsmi.1c15884.
- [51] Fei Xie, Zhen Xu, Zhenyu Guo und Maria Magdalena Titirici. „Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond“. In: *Progress in Energy* 2.4 (2020). DOI: 10.1088/2516-1083/aba5f5.
- [52] E. Irisarri, N. Amini, S. Tennison, C. Matei Ghimbeu, J. Gorka, C. Vix-Guterl, A. Ponrouch und M. R. Palacin. „Optimization of Large Scale Produced Hard Carbon Performance in Na-Ion Batteries: Effect of Precursor, Temperature and Processing Conditions“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A4058–A4066. DOI: 10.1149/2.1171816jes.
- [53] Lijing Xie, Cheng Tang, Zhihong Bi, Mingxin Song, Yafeng Fan, Chong Yan, Xiaoming Li, Fangyuan Su, Qiang Zhang und Chengmeng Chen. „Hard Carbon Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Review and Perspective“. In: *Advanced Energy Materials* 11.38 (2021). DOI: 10.1002/aenm.202101650.
- [54] Dequan Chen, Wen Zhang, Kangying Luo, Yang Song, Yanjun Zhong, Yuxia Liu, Gongke Wang, Benhe Zhong, Zhenguo Wu und Xiaodong Guo. „Hard carbon for sodium storage: Mechanism and optimization strategies toward commercialization“. In: *Energy and Environmental Science* 14.4 (2021), S. 2244–2262. DOI: 10.1039/d0ee03916k.
- [55] Jörg Kaiser, Valentin Wenzel, Hermann Nirschl, Boris Bitsch, Norbert Willenbacher, Michael Baunach, Marcel Schmitt, Stefan Jaiser, Philip Scharfer und Wilhelm Schabel. „Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen“. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 86.5 (2014), S. 695–706. DOI: 10.1002/cite.201300085.
-

- [56] Julian Klemens, Luca Schneider, Eike Christian Herbst, Nicole Bohn, Marcus Müller, Werner Bauer, Philip Scharfer und Wilhelm Schabel. „Drying of NCM cathode electrodes with porous nanostructured particles versus compact solid particles: Comparative study of binder migration as a function of drying conditions“. In: *Energy Technology* (2022).
- [57] Stefan Jaiser, Jana Kumberg, Jop Klaver, Janos L. Urai, Wilhelm Schabel, Joyce Schmatz und Philip Scharfer. „Microstructure formation of lithium-ion battery electrodes during drying – An ex-situ study using cryogenic broad ion beam slope-cutting and scanning electron microscopy (Cryo-BIB-SEM)“. In: *Journal of Power Sources* 345 (2017), S. 97–107. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.117. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.117>.
- [58] Julian Klemens, David Burger, Luca Schneider, Sandro Spiegel, Marcus Müller, Nicole Bohn, Werner Bauer, Helmut Ehrenberg, Philip Scharfer und Wilhelm Schabel. „Drying of Compact and Porous NCM Cathode Electrodes in Different Multilayer Architectures: Influence of Layer Configuration and Drying Rate on Electrode Properties“. In: *Energy Technology* 2300267 (2023). DOI: 10.1002/ente.202300267.
- [59] Luca Schneider, Julian Klemens, Eike Christian Herbst, Marcus Müller, Philip Scharfer, Wilhelm Schabel, Werner Bauer und Helmut Ehrenberg. „Transport Properties in Electrodes for Lithium-Ion Batteries – Comparison of Compact versus Porous NCM Particles“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 169.10 (2022), S. 100553. DOI: 10.1149/1945-7111/ac9c37. URL: <https://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ac9c37>.
- [60] Robert Morasch, Johannes Landesfeind, Bharatkumar Suthar und Hubert A. Gasteiger. „Detection of Binder Gradients Using Impedance Spectroscopy and Their Influence on the Tortuosity of Li-Ion Battery Graphite Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), A3459–A3467. DOI: 10.1149/2.1021814jes.
- [61] Stefan Jaiser, Lena Funk, Michael Baunach, Philip Scharfer und Wilhelm Schabel. „Experimental investigation into battery electrode surfaces: The distribution of liquid at the surface and the emptying of pores during drying“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 494 (2017), S. 22–31. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.01.063. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.063>.
- [62] Behzad Ghanbarian, Allen G. Hunt, Robert P. Ewing und Muhammad Sahimi. „Tortuosity in Porous Media: A Critical Review“. In: *Soil Science Society of America Journal* 77.5 (2013), S. 1461–1477. DOI: 10.2136/sssaj2012.0435.
- [63] Matthias Neumann, Ole Stenzel, François Willot, Lorenz Holzer und Volker Schmidt. „Quantifying the influence of microstructure on effective conductivity and permeability: Virtual materials testing“. In: *International Journal of Solids and Structures* 184 (2020), S. 211–220. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2019.03.028.

-
- [64] Xuekun Lu, Sohrab R. Daemi, Antonio Bertei, Matthew D.R. Kok, Kieran B. O'Regan, Lara Rasha, Juyeon Park, Gareth Hinds, Emma Kendrick, Dan J.L. Brett und Paul R. Shearing. „Microstructural Evolution of Battery Electrodes During Calendering“. In: *Joule* 4.12 (2020), S. 2746–2768. DOI: 10.1016/j.joule.2020.10.010.
- [65] Robert Morasch, Josef Keilhofer, Hubert A. Gasteiger und Bharatkumar Suthar. „Methods — Understanding Porous Electrode Impedance and the Implications for the Impedance Analysis of Li-Ion Battery Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021), S. 080519. DOI: 10.1149/1945-7111/ac1892.
- [66] K. Kuchler, B. Prifling, D. Schmidt, H. Markötter, I. Manke, T. Bernthaler, V. Knoblauch und V. Schmidt. „Analysis of the 3D microstructure of experimental cathode films for lithium-ion batteries under increasing compaction“. In: *Journal of Microscopy* 272.2 (2018), S. 96–110. DOI: 10.1111/jmi.12749.
- [67] Matthias Neumann, Amalia Wagner, Nicole Bohn, Markus Osenberg, André Hilger, Ingo Manke, Joachim R. Binder und Volker Schmidt. „Characterization of hierarchically structured electrodes with different thicknesses by means of experiments and image analysis“. In: *Materials Characterization* 155 (2019). DOI: 10.1016/j.matchar.2019.06.020.
- [68] Simon Hein, Timo Danner, Daniel Westhoff, Benedikt Prifling, Rares Scurtu, Lea Kremer, Alice Hoffmann, André Hilger, Markus Osenberg, Ingo Manke, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Volker Schmidt und Arnulf Latz. „Influence of Conductive Additives and Binder on the Impedance of Lithium-Ion Battery Electrodes: Effect of Morphology“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.1 (2020), S. 013546. DOI: 10.1149/1945-7111/ab6b1d.
- [69] Lukas Zielke, Tobias Hutzenlaub, Dean R. Wheeler, Ingo Manke, Tobias Arlt, Nils Paust, Roland Zengerle und Simon Thiele. „A combination of X-ray tomography and carbon binder modeling: Reconstructing the three phases of LiCoO₂ Li-ion battery cathodes“. In: *Advanced Energy Materials* 4.8 (2014). DOI: 10.1002/aenm.201301617.
- [70] Lukas Zielke, Tobias Hutzenlaub, Dean R. Wheeler, Chien Wei Chao, Ingo Manke, André Hilger, Nils Paust, Roland Zengerle und Simon Thiele. „Three-phase multiscale modeling of a LiCoO₂ cathode: Combining the advantages of FIB-SEM imaging and X-ray tomography“. In: *Advanced Energy Materials* 5.5 (2015). DOI: 10.1002/aenm.201401612.
- [71] Abbos Shodiev, Emiliano N. Primo, Mehdi Chouchane, Teo Lombardo, Alain C. Ngandjong, Alexis Rucci und Alejandro A. Franco. „4D-resolved physical model for Electrochemical Impedance Spectroscopy of Li(Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y)O₂-based cathodes in symmetric cells: Consequences in tortuosity calculations“. In: *Journal of Power Sources* 454 (2020), S. 227871. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227871.
- [72] S. Haj Ibrahim, M. Neumann, F. Klingner, V. Schmidt und T. Wejrzanowski. „Analysis of the 3D microstructure of tape-cast open-porous materials via a combination of experiments and modeling“. In: *Materials and Design* 133 (2017), S. 216–223. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.058. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.058>.

- [73] Janina Costard, Jochen Joos, Adrian Schmidt und Ellen Ivers-Tiffée. „Charge Transfer Parameters of $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ Cathodes Evaluated by a Transmission Line Modeling Approach“. In: *Energy Technology* (2021).
- [74] Julian Kristoffer Mayer, Laura Almar, Ernek Asylbekov, Wolfgang Haselrieder, Arno Kwade, André Weber und Hermann Nirschl. „Influence of the Carbon Black Dispersing Process on the Microstructure and Performance of Li-Ion Battery Cathodes“. In: *Energy Technology* 8.2 (2019), S. 1900161. DOI: 10.1002/ente.201900161.
- [75] James Le Houx, Markus Osenberg, Matthias Neumann, Joachim R. Binder, Volker Schmidt, Ingo Manke, Thomas Carraro und Denis Kramer. „Effect of Tomography Resolution on Calculation of Microstructural Properties for Lithium Ion Porous Electrodes“. In: *ECS Transactions* 97.7 (2020), S. 255.
- [76] Francois L. E. Usseglio-Viretta, Andrew Colclasure, Aashutosh N. Mistry, Koffi Pierre Yao Claver, Fezzeh Pouraghajan, Donal P. Finegan, Thomas M. M. Heenan, Daniel Abraham, Partha P. Mukherjee, Dean Wheeler, Paul Shearing, Samuel J. Cooper und Kandler Smith. „Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), A3403–A3426. DOI: 10.1149/2.0731814jes.
- [77] Riko Moroni, Markus Börner, Lukas Zielke, Melanie Schroeder, Sascha Nowak, Martin Winter, Ingo Manke, Roland Zengerle und Simon Thiele. „Multi-Scale Correlative Tomography of a Li-Ion Battery Composite Cathode“. In: *Scientific Reports* 6 (2016), S. 1–9. DOI: 10.1038/srep30109.
- [78] Severin Vierrath, Lukas Zielke, Riko Moroni, Andrew Mondon, Dean R. Wheeler, Roland Zengerle und Simon Thiele. „Morphology of nanoporous carbon-binder domains in Li-ion batteries - A FIB-SEM study“. In: *Electrochemistry Communications* 60 (2015), S. 176–179. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.09.010.
- [79] Jin Zhi Guo, Xing Long Wu, Fang Wan, Jie Wang, Xiao Hua Zhang und Rong Shun Wang. „A Superior $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Nanocomposite Enhanced by Both N-Doped Coating Carbon and Graphene as the Cathode for Sodium-Ion Batteries“. In: *Chemistry - A European Journal* 21.48 (2015), S. 17371–17378. DOI: 10.1002/chem.201502583.
- [80] Li Li Zheng, Yuan Xue, Bao Sheng Liu, Yu Xiang Zhou, Su E. Hao und Zhen bo Wang. „High performance $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode prepared by a facile solution evaporation method for sodium-ion batteries“. In: *Ceramics International* 43.6 (2017), S. 4950–4956. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.149. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.149>.
- [81] Lea Sophie Kremer, Alice Hoffmann, Timo Danner, Simon Hein, Benedikt Prifling, Daniel Westhoff, Christian Dreer, Arnulf Latz, Volker Schmidt und Margret Wohlfahrt-Mehrens. „Manufacturing Process for Improved Ultra-Thick Cathodes in High-Energy Lithium-Ion Batteries“. In: *Energy Technology* 8.2 (2020), S. 1–14. DOI: 10.1002/ente.201900167.

- [82] Johannes Landesfeind und Hubert A. Gasteiger. „Temperature and Concentration Dependence of the Ionic Transport Properties of Lithium-Ion Battery Electrolytes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.14 (2019), A3079–A3097. DOI: 10.1149/2.0571912jes.
- [83] Renjie Chen, Taolin Zhao, Xiaoxiao Zhang, Li Li und Feng Wu. „Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics“. In: *Nanoscale Horizons* 1.6 (2016), S. 423–444. DOI: 10.1039/c6nh00016a.
- [84] He Liu, Xinbing Cheng, Yan Chong, Hong Yuan, Jia-qi Huang und Qiang Zhang. „Particuology Advanced electrode processing of lithium ion batteries : A review of powder technology in battery fabrication“. In: *Particuology* 57 (2021), S. 56–71. DOI: 10.1016/j.partic.2020.12.003. URL: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2020.12.003>.
- [85] Nadine Zimmerer. *Untersuchung des Trocknungsverhaltens und der Ausbildung der Mikrostruktur von Anoden für Natrium-Ionen*. Techn. Ber. Karlsruhe: Institut für Thermische Verfahrenstechnik – Thin Film Technology, 2020.
- [86] Chaima Hamrita. *Elektrochemische Untersuchung von Hard Carbon als Aktivmaterial der Anode für die Natrium-Ionen Batterie*. Techn. Ber. Karlsruhe: Institut für Thermische Verfahrenstechnik – Thin Film Technology, 2021.
- [87] Dong Ren, Elliot Padgett, Yao Yang, Luxi Shen, Yun Shen, Barnaby D.A. Levin, Yingchao Yu, Francis J. Disalvo, David A. Muller und Héctor D. Abruña. „Ultrahigh Rate Performance of a Robust Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide Cathode with Preferentially Orientated Li-Diffusing Channels“. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 11.44 (2019), S. 41178–41187. DOI: 10.1021/acsami.9b05602.
- [88] Zhengrui Xu, Zhisen Jiang, Chunguang Kuai, Rong Xu, Changdong Qin, Yan Zhang, Muhammad Mominur Rahman, Chenxi Wei, Dennis Nordlund, Cheng Jun Sun, Xianghui Xiao, Xi Wen Du, Kejie Zhao, Pengfei Yan, Yijin Liu und Feng Lin. „Charge distribution guided by grain crystallographic orientations in polycrystalline battery materials“. In: *Nature Communications* 11.1 (2020), S. 1–9. DOI: 10.1038/s41467-019-13884-x. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-13884-x>.
- [89] Ming Jiang, Qian Zhang, Xiaochao Wu, Zhiqiang Chen, Dmitri L. Danilov, Rüdiger-A. Eichel und Peter H. L. Notten. „Synthesis of Ni-Rich Layered-Oxide Nanomaterials with Enhanced Li-Ion Diffusion Pathways as High-Rate Cathodes for Li-Ion Batteries“. In: *ACS Applied Energy Materials* 3.7 (2020), S. 6583–6590. DOI: 10.1021/acsaem.0c00765.
- [90] Zeheng Yang, Jianbo Lu, Doucheng Bian, Weixin Zhang, Xiaoning Yang, Jianfeng Xia, Gongde Chen, Heyun Gu und Guo Ma. „Stepwise co-precipitation to synthesize LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ one-dimensional hierarchical structure for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 272 (2014), S. 144–151. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.052. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.052>.

- [91] Bin Lin, Zhaoyin Wen, Zhonghua Gu und Shahua Huang. „Morphology and electrochemical performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode material by a slurry spray drying method“. In: *Journal of Power Sources* 175.1 (2008), S. 564–569. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.055.
- [92] Miodrag Oljaca, Berislav Blizanac, Aurelien Du Pasquier, Yipeng Sun, Ranko Bontchev, Arek Suszko, Ryan Wall und Kenneth Koehlert. „Novel Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ cathode morphologies for high power Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 729–738. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.102. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.102>.
- [93] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura und T. Ohzuku. „Crystal and electronic structures of superstructural Li(CoNiMn)O₂“. In: *Journal of Power Sources* (2003), S. 644–648. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00194-0.
- [94] William E. Gent, Yiyang Li, Sungjin Ahn, Jongwoo Lim, Yijin Liu, Anna M. Wise, Chirranjevi Balaji Gopal, David N. Mueller, Ryan Davis, Johanna Nelson Weker, Jin Hwan Park, Seok Kwang Doo und William C. Chueh. „Persistent State of Charge Heterogeneity in Relaxed, Partially Charged Li_{1-x}Ni₁₃Co₁₃Mn₁₃O₂ Secondary Particles“. In: *Advanced Materials* 28 (2016), S. 6631–6638. DOI: 10.1002/adma.201601273.
- [95] Di Chen, Dominik Kramer und M Reiner. „Chemomechanical fatigue of LiMn_{1.95}Al_{0.05}O₄ electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 259 (2018), S. 939–948. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.179.
- [96] Pengfei Liu, Rong Xu, Yijin Liu, Feng Lin und Kejie Zhao. „Computational Modeling of Heterogeneity of Stress, Charge, and Cyclic Damage in Composite Electrodes of Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.4 (2020). DOI: 10.1149/1945-7111/ab78fa.
- [97] Yang Bai, Kejie Zhao, Yao Liu, Peter Stein und Bai Xiang Xu. „A chemo-mechanical grain boundary model and its application to understand the damage of Li-ion battery materials“. In: *Scripta Materialia* 183 (2020), S. 45–49. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.027.
- [98] Aleksandr O. Kondrakov, Alexander Schmidt, Jin Xu, Holger Geßwein, Reiner Mönig, Pascal Hartmann, Heino Sommer, Torsten Brezesinski und Jürgen Janek. „Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 121.6 (2017), S. 3286–3294. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12885.
- [99] „Nanoflake-constructed porous Na₃V₂(PO₄)₃/C hierarchical microspheres as a bicontinuous cathode for sodium-ion batteries applications“. In: *Nano Energy* 60.March (2019), S. 312–323. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.03.066. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.066>.

- [100] Julian Zahnow, Tim Bernges, Amalia C. Wagner, Nicole Bohn, Joachim R. Binder, Wolfgang G. Zeier, Matthias T. Elm und Jürgen Janek. „Impedance analysis of NCM cathode materials – Electronic and ionic partial conductivity and the influence of microstructure“. In: *ACS Applied Energy Materials* (2020). DOI: 10.1021/acsaem.0c02606.
- [101] Subramanian Yuvaraj, Woong Oh und Won Sub Yoon. „Recent progress on sodium vanadium fluorophosphates for high voltage sodium-ion battery application“. In: *Journal of Electrochemical Science and Technology* 10.1 (2019), S. 1–13. DOI: 10.5229/JECST.2019.10.1.1.
- [102] Haifeng Jiang, Xiaoyi Cai, Zhan Wang, Lili Zhang, Lijun Zhou, Linfei Lai und Xiang Liu. „Selection of graphene dopants for Na₃V₂(PO₄)₃ graphene composite as high rate, ultra long-life sodium-ion battery cathodes“. In: *Electrochimica Acta* 306 (2019), S. 558–567. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.132. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.132>.
- [103] Limin Zhu, Qiancheng Sun, Lingling Xie und Xiaoyu Cao. „Na₃V₂(PO₄)₃@NC composite derived from polyaniline as cathode material for high-rate and ultralong-life sodium-ion batteries“. In: *International Journal of Energy Research* 44.6 (2020), S. 4586–4594. DOI: 10.1002/er.5239.
- [104] G. Meligrana, S. Ferrari, L. Lucherini, J. Celè, F. Colò, J. Brugger, C. Ricciardi, R. Ruffo und C. Gerbaldi. „Na₃V₂(PO₄)₃-Supported Electrospun Carbon Nanofiber Nonwoven Fabric as Self-Standing Na-Ion Cell Cathode“. In: *ChemElectroChem* 7.7 (2020), S. 1652–1659. DOI: 10.1002/ce1c.202000345.
- [105] Xing Shen, Yuefeng Su, Ni Yang, Xiaoping Jiang, Xingxing Liu, Junlin Mo, Yan Ran und Feng Wu. „Xing Shen, Yuefeng Su, * Ni Yang, Xiaoping Jiang, Xingxing Liu, Junlin Mo, Yan Ran, and Feng Wu*“. In: 2 (2022). DOI: 10.1021/acssami.2c12685.
- [106] Yangyang Huang, Yuheng Zheng, Xiang Li, Felix Adams, Wei Luo, Yunhui Huang und Liangbing Hu. „Electrode Materials of Sodium-Ion Batteries toward Practical Application“. In: *ACS Energy Letters* 3.7 (2018), S. 1604–1612. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00609.
- [107] Marcel Häringer. „Synthese und Hochskalierung hierarchisch strukturierter NASICON- Materialien als Kathodenmaterial für Natrium-Ionen-Batterien (in Bearbeitung)“. Doktorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
- [108] Murat Ates und Achref Chebil. „Supercapacitor and battery performances of multi-component nanocomposites: Real circuit and equivalent circuit model analysis“. In: *Journal of Energy Storage* 53 (2022), S. 105093.
- [109] Michael Weiss. „Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien“. Diss. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020.
- [110] Jan Philipp Schmidt, Thorsten Chrobak, Moses Ender, Jörg Illig, Dino Klotz und Ellen Ivers-Tiffée. „Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5342–5348. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.121. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>.

- [111] Alexandros Ch. Lazanas und Mamas I. Prodromidis. „Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial“. In: *ACS Measurement Science Au* (2023). DOI: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070.
- [112] Andrzej Lasia. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Bd. 9781461489. 2014, S. 1–367. DOI: 10.1007/978-1-4614-8933-7.
- [113] Jun Huang, Yu Gao, Jin Luo, Shangshang Wang, Chenkun Li, Shengli Chen und Jianbo Zhang. „Editors’ Choice—Review—Impedance Response of Porous Electrodes: Theoretical Framework, Physical Models and Applications“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.16 (2020), S. 166503. DOI: 10.1149/1945-7111/abc655.
- [114] Juan Bisquert, Germà Garcia-Belmonte, Francisco Fabregat-Santiago und Albert Compte. „Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes“. In: *Electrochemistry Communications* 1 (1999), S. 429–435.
- [115] Juan Bisquert. „Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000), S. 4185–4192. DOI: 10.1039/b001708f.
- [116] Evgenij Barsoukov und J. Ross Macdonald, Hrsg. *Impedance Spectroscopy*. 3. John Wiley and Sons, Inc., 2018, S. 1021–1024. DOI: 10.1002/9781119288190.ch188.
- [117] Fezzeh Pouraghajan, Hannah Knight, Michael Wray, Brian Mazzeo, Ram Subbaraman, Jake Christensen und Dean Wheeler. „Quantifying Tortuosity of Porous Li-Ion Battery Electrodes: Comparing Polarization-Interrupt and Blocking-Electrolyte Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.11 (2018), A2644–A2653. DOI: 10.1149/2.0611811jes.
- [118] Johannes Landesfeind, Johannes Hattendorff, Andreas Ehrl, Wolfgang A. Wall und Hubert A. Gasteiger. „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1373–A1387. DOI: 10.1149/2.1141607jes.
- [119] Johannes Martin Landesfeind. „Determination of Physical and Electrochemical Parameters for Lithium-Ion Batteries and Advanced Electrochemical Impedance Analysis“. Diss. TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN, 2018.
- [120] Trishank Sharma, Thomas Holm, J. A. Diaz-Real und Walter Mérida. „Experimental verification of pore impedance theory: Drilled graphite electrodes with gradually more complex pore size distribution“. In: *Electrochimica Acta* 317 (2019), S. 528–541. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.119.
- [121] Wenxiu Wang, Daniel Juarez-Robles und Partha P. Mukherjee. „Electroanalytical Quantification of Electrolyte Transport Resistance in Porous Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), S. 080510. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8975.
- [122] Stefan Oswald, Daniel Pritzl, Morten Wetjen und Hubert A. Gasteiger. „Novel Method for Monitoring the Electrochemical Capacitance by In Situ Impedance Spectroscopy as Indicator for Particle Cracking of Nickel-Rich NCMs: Part I. Theory and Validation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.10 (2020), S. 100511. DOI: 10.1149/1945-7111/ab9187.

-
- [123] Richard Sim, Steven Lee, Wangda Li und Arumugam Manthiram. „Influence of Calendering on the Electrochemical Performance of LiNi_{0.9}Mn_{0.05}Al_{0.05}O₂ Cathodes in Lithium-Ion Cells“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021), S. 42898.
- [124] Johannes Landesfeind, Martin Ebner, Askin Eldiven, Vanessa Wood und Hubert A. Gasteiger. „Tortuosity of Battery Electrodes: Validation of Impedance-Derived Values and Critical Comparison with 3D Tomography“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.3 (2018), A469–A476. DOI: 10.1149/2.0231803jes.
- [125] Jože Moškon und Miran Gaberšček. „Transmission line models for evaluation of impedance response of insertion battery electrodes and cells“. In: *Journal of Power Sources Advances* 7. January (2021), S. 100047. DOI: 10.1016/j.powera.2021.100047.
- [126] K. Želič, T. Katrašnik und Mi. Gaberšček. „Derivation of Transmission Line Model from the Concentrated Solution Theory (CST) for Porous Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021). DOI: 10.1149/1945-7111/ac1314.
- [127] Akihiko Kono, Hiroaki Urushibata und Yoji Fujita. „Dynamic Characteristic Analysis and Visualization of Current – Voltage Distribution in Pores of Lithium-Ion Battery“. In: *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020), S. 160519. DOI: 10.1149/1945-7111/abcd49.
- [128] Marco Musiani, Mark Orazem, Bernard Tribollet und Vincent Vivier. „Impedance of blocking electrodes having parallel cylindrical pores with distributed radii“. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011), S. 8014–8022. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.004. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.004>.
- [129] Carlos Pastor-Fernández, Kotub Uddin, Gael H. Chouchelamane, W. Dhammika Widanage und James Marco. „A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems“. In: *Journal of Power Sources* 360 (2017), S. 301–318. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.042.
- [130] Valérie Charbonneau, Andrzej Lasia und Gessie Brisard. „Impedance studies of Li⁺ diffusion in nickel manganese cobalt oxide (NMC) during charge/discharge cycles“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2020), S. 113944. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113944. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113944>.
- [131] Nina Meddings, Marco Heinrich, Frédéric Overney, Jong Sook Lee, Vanesa Ruiz, Emilio Napolitano, Steffen Seitz, Gareth Hinds, Rinaldo Raccichini, Miran Gaberšček und Juyeon Park. „Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review“. In: *Journal of Power Sources* 480 (2020), S. 228742. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [132] Daniel Pritzl, Andreas E. Bumberger, Morten Wetjen, Johannes Landesfeind, Sophie Solchenbach und Hubert A. Gasteiger. „Identifying Contact Resistances in High-Voltage Cathodes by Impedance Spectroscopy“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.4 (2019), A582–A590. DOI: 10.1149/2.0451904jes.

- [133] Fezzeh Pouraghajan, Andrea I. Thompson, Emilee E. Hunter, Brian Mazzeo, Jake Christensen, Ram Subbaraman, Michael Wray und Dean Wheeler. „The effects of cycling on ionic and electronic conductivities of Li-ion battery electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 492. September 2020 (2021), S. 229636. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229636. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229636>.
- [134] Johannes Landesfeind, Daniel Pritzl und Hubert A. Gasteiger. „An Analysis Protocol for Three-Electrode Li-Ion Battery Impedance Spectra: Part I. Analysis of a High-Voltage Positive Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1773–A1783. DOI: 10.1149/2.0131709jes.
- [135] Miran Gaberscek, Joze Moskon, Bostjan Erjavec, Robert Dominko und Janez Jamnik. „The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: The meaning of the high-frequency impedance arc“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.10 (2008). DOI: 10.1149/1.2964220.
- [136] Jimmy Jiahong Kuo, Stephen Dongmin Kang und William C Chueh. „Contact Resistance of Carbon – Li_x (Ni, Mn, Co) O₂ Interfaces“. In: *Advanced Energy Materials* 2201114 (2022). DOI: 10.1002/aenm.202201114.
- [137] Sophie Solchenbach, Xinyi Huang, Daniel Josef Pritzl, Johannes Landesfeind und Hubert Gasteiger. „Monitoring SEI Formation on Graphite Electrodes in Lithium-Ion Cells by Impedance Spectroscopy“. In: *Journal of The Electrochemical Society* (2021). DOI: 10.1149/1945-7111/ac3158.
- [138] Nobuhiro Ogihara, Shigehiro Kawauchi, Chikaaki Okuda, Yuichi Itou, Yoji Takeuchi und Yoshio Ukyo. „Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.7 (2012), A1034–A1039. DOI: 10.1149/2.057207jes.
- [139] Yuichi Itou, Nobuhiro Ogihara und Shigehiro Kawauchi. „Role of conductive carbon in porous li-ion battery electrodes revealed by electrochemical impedance spectroscopy using a symmetric cell“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 124.10 (2020), S. 5559–5564. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11929.
- [140] Yoshinao Hoshi, Yuki Narita, Keiichiro Honda, Tomomi Ohtaki, Isao Shitanda und Masayuki Itagaki. „Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method“. In: *Journal of Power Sources* 288 (2015), S. 168–175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.065.
- [141] Sophie Solchenbach, Daniel Pritzl, Edmund Jia Yi Kong, Johannes Landesfeind und Hubert A. Gasteiger. „A Gold Micro-Reference Electrode for Impedance and Potential Measurements in Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.10 (2016), A2265–A2272. DOI: 10.1149/2.0581610jes.

- [142] Fabian Linsenmann, Daniel Pritzl und Hubert A. Gasteiger. „A Reference Electrode for In Situ Impedance Measurements in Sodium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.15 (2019), A3668–A3674. DOI: 10.1149/2.0741915jes.
- [143] *The Specification For Hard Carbon GNBHC-240*. Techn. Ber.
- [144] *Kuranode - Biohardcarbon*. Techn. Ber. 2019.
- [145] Eike Herbst. *Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Batteriepasten mit nanoporösen Partikeln für Kathoden von Li-Ionen-Batterien*. Techn. Ber. Karlsruhe: Institut für Thermische Verfahrenstechnik – Thin Film Technology, 2021.
- [146] Julian Klemens, Luca Schneider, David Burger, Nadine Zimmerer, Marcus Müller, Werner Bauer, Helmut Ehrenberg, Philip Scharfer und Wilhelm Schabel. „Process and Drying Behavior Toward Higher Drying Rates of Hard Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries with Different Particle Sizes : An Experimental Study in Comparison to Graphite for Lithium-Ion-Batteries“. In: *Energy Technology* 2300338 (2023). DOI: 10.1002/ente.202300338.
- [147] Andreas Gyulai. „Dry manufacturing of LIB cathodes by direct powder compaction in a two-roll calender“. Doktorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
- [148] Andreas Gyulai, Werner Bauer und Helmut Ehrenberg. „Dry electrode manufacturing in a calender : The role of powder premixing for electrode quality and electrochemical performance“. In: *ACS Appl. Energy Mater* (2023). DOI: 10.1021/acsaem.2c03755.
- [149] Joshua Atencio Psille. *Tortuositätsuntersuchungen in Abhängigkeit der Carbon-Binder-Domäne mittels Impedanz Spektroskopie an trockenhergestellten NMC622 Kathoden für Lithium-Ionen Batterien*. Techn. Ber. Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme, 2022.
- [150] E. W. Washburn. „Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 7.4 (1921), S. 115–116. DOI: 10.1073/pnas.7.4.115.
- [151] Linus Froboese, Paul Titscher, Bastian Westphal, Wolfgang Haselrieder und Arno Kwade. „Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes – Structure and diffusion coefficient determination“. In: *Materials Characterization* 133.March (2017), S. 102–111. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.09.002. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.09.002>.
- [152] Andreas Hofmann, Zhengqi Wang, Sebastian Pinto Bautista, Marcel Weil, Freya Müller, Robert Löwe, Luca Schneider, Ijaz Ul Mohsin und Thomas Hanemann. „Comprehensive characterization of propylene carbonate based liquid electrolyte mixtures for sodium-ion cells“. In: *Electrochimica Acta* 403 (2021), S. 139670. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139670. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139670>.
- [153] Nicolaj Kaden, Nicolas Schlüter, Ruben Leithoff, Sinan Savas, Simon Grundmeier und Klaus Dröder. „Influence of the lamination process on the wetting behavior and the wetting rate of lithium-ion batteries“. In: *Processes* 9.10 (2021). DOI: 10.3390/pr9101851.

- [154] Jan Bernd Habedank, Florian J. Günter, Nicolas Billot, Ralph Gilles, Tobias Neuwirth, Gunther Reinhart und Michael F. Zaeh. „Rapid electrolyte wetting of lithium-ion batteries containing laser structured electrodes: in situ visualization by neutron radiography“. In: *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 102.9-12 (2019), S. 2769–2778. DOI: 10.1007/s00170-019-03347-4.
- [155] Florian J. Günter, Jan Bernd Habedank, David Schreiner, Tobias Neuwirth, Ralph Gilles und Gunther Reinhart. „Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), A3249–A3256. DOI: 10.1149/2.0081814jes.
- [156] F. J. Günter, J. Keilhofer, V. Böhm, R. Daub und G. Reinhart. „Wetting and Inductivity in the Impedance Behavior of Large Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 169.5 (2022), S. 050522. DOI: 10.1149/1945-7111/ac6aec.
- [157] Thomas Knoche und Gunther Reinhart. „Electrolyte Filling of Large-Scale Lithium-Ion Batteries: Challenges for Production Technology and Possible Approaches“. In: *Applied Mechanics and Materials* 794 (2015), S. 11–18. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.794.11.
- [158] Jara Abu Tayeh. *Untersuchung des Einflusses der Pastenformulierung und der Prozessbedingungen auf die Herstellung von hierarchisch strukturierten Elektroden für Natrium-Ionen-Batterien Investigation of the influence of slurry formulation and*. Techn. Ber. Karlsruhe, 2021.
- [159] Xuekun Lu, Sohrab R. Daemi, Antonio Bertei, Matthew D.R. Kok, Kieran B. O’Regan, Lara Rasha, Juyeon Park, Gareth Hinds, Emma Kendrick, Dan J.L. Brett und Paul R. Shearing. „Supporting Information - Microstructural Evolution of Battery Electrodes During Calendering“. In: (2020).
- [160] Wonhee Kim, Daeun Jang und Hyeong Jin Kim. „Understanding electronic and Li-ion transport of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ electrodes affected by porosity and electrolytes using electrochemical impedance spectroscopy“. In: *Journal of Power Sources* 510 (2021), S. 230338. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230338.
- [161] Denny Schmidt, Marc Kamlah und Volker Knoblauch. „Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes“. In: *Journal of Energy Storage* 17 (2018), S. 213–223. DOI: 10.1016/j.est.2018.03.002.
- [162] Sangchai Sarawutanukul, Chanikarn Tomon, Nutthaphon Phattharasupakun, Salatan Duangdangchote, Farkfun Duriyasart, Poramane Chiochan und Montree Sawangphruk. „Optimization of the Electrode Properties for High-Performance Ni-Rich Li-Ion Batteries“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13.26 (2021), S. 30643–30652. DOI: 10.1021/acami.1c07019.
- [163] Dario Cericola und Michael E. Spahr. „Impedance Spectroscopic Studies of the Porous Structure of Electrodes containing Graphite Materials with Different Particle Size and Shape“. In: *Electrochimica Acta* 191 (2016), S. 558–566. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.121.

- [164] Chris Meyer, Henrike Bockholt, Wolfgang Haselrieder und Arno Kwade. „Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 249 (2017). DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.05.031.
- [165] Abbos Shodiev, Mehdi Chouchane, Miran Gaberscek, Oier Arcelus, Jiahui Xu, Hassan Oularbi, Jia Yu, Jianlin Li, Mathieu Morcrette und Alejandro A. Franco. „Deconvoluting benefits of porosity distribution in layered electrodes on electrochemical performance of Li-ion batteries“. In: *Energy Storage Materials* 47 (2022), S. 462–471. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.01.058.
- [166] Hyun Kon Song, Hee Young Hwang, Kun Hong Lee und Le H. Dao. „Effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 45 (2000), S. 2241–2257. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00436-3.
- [167] Hyun Kon Song und Kun Hong Lee. „Electrochemical porosimetry“. In: *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 151.3 (2004), E102–E109. DOI: 10.1557/proc-699-r7.7.
- [168] Samuel J. Cooper, Antonio Bertei, Donal P. Finegan und Nigel P. Brandon. „Simulated impedance of diffusion in porous media“. In: *Electrochimica Acta* 251 (2017), S. 681–689. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.07.152. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.152>.
- [169] Tuan Tu Nguyen, Arnaud Demortière, Benoit Fleutot, Bruno Delobel, Charles Delacourt und Samuel J. Cooper. „The electrode tortuosity factor: why the conventional tortuosity factor is not well suited for quantifying transport in porous Li-ion battery electrodes and what to use instead“. In: *npj Computational Materials* 6.1 (2020). DOI: 10.1038/s41524-020-00386-4.
- [170] Masayuki Itagaki, Satoshi Suzuki und Isao Shitanda. „Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model“. In: 164 (2007), S. 415–424. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.077.
- [171] Masayuki Itagaki, Yasunari Hatada, Isao Shitanda und Kunihiro Watanabe. „Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure“. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), S. 6255–6262. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.10.016. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.016>.
- [172] Rama Kant und Maibam Birla Singh. „Theory of the Electrochemical Impedance of Mesoporous Electrodes Embedded with Heterogeneous Micropores“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017), S. 7164–7174. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01287.
- [173] Matthias Neumann, Luca Schneider, Marcel Häring, Markus Osenberg, André Hilger, Ingo Manke, Werner Bauer, Joachim R. Binder und Volker Schmidt. „QUANTIFYING THE IMPACT OF CALENDARING ON THE MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED Na₃V(PO)₃/C-CATHODES FOR SODIUM-ION BATTERIES BASED ON SYNCHROTRON TOMOGRAPHY - (in Bearbeitung)“. In: ()

Publikationen

A Publikationen

M. Müller, **L. Schneider**, N. Bohn, J.R. Binder, and W. Bauer. Effect of Nanostructured and Open-Porous Particle Morphology on Electrode Processing and Electrochemical Performance of Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 1993–2003, (2021).

A. Hofmann, Z. Wang, S.P. Bautista, M. Weil, F. Müller, R. Löwe, **L. Schneider**, I.U. Mohsin, and T. Hanemann. Comprehensive characterization of propylene carbonate based liquid electrolyte mixtures for sodium-ion cells. *Electrochim. Acta* 403, 139670, (2021).

L. Schneider, J. Klemens, E.C. Herbst, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, and H. Ehrenberg. Transport Properties in Electrodes for Lithium-Ion Batteries – Comparison of Compact versus Porous NCM Particles. *J. Electrochem. Soc.* 169. (2022).

J. Klemens, **L. Schneider**, E.C. Herbst, N. Bohn, M. Müller, W. Bauer, P. Scharfer, and W. Schabel. Drying of NCM Cathode Electrodes with Porous, Nanostructured Particles Versus Compact Solid Particles: Comparative Study of Binder Migration as a Function of Drying Conditions. *Energy Technol.* 2100985. (2022).

I.U. Mohsin, **L. Schneider**, M. Häringer, C. Ziebert, M. Rohde, W. Bauer, H. Ehrenberg, and H.J. Seifert. Heat generation and degradation mechanisms studied on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ positive electrode material in full pouch / coin cell assembly. *J. Power Sources.* 545. 231901. (2022).

M. Baumann, M. Häringer, M. Schmidt, **L. Schneider**, J.F. Peters, W. Bauer, J.R. Binder, and M. Weil. Prospective Sustainability Screening of Sodium-Ion Battery Cathode Materials. *Adv. Energy Mater.* 2202636, (2022).

H. Liu, M. Baumann, X. Dou, J. Klemens, **L. Schneider**, P. Scharfer, H. Ehrenberg, A. Wurba, H. Marcel, W. Schabel, J. Fleischer, N. Von Der A, and M. Weil. Tracing the technology development and trends of hard carbon anode materials - A market and patent analysis. *J. Energy Storage.* 56, 105964, (2022).

I.U. Mohsin, **L. Schneider**, Z. Yu, W. Cai, and C. Ziebert. Enabling the Electrochemical Performance of Maricite- NaMnPO_4 and Maricite- NaFePO_4 Cathode Materials in Sodium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem.* 2023. 9. (2023).

J. Klemens, D. Burger, **L. Schneider**, S. Spiegel, M. Müller, W. Bauer, P. Scharfer, und W. Schabel. Drying of Compact and Porous NCM Cathode Electrodes in Different Multilayer Architectures: Influence of Layer Configuration and Drying Rate on Electrode Properties. *Energy Technol.* 2300267, (2023).

J. Klemens, **L. Schneider**, D. Burger, N. Zimmerer, M. Müller, W. Bauer, H. Ehrenberg, P. Scharfer, W. Schabel. Process and Drying Behavior Toward Higher Drying Rates of Hard Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries with Different Particle Sizes : An Experimental Study in Comparison to Graphite for Lithium-Ion-Batteries. *Energy Technol.* 2300338, (2023).

M. Neumann, **L. Schneider**, M. Häringer, M. Osenberg, A. Hilger, I. Manke, W. Bauer, J.R. Binder und V. Schmidt, QUANTIFYING THE IMPACT OF CALENDERING ON THE MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO})_3/\text{C}$ - CATHODES FOR SODIUM-ION BATTERIES BASED ON SYNCHROTRON TOMOGRAPHY - (in Bearbeitung).

B Konferenzbeiträge

L. Schneider, M. Häringer, M. Müller, W. Bauer, H. Ehrenberg. Influence of the Calendering Process on the Coating Properties and Electrochemistry of Cathodes for Sodium-Ion Batteries. International Battery Production Conference - IBPC. Poster (2020)

L. Schneider, M. Häringer, J. Klemens, M. Müller, W. Bauer and H. Ehrenberg. Electrode-Processing using porous nano-structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) for Sodium-Ion Batteries. Materials Science and Engineering - MSE. Poster. (2020)

L. Schneider, J. Klemens, E. C. Herbst, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer and H. Ehrenberg. Tortuosity Investigations on Cathodes with Porous Nanostructured vs. Bulk NMC Particles. International Battery Production Conference - IBPC. Poster (2021)

L. Schneider, M. Müller, W. Bauer and H. Ehrenberg. Cathode Tortuosity: Porous Nanostructured vs. Bulk Particles. Post-Lithium Research: Women in Focus. Poster. (2021)

L. Schneider, M. Häringer, J. Klemens, H. Darjazi, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, F. Nobili, W. Bauer and H. Ehrenberg. Ion Transport Investigations on Hierarchically Structured Cathodes with Nano Porous Particles for Sodium-Ion Batteries. International Battery Production Conference - IBPC. Vortrag (2022)

L. Schneider, J. Klemens, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer and H. Ehrenberg. Tortuosity Investigations at Cathodes with various Particle Morphologies for Lithium- and Sodium-Ion Batteries. Materials Science and Engineering - MSE. Vortrag. (2022)

L. Schneider, J. Klemens, M. Häringer, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, F. Nobili, W. Bauer and H. Ehrenberg. Transport Behavior in the Pore Structure of Hierarchical Structured Electrodes. POLiS Conclave. Poster (2022)

C Betreute Abschlussarbeiten

C. Hamrita. Elektrochemische Untersuchung von Hard Carbon als Aktivmaterial der Anode für die Natrium-Ionen Batterie. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021.

E. Herbst. Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Batteriepasten mit nanoporösen Partikeln für Kathoden von Li-Ionen-Batterien. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021.

D. Burger. Untersuchung der Strukturoptimierung und des Trocknungsverhaltens von mehrlagigen Elektroden mit verschiedenen Partikelmorphologien von Kathoden für Li-Ionen-Batterien. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2022.

J. Atencio Psille. Tortuositätsuntersuchungen in Abhängigkeit der Carbon-Binder-Domäne mittels Impedanz Spektroskopie an trockenhergestellten NMC622 Kathoden für Lithium-Ionen Batterien. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2022.