

Untersuchungen zum Einfluss von
Elektrodenkennwerten auf die Performance
kommerzieller graphitischer Anoden in
Lithium-Ionen-Batterien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Martin Zier
geboren am 29.04.1985

eingereicht am
26.08.2014

angefertigt an der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität
Dresden im Fachbereich Werkstoffwissenschaft. In Kooperation mit dem
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden
und der Li-Tec Battery GmbH Kamenz.

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Eckert

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Für Werner Zier

„Der Einfall ersetzt nicht die Arbeit“ Max Weber

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in das Thema	1
2	Zur Elektrochemie	5
2.1	Elektrochemische Grundlagen	6
2.1.1	Thermodynamik – Die Entstehung der Zellspannung.....	6
2.1.2	Kinetik – Die Ursache der Überspannungen	8
2.1.3	Kinetik – Ladungstransfer und geschwindigkeitsbestimmender Schritt..	11
2.2	Vorgänge an der Graphitanode	16
2.2.1	Verwendung graphitischer Kohlenstoffe für die Lithium-Interkalation ..	16
2.2.2	Staging bei der Interkalation von Lithium	17
2.2.3	Solid Electrolyte Interphase (SEI).....	21
2.2.4	Diffusion während der Interkalation.....	22
2.2.5	Parasitäre Abscheidung metallischen Lithiums	24
3	Experimentelles und Methodik	27
3.1	Materialien und Elektroden.....	27
3.2	Elektrochemische Messzellen	28
3.3	Elektrochemische Charakterisierung.....	29
3.3.1	Messgeräte und Messverfahren.....	29
3.3.2	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche.....	30
3.3.3	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.....	31
3.3.4	Polarization Resistance Technique (Lineare Polarisation)	32
3.3.5	Lithium-Abscheidung.....	32
3.4	Materialanalytik.....	33
3.4.1	Elektronenmikroskopie.....	33
3.4.2	Photoelektronenspektroskopie	35
3.5	Kontrastierung mit Osmiumtetroxid (OsO_4)	35
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Grundlegende Charakterisierung	38
4.1.1	Verwendung von Referenzelektroden.....	38
4.1.2	Formierung und SEI-Bildung.....	40
4.1.3	Elektrochemisch aktive Oberfläche.....	42
4.2	Chemischer Diffusionskoeffizient	45
4.2.1	Verwendung von Zyklovoltammetrie.....	45

4.2.2	Verwendung der Potentialschrittmethod (PITT)	47
4.2.3	Einfluss von Elektrodendicke und Aktivmaterial	49
4.2.4	Einfluss der Temperatur	53
4.2.5	Einfluss der Reaktionsrichtung	55
4.3	Austauschstromdichte.....	60
4.3.1	Parameterwahl	60
4.3.2	Temperaturabhängigkeit.....	62
4.3.3	Aktivierungsenergie der beobachteten Vorgänge.....	65
4.4	Verhalten unter Strombelastung	68
4.4.1	Zyklovoltammetrie - Einfluss der Beschichtungsdicke	68
4.4.2	Zyklovoltammetrie - Einfluss des Aktivmaterials.....	70
4.4.3	Zyklovoltammetrie - Einfluss der Temperatur	71
4.4.4	Stromratenfestigkeit	73
4.5	Parasitäre Lithium-Abscheidung.....	76
4.5.1	Provozierte Abscheidung und Auflösung	76
4.5.2	Unterscheidung von Interkalation und Plating	78
4.5.3	Stabilität von Lithium-Dendriten	81
4.6	Osmiumtetroxid-Färbung graphitischer Anoden	84
4.7	Oberflächenmodifikation mit Zinn	90
4.7.1	Mit Zinn beschichtete Elektroden.....	90
4.7.2	Elektrochemische Aktivität der Zinn-Beschichtung	92
4.7.3	Einfluss der Zinn-Beschichtung auf die Elektrodenreaktion	94
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
	Anhang	107
	Literaturverzeichnis	112
	Symbole und Abkürzungen	125
	Veröffentlichungen und Beiträge	128
	Danksagung	129

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Reale Zellspannung und Überpotentiale als Funktion der Stromdichte j .	11
Abbildung 2.2 Elektrodenprozesse an einer Graphitanode.	12
Abbildung 2.3 Stromdichte-Potential-Kurven für verschiedene Transferkoeffizienten α .	15
Abbildung 2.4 Struktur des Graphits.	17
Abbildung 2.5 Potentialverlauf beim Laden und Entladen einer Graphitelektrode.	18
Abbildung 2.6 Zyklovoltammogramm einer Graphitelektrode aufgenommen bei $1 \mu\text{V/s}$.	20
Abbildung 3.1 Dreielektroden-Zelle mit Eintragung der Elektroden und Potentiale.	29
Abbildung 3.2 Schema der Bedampfungskammer mit den wichtigsten Komponenten.	36
Abbildung 4.1 Potentialbetrachtungen zur Auswirkung einer Referenzelektrode.	39
Abbildung 4.2 Maximale Elektrodenkapazität SOC100.	41
Abbildung 4.3 Irreversible Verluste des 1. und 2. Formierungszyklus.	42
Abbildung 4.4 Zyklovoltammogramme verschiedener Graphite: Vergleich zur Literatur.	45
Abbildung 4.5 Maximalstrom I_p über Wurzel der Vorschubrate nach Sevcik.	46
Abbildung 4.6 Diffusionskoeffizient der MCMB-Serie verschiedener Elektrodendicken.	50
Abbildung 4.7 Verläufe der Stromtransienten der Titrationsmethode.	51
Abbildung 4.8 Diffusionskoeffizienten der SLP30-Serie verschiedener Elektrodendicken.	52
Abbildung 4.9 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.	54
Abbildung 4.10 Diffusionskoeffizienten für MCMB im Lade- und Entladevorgang.	55
Abbildung 4.11 Potentiallagen der Diffusionsminima des Lade- und Entladevorgangs.	56
Abbildung 4.12 Abweichungen der Potentiallage der D_{chem} -Minima am Beispiel SLP30.	57
Abbildung 4.13 Charakteristische Frequenz des Ladungstransfers.	62
Abbildung 4.14 Arrhenius-Auftragung der Elektrodenprozesse.	66
Abbildung 4.15 Zyklovoltammetrie: Einfluss der Beschichtungsdicke der Elektroden.	69
Abbildung 4.16 Zyklovoltammetrie: Einfluss des Graphits.	71
Abbildung 4.17 Zyklovoltammetrie: Einfluss der Temperatur.	72
Abbildung 4.18 Strombelastung unter Variation der C-Rate.	74
Abbildung 4.19 Kristallisationsüberspannung für Lithium auf Kupfer und Graphit.	77
Abbildung 4.20 Theoretische Aufteilung des Zellgesamtstroms.	79
Abbildung 4.21 Morphologie von Lithium-Abscheidungen auf Graphit.	79
Abbildung 4.22 Berechnete Aufteilung des Gesamtstroms in einer Graphitanode.	80
Abbildung 4.23 Schema eines Lithium-Dendriten auf Graphit.	82
Abbildung 4.24 Außenstromlose Interkalation von Lithium-Dendriten.	83
Abbildung 4.25 TEM-Aufnahmen kontrastierter Graphitpartikel.	86
Abbildung 4.26 Lithium-Dendriten auf Kupferfolie nach OsO_4 -Behandlung.	87
Abbildung 4.27 Nachweisbarkeit von Lithium auf graphitischen Elektroden.	89
Abbildung 4.28 REM-Aufnahmen der Zinn-Beschichtung der MCMB/I-190 Elektrode.	91

Abbildung 4.29 Differentielle Kapazität und Diffusionskoeffizient bei Sn-Beschichtung .	92
Abbildung 4.30 REM-Aufnahmen der Zinn-Beschichtung nach der Zyklierung.....	94
Abbildung 4.31 Abhängigkeit der Stromantwort von der Oberflächenbeschichtung.	95
Abbildung 4.32 Abhängigkeit der Stromantwort von der Masse und OF-Beschichtung .	96
Abbildung 4.33 Temperaturvergleich der zinnbeschichteten Elektroden im CV.	96
Abbildung 4.34 Kristallisationsüberspannung für Li bei Zinnbeschichtung.	97
Abbildung 5.1 Schema der Einflussfaktoren auf die Anodenperformance.	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Bezeichnung und Zusammensetzung der Stages	18
Tabelle 2 Diffusionskoeffizienten für verschiedene Kohlenstoffe und Methoden.	24
Tabelle 3 Verwendete Aktivmaterialien und Elektroden.	27
Tabelle 4 Charakteristische Oberflächenwerte der Elektroden.	43
Tabelle 5 Vorschubraten Polarisation	61
Tabelle 6 Unkorrigierte Austauschstromdichten i_0 für MCMB/I-190.	63
Tabelle 7 Korrigierte Austauschstromdichten i_0 für MCMB/I-190.	64
Tabelle 8 Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse.	66

1 Einführung in das Thema

Das 21. Jahrhundert steht im Zeichen eines bewussten und nachhaltigen Umgangs mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen und der Umwelt. Die Abkehr von konventionellen und fossilen Energieträgern hin zu einer klimafreundlicheren Energieerzeugung ist politisch und gesellschaftlich motiviert, stellt aber gleichzeitig enorme Herausforderungen, insbesondere an die Industrie¹. Auf Europas Weg zu einem ressourcenschonenden Umgang mit Energie erfüllt Deutschland eine Vorreiterrolle. Mit der Energiewende, Deutschlands größtem Modernisierungsprojekt, sollen 80 % des Energiebedarfes im Jahr 2050 aus den sogenannten „Erneuerbaren Energien“ bereitgestellt werden². Dazu ist eine Vielzahl von Umstellungen notwendig. Der Wechsel von fossilen Energieträgern und den damit verbundenen zentralen Kraftwerken zu einer regenerativen Energieerzeugung ist verbunden mit einer Dezentralisierung der Energieversorgung.

Weiterhin geht der steigende Anteil regenerativer Energie aus Windkraft- und Solaranlagen an der Bruttostromerzeugung mit einer kaum vorhersagbaren Verfügbarkeit der Energiequellen einher. Somit wird die simultane Reduzierung der Grundversorgung durch den Rückbau konventioneller Kraftwerke in Zukunft einer stetigen Umverteilung von erzeugter und benötigter Energie bedürfen. Diese Aufgabe, das heißt die Gewährleistung der Stabilität des (deutschen) Stromnetzes, werden Energiespeicher erfüllen müssen. Eine erfolgreiche Energiewende hängt somit wesentlich von den verfügbaren Speichertechnologien ab.

Für schnelle Lastwechsel, wie sie die starke Fluktuation der Energie aus Sonne und Wind fordert, eignen sich jedoch nicht alle Arten von Energiespeichern. Elektrochemische Systeme können eine hohe elektrische Leistung innerhalb weniger Sekundenbruchteile bereitstellen oder aufnehmen und eignen sich somit sehr gut für die Pufferung von Last- und Verbrauchsspitzen. Erste große stationäre Speichersysteme auf Lithium-Ionen-Basis wurden bereits zur Netzstabilisierung installiert^{3,4}.

In diesem Kontext kommt auch der Elektromobilität eine entscheidende Bedeutung zu. Das Stromnetz der Zukunft - „Smart-Grid“ - sieht eine direkte Integration von Elektrofahrzeugen in die Pufferung erneuerbarer Energien vor. Neben einem geräusch- und emissionsärmeren Verkehr wird die Elektromobilität somit zur Stabilisierung des Netzes beitragen und stellt einen wichtigen Aspekt auf dem Weg zur Ressourcen- und Umweltschonung dar. Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB)⁵ erachtet schon heute „Elektrofahrzeuge und Strom aus Wind oder Sonne“ als „ideale Partner – mobil und emissionsfrei“.

Unabhängig davon, ob stationär oder mobil, die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) bildet einen zentralen Aspekt der Energiespeicherung und hat sich längst - wenn auch eher unmerklich - am Markt der transportablen Elektronik etabliert. Verglichen mit anderen elektrochemischen Energiespeichern, wie etwa den Blei- oder Alkaline-Batterien, liegt der größte Vorteil der LIB-Technologie in ihrer hohen Energiedichte. Sie ist somit prädestiniert für den mobilen Einsatz, doch die gewachsenen Anforderungen an Lebensdauer, Sicherheit und Zuverlässigkeit für den Einsatz in Elektrofahrzeugen, erschweren die Etablierung in diesem aufstrebenden Sektor⁶. Hinzu kommen hohe Anschaffungskosten, die wohl als das entscheidende Markteintrittshindernis zu sehen sind. Es ist daher nicht verwunderlich, dass von den bis 2020 geplanten eine Million Elektrofahrzeugen⁷, bis Ende 2013 gerade einmal etwa 13.000 rein elektrische Fahrzeuge in Deutschland gemeldet waren⁸.

Ein Visionär im Bereich der Elektromobilität, die Firma Tesla Corp., kündigte jüngst mit dem Bau einer großen LIB-Produktion an, diese Limitierungen zu verringern und durch eine Preissenkung von bis zu 30 % einen breiteren Kundenkreis zu erschließen⁹. Tesla setzt, genauso wie die Firma Li-Tec Battery GmbH, dabei weiterhin auf konventionelle Elektrodenmaterialien wie Graphit. Mit hervorragenden Eigenschaften, wie Langzeitstabilität beim Laden und Entladen, kann sich Graphit nach wie vor gegenüber anderen Innovationen auf dem Gebiet der Anodenmaterialien behaupten. Es ist absehbar, dass auch mittelfristig bewährte Batteriekonzepte für den Massenmarkt eingesetzt werden. Obgleich Lithium-Batterien der neuen Generation erste kommerzielle Anwendungen gefunden haben, bedarf es noch weiterer Entwicklung für einen vergleichbar breiten und vor allem zuverlässigen Einsatz¹⁰⁻¹². Als negatives Elektrodenmaterial ist und bleibt graphitischer Kohlenstoff somit verbreiteter Standard.

Obwohl Graphit bereits seit den frühen 70er Jahren Teil intensiver Forschungsbemühungen ist¹³, birgt sein Einsatz als Elektrodenmaterialien nach wie vor ein großes Optimierungspotential. Insbesondere die Verbesserung der Lebensdauer durch Optimierung der Elektrodenparameter erfordert eine umfassende Kenntnis der elektrochemischen Prozesse an der Elektrode, um unerwünschte Vorgänge während der Zyklierung vermeiden zu können. Großformatige prismatische Zellen stellen hohe Anforderungen an Materialien, Fertigungstechnologie und Monitoring, die es genau zu beherrschen gilt. Im Inneren der Zelle ablaufende Vorgänge sind jedoch selten homogen und lassen sich von außen nicht lückenlos überwachen. Das Verständnis dieses Zusammenspiels von Grenzfläche und Elektrode gehört zum Kern-Know-how von Batterieherstellern und bildet einen entscheidenden Aspekt in Bezug auf Elektrodendesign, Produktion, Lebensdauer und Produktgarantie und folglich der Kundenakzeptanz.

Die vorliegende Arbeit knüpft hier an und liefert einen Beitrag zum Verständnis der elektrochemischen Prozesse an der Elektrodengrenzfläche und im Festkörper graphitischer

Anoden für Lithium-Ionen-Batterien. Der Zusammenhang zwischen den intrinsischen Eigenschaften des Aktivmaterials und den resultierenden Eigenschaften von Kompositelektroden steht dabei im Fokus der Untersuchungen. Es sollen Aussagen über die Auswirkungen von Materialauswahl und Elektrodendesign auf die Zellperformance getroffen werden. Die kommerzielle Verwendung von Einlagerungselektroden bedingt die Untersuchung der Eigenschaften des Festkörpers¹⁴. Hierfür wird eine ausführliche Analyse des chemischen Diffusionskoeffizienten vorgestellt. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden erörtert und die Prozesse an der Grenzfläche vorgestellt und hinsichtlich ihrer Austauschstromdichten eingehend untersucht. Sowohl kinetische als auch thermodynamische Aspekte sind Teil der elektrochemischen Charakterisierung.

Unter Variation der Elektrodendicke und der Art des Graphits werden Faktoren diskutiert, die limitierend auf die Elektrodenreaktion wirken und sich negativ auf die Lebensdauer der Zelle auswirken können.

Das Verhalten industriell hergestellter Elektroden unter Strombelastung wird untersucht und mit den anfänglich gewonnenen Kennwerten simuliert. Dabei wird die parasitäre Abscheidung von Lithium auf graphitischen Anoden hinsichtlich der kritischen Bildungs- und Wachstumsbedingungen evaluiert. Eine im Bereich der Lithium-Ionen-Batterie neue Untersuchungsmethode zur besseren Detektion von Lithium-Abscheidung und Grenzflächen-Morphologie mittels Elektronenmikroskopie wird vorgestellt und entwickelt.

Die Abhängigkeit der intrinsischen Eigenschaften (Diffusionskoeffizient, Austauschstromdichte) und der Elektrodeneigenschaften (Verhalten unter Strombelastung) wird in einem Temperaturbereich von 40 °C bis -10 °C erfasst. Dazu werden elektrochemische Charakterisierungsmethoden aus der Literatur vorgestellt und hinsichtlich ihrer Gültigkeit für die Anwendung an realen Elektroden evaluiert. Die Übertragbarkeit wissenschaftlicher Grundlagenexperimente auf kommerzielle Systeme wird anhand einer Oberflächenmodifikation einer Elektrode kritisch diskutiert.

2 Zur Elektrochemie

„Electrochemical storage of energy involves the conversion, a transduction, of chemical energy into electrical energy and vice versa.” Robert A. Huggins

Mit dieser Definition elektrochemischer Energiespeicherung, zeigt Robert Huggins zugleich Einfachheit und Komplexität der Thematik auf. Die genannte Umwandlung chemischer in elektrische Energie beinhaltet, anders als das Zitat vermuten lässt, eine große Vielzahl von Einzelprozessen, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden soll.

Der grundlegende Unterschied zwischen einer chemischen und einer elektrochemischen Reaktion ergibt sich aus der räumlichen Trennung von Oxidation und Reduktion. Diese Aufgabe wird durch den Elektrolyten erfüllt, der ionenleitend aber elektrisch isolierend ist. Eine elektrochemische Reaktion kann somit nur ablaufen, wenn eine simultane Bewegung von Ionen durch den Elektrolyten und Elektronen über einen externen Stromkreis erfolgt. Die Triebkraft dieser Reaktion resultiert aus dem Unterschied des chemischen Potentials der an der Reaktion beteiligten Spezies und entspricht der Gibbs'schen Freien Energie ΔG_r , der zugrunde liegenden Redoxreaktion. Im Gegensatz jedoch zu einer rein chemischen Reaktion bedingt die Trennung der Ladungsträger die Ausbildung eines elektrischen Feldes (Spannung), das der Triebkraft der Reaktion entgegenwirkt (Kapitel 2.1.1). Der maßgebliche Vorteil dieser galvanischen Zellen ist die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, die unter Anlegen einer ausreichend hohen, entgegengesetzten Spannung umgekehrt werden kann (Elektrolysezelle).

Die Vorgänge einer elektrochemischen Reaktion können im theoretischen Grenzfall, das heißt im thermodynamischen Gleichgewicht, mit Standardwerten der Thermodynamik beschrieben werden. Wird das elektrochemische System beim Laden und Entladen aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt, ergibt sich ein vom Standardfall abweichendes Verhalten. Elektrische Widerstände im Festkörper und an den Kontakten, kinetische Limitierungen durch Aktivierungs- und Ladungstransferschritte (Kapitel 2.1.2) und parasitäre Prozesse wie Lithium-Abscheidung (Kapitel 2.2.5) an den Grenzflächen der Elektroden verändern die Charakteristik der elektrochemischen Reaktion signifikant (Kapitel 2.1.3). Zusätzlich hat die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems und die Ausprägung der Einzelprozesse.

Graphitische Kohlenstoffe werden, wie in Kapitel 1 bereits dargestellt, sehr häufig als Aktivmaterial eingesetzt. Die Einlagerung von Lithium-Ionen erfolgt hierbei in einer topotak-

tischen¹ Festkörperreaktion, der Interkalation, bei der sich die schichtartige Kristallstruktur des Wirtsgitters nicht wesentlich ändert (Kapitel 2.2.2). Diese Reaktion wird maßgeblich durch die an der Grenzfläche zum flüssigen Elektrolyten vorliegende Solid Electrolyte Interphase (SEI) beeinflusst, die sich aus Reaktionsprodukten des Elektrolyten zusammensetzt und für Lithium-Ionen durchlässig ist (Kapitel 2.2.3). An der Grenzfläche SEI/Elektrolyt findet die Adsorption und das Abstreifen der Solvathülle der im flüssigen Elektrolyten befindlichen Lithium-Ionen statt, die im Folgeschritt durch die SEI migrieren. An der Grenzfläche Graphit/SEI ereignen sich Elektronentransfer und Diffusion des Lithiums in das Wirtsmaterial (Kapitel 2.2.4). Das Laden einer Graphitanode ist somit ein mehrstufiger Prozess, in dem jeder Einzelschritt eine energetische Barriere darstellt.

Ähnlich wie bei anderen elektrochemischen Reaktionen, kann es bei zu starker Hemmung des einen Prozesses zur Begünstigung eines anderen Prozesses kommen. Ein positives Beispiel dafür ist die Wasserstoffüberspannung im Bleiakкумуляtor ohne die ein Ladevorgang nicht möglich wäre. Es kann jedoch auch die Bevorzugung eines unerwünschten Prozesses die Folge sein. Die parasitäre Abscheidung metallischen Lithiums auf Graphit beim Ladevorgang ist eine Konkurrenzreaktion zur Interkalation, die zu einer beschleunigten Alterung der Elektrode führt. Niedrige Temperaturen bedingen größere Widerstände für den Ablauf der Interkalationsreaktion und haben starke Abweichungen des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential zur Folge. Die inhomogene Stromdichteverteilung in der Kompositelektrode führt zu lokalen Unterschreitungen des Lithium-Abscheidopotentials, was eine Folge der ohnehin geringen Differenz zwischen dem Potential der Lithium-Interkalation und dem Potential der Lithium-Abscheidung ist. Auftretende Massetransportlimitierungen im Aktivmaterial und der Elektrode können diesen Vorgang verstärken.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

2.1.1 Thermodynamik – Die Entstehung der Zellspannung

Im thermodynamischen Gleichgewicht kann jeder Komponente i in der Phase α das chemische Potential μ_i^α zugeordnet werden, welches nach Gleichung 2.1 als Ableitung der freien Energie ∂G nach der Teilchenzahl n definiert wird.

$$\mu_i^\alpha = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2.1)$$

¹ Festkörperreaktion ohne den Typ des Ausgangsgitters zu verändern. Die Orientierungsrelation der alten Phase bleibt erhalten.

Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Aktivität der jeweiligen Spezies, also ihrer effektiven Konzentration, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt und enthält die Gaskonstante R , die absolute Temperatur T und das chemische Potential der Spezies i unter Standardbedingungen¹⁵ μ_i^0 .

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i \quad (2.2)$$

Das Auftreten elektrischer Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der Elektroden wird durch den Aktivitätskoeffizienten jedoch nicht berücksichtigt. Hierfür wird ein zusätzlicher Term $z_i F \varphi$ eingeführt (Gleichung 2.3), der den Einfluss des Potentials auf geladene Spezies beschreibt. Dieser Beitrag stellt die elektrische Arbeit dar, die zusätzlich zu μ_i verrichtet werden muss, um ein Mol einer z -fach geladenen Komponente i ins Innere einer auf dem Potential φ befindlichen Phase zu bringen¹⁶. Das Galvani-Potential φ ist die Summe aus Innerem Potential ψ und Oberflächenpotential χ . Es charakterisiert die elektrische Konstitution einer Phase¹⁷. Die Größe F repräsentiert die *Faraday*-Konstante.

Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ berücksichtigt somit das Vorhandensein geladener Spezies und wird im Grenzfall, das heißt für elektrisch neutrale Spezies, gleich dem chemischen Potential (Gleichung 2.5). Beides sind thermodynamische Größen.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (2.3)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi \quad (2.4)$$

$$\tilde{\mu}_i(\varphi = 0) = \mu_i \quad (2.5)$$

Variiert die Konzentration einer Spezies in Abhängigkeit vom Ort innerhalb des elektrochemischen Systems, bildet sich ein Gradient des chemischen Potentials $\Delta\mu_i$ aus. Das System befindet sich in einem metastabilen Zustand mit höherer Energie als im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Differenz des chemischen Potentials bildet die Triebkraft für die Minimierung der freien Energie. Die Trennung elektronischer und ionischer Spezies führt dazu, dass der chemischen Triebkraft des Systems eine elektrostatische Kraft entgegen wirkt (Gleichung 2.6), die sich in Form eines Elektrodenpotentials E ($\Delta\varphi$) äußert.

$$\Delta\mu_i = -z_i F E \quad (2.6)$$

Der Unterschied des chemischen Potentials einer Spezies i in zwei verschiedenen Phasen, z.B. Anode (A) und Kathode (K), lässt sich, für $i = \textit{Lithium}$ und Anwendung von Gleichung 2.2, folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{Li} &= \mu_{Li}^K - \mu_{Li}^A = RT \cdot [\ln a_{Li}^K - \ln a_{Li}^A] \\ \Delta\mu_{Li} &= RT \cdot \ln \left[\frac{a_{Li}^K}{a_{Li}^A} \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Unter Berücksichtigung der Kompensation durch ein elektrisches Feld (Gleichung 2.6) ergibt sich hieraus die *Nernst*-Gleichung für ein elektrochemisches System (in Schreibweise für Lithium), die den Unterschied im chemischen Potential der Komponenten mit der beobachtbaren Zellspannung im Gleichgewicht (Leerlaufspannung) korreliert¹⁴.

$$E = -\frac{RT}{z_{Li}F} \cdot \ln \left[\frac{a_{Li}^K}{a_{Li}^A} \right] \quad (2.8)$$

Da es sich um eine Differenz von Elektrodenpotentialen handelt, wird der Begriff der Spannung verwendet. Wird die Potentialdifferenz einer Einzelelektrode gegen eine stabile Referenzelektrode gemessen, so entspricht die dabei abgelesene Spannung dem Elektrodenpotential der Einzelelektrode.

Aus Gleichung 2.6 und der integralen Form von Gleichung 2.1 lässt sich mit Hilfe des Zellpotentials die elektrische Arbeit, die eine Materialkombination maximal verrichten kann, ermitteln:

$$\Delta G = -z_i F E \quad (2.9)$$

In umgekehrter Form kann aus dem energetischen Gleichgewicht der molaren freien Reaktionsenthalpie und der elektrischen Energie, analog zu Gleichung 2.8, folgende Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft E_0 hergeleitet werden:

$$E_0 = -\frac{\Delta G_r}{z_i F} \quad G = f(p, T, N) \quad (2.10)$$

Für die Graphit-Interkalationsverbindungen LiC_6 und LiC_{12} ergeben sich somit +141 mV und +257 mV¹⁸⁻²¹ gegen Li-Redoxpotential.

2.1.2 Kinetik – Die Ursache der Überspannungen

Der bisher betrachtete Idealfall suggeriert eine vollständige Umwandlung der chemischen Energie des Systems in nutzbare elektrische Energie, da die dargestellten Reaktionen als vollständig reversibel angenommen wurden. Aus Gleichung 2.10 geht hervor, dass das Ruhepotential nicht nur von der Materialkombination der Elektroden abhängt, sondern auch von den Parametern, die die freie Reaktionsenthalpie beeinflussen (Temperatur, Konzentration, Druck). Überdies ist die Zellspannung unter Stromfluss gekennzeichnet durch Polarisationsverluste, die zu einer Abweichung vom Ruhepotential führen. Verantwortlich dafür sind *Ohm'sche* Widerstände und die kinetische Hemmung eines oder mehrerer Teilschritte der elektrochemischen Reaktion.

In Bezug auf das Standardpotential des Lithium-Redoxpaares ($E^0_{Li^+/Li}$), entspricht das gemessene Elektrodenpotential $E_{vs. Li^+/Li}$ im stromlosen Zustand ($I = 0$) dem Gleichgewichtspotential E_{eq} .

$$E_{vs. Li^+/Li}(I = 0) = -\frac{1}{z_{Li}F} \cdot \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \mu_{Li}} = E_{eq}. \quad (2.11)$$

Durchfließt diese Elektrode ein Strom, so ändert sich das Elektrodenpotential um den Wert η . Diese Überspannung ist nach Gleichung 2.12 definiert als die Differenz zwischen dem gemessenen oder aufgetragenen Potential $E_{meas.}$ und dem Gleichgewichtspotential (reversiblen Potential) E_{eq} einer Reaktion²² und ist somit ein Maß für die Entfernung einer elektrochemischen Reaktion vom energetischen Gleichgewicht.

$$\eta \equiv E_{meas.} - E_{eq}. \quad (2.12)$$

Da die Elektrodenreaktion eine Abfolge mehrerer Prozesse darstellt, ist die Überspannung die Summe der an der Elektrode für den Ablauf der Prozesse benötigten Überpotentiale (Gleichung 2.13). Die einzelnen Überpotentiale η_P sind nicht konstant und werden in Abhängigkeit von ihrer Herkunft durch eine Vielzahl weiterer Parameter beeinflusst. Das Vorzeichen der jeweiligen Komponente hängt von der Richtung der elektrochemischen Reaktion ab. Für reduktive Prozesse werden die Überpotentiale negativ, für oxidative Prozesse positiv.

$$E(I \neq 0) = E_{eq.} + \sum \eta_P \quad (2.13)$$

$$\eta_P = f(T, p, c, D, \dots)$$

Die wichtigsten Überspannungen seien hier kurz aufgeführt:

- Die *Ohm'sche* Überspannung η_Ω
wird durch den ionischen Widerstand des Elektrolyten, elektronischer Widerstand des Aktivmaterials, Stromsammler und Zuleitungen und die an den Grenzflächen auftretenden Kontaktwiderstände hervorgerufen. Sie ist dem *Ohm'schen* Gesetz nach proportional zum fließenden Strom und tritt als „IR-Drop“ auf.
- Die Aktivierungsüberspannung η_{ac}
ergibt sich aus der Aktivierungsenergie, die notwendig ist, um die elektrochemische Reaktion zu starten. Darunter fallen prinzipiell auch der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und das Abstreifen der Solvathülle an der SEI. Häufig wird auch von *Durchtrittsüberspannung* gesprochen. Im Gegensatz zur Konzentrationüberspannung ist die Durchtrittsüberspannung eine für die jeweilige

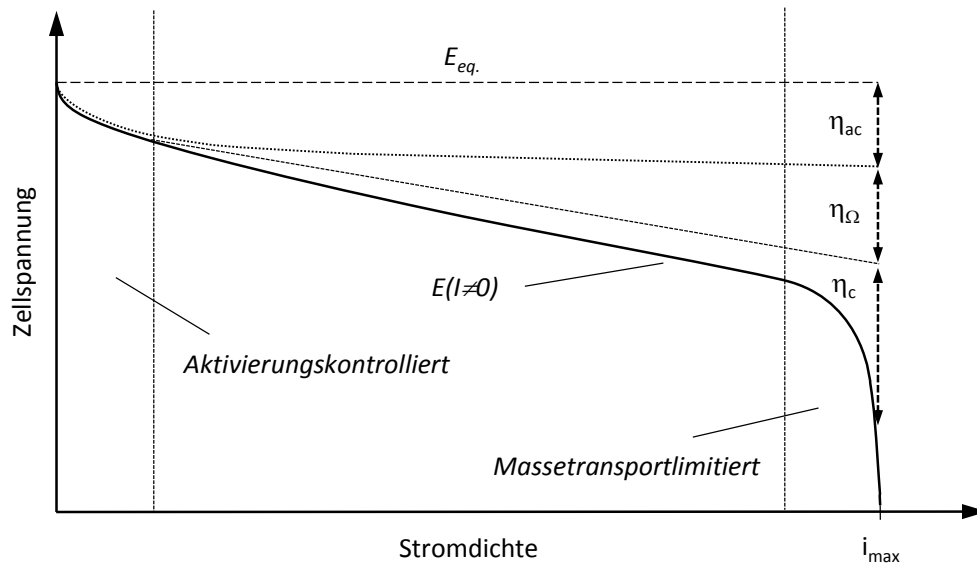
Elektrodenreaktion charakteristische Größe, die auch durch optimiertes Elektroden-design nicht verändert werden kann.

- Die Kristallisationsüberspannung η_{crys} .
ist eine Aktivierungsüberspannung und wird sehr häufig in der elektrochemischen Metallabscheidung beobachtet. Für die Bildung eines Keims auf einer Oberfläche muss zuerst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die sich als Überspannung äußert. Sie wird auch als Keimbildungsüberspannung bezeichnet.
- Die Konzentrationsüberspannung η_c
resultiert aus der Konzentrationsabnahme der reagierenden Spezies (Reaktant) am Ort der Elektrodenreaktion. Die sich in den Elektrolyt ausdehnende Verarmungsschicht wird Nernst'sche Diffusionsschicht genannt. Die Konzentration von Reaktanten an der Elektrodengrenzfläche ist abhängig von der Geschwindigkeit des Massetransports (Diffusion) selbiger zur Grenzfläche und zurück. Je geringer die Konzentration der Reaktanten (zum Beispiel der Lithium-Ionen) an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, desto höher ist die Überspannung, die aufgebracht werden muss, um die Elektrodenreaktion bei konstanter Rate ablaufen zu lassen. Im Grenzfall sinkt die Konzentration an der Elektrodengrenzfläche auf Null. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte führt zu einer unendlich großen Überspannung für die Diffusion²³, da der Massetransport zur Elektrodenoberfläche nicht mehr ausreichend gewährleistet werden kann.

Die einzelnen Überspannungen in Gleichung 2.13 führen zu einer Verringerung der nutzbaren Zellspannung:

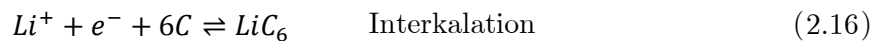
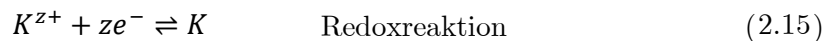
$$E(I \neq 0) = E_{eq.} + \eta_{\Omega} + \eta_{ac} + \eta_c \quad (2.14)$$

Infolge der kinetischen Hemmung der Elektrodenprozesse werden Teile der chemischen Energie in *Joul'sche* Wärme umgewandelt, wodurch weniger Energie, als thermodynamisch angenommen, zur Verfügung steht. Je höher der in der Zelle fließende Strom, umso stärker weicht das reale Potential von dem des Ruhepotentials ab (Abbildung 2.1). Im ungünstigsten Fall erreicht das Elektrodenpotential Werte, bei denen parasitäre Reaktionen ablaufen können, die zu einer weiteren Verschlechterung der Energiebilanz führen. Die Kenntnis der realen Elektrodenpotentiale und vorliegenden Überpotentiale sind entscheidend für die Auslegung graphitischer Elektroden, um schädliche Potentialbereiche (z.B. für Lithium-Abscheidung) zu vermeiden.

Abbildung 2.1 | Reale Zellspannung und Überpotentiale als Funktion der Stromdichte j .

2.1.3 Kinetik – Ladungstransfer und geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Eine Elektrodenreaktion mit einem heterogenen Elektronentransfer kann vereinfacht als Redoxreaktion, z.B. zwischen einer z -fach geladenen kationischen Spezies K^{z+} und einer reduzierten Spezies K , dargestellt werden (Gleichung 2.15). Für das Beispiel einer Lithium-Ionen-Batterie ist die Redoxreaktion der Graphitanode in Gleichung 2.16 gegeben. Das Lithium-Ion Li^+ wird dabei an der Elektrodenoberfläche reduziert und in den graphitischen Kohlenstoff unter Bildung einer Graphit-Interkalationsverbindung (hier: LiC_6) eingelagert. Innerhalb des Graphits kommt es zu einer Ladungsumverteilung durch Wechselwirkungen zwischen Lithium und der Graphitmatrix, weshalb der genaue Ladezustand des Lithiums im Graphit allerdings nicht exakt Null ist^{24,25}.



Diese scheinbar einfache Reaktion ist in der Praxis jedoch verbunden mit einer Vielzahl von Teilprozessen. Die klassischen Ladungsdurchtrittsphänomene²⁶ an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt werden im Falle graphitischen Kohlenstoffs (und anderer Aktivmaterialien²⁷) durch die Solid Electrolyte Interphase (siehe Kapitel 2.2.3.) weiter verkompliziert. Diese Oberflächenschicht ist ionenleitend für Li^+ und besteht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyts. Zwar verhindert sie eine fortschreitende Reaktion des Graphits mit dem Elektrolyten, stellt jedoch gleichzeitig eine zusätzliche Barriere für die Interkalation des Lithiums dar.

Die Elektrodenreaktion nach Gleichung 2.16 umfasst somit eine Reihe von Einzelvorgängen verschiedener Zeitkonstanten, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Dazu gehören:

- I) Transport der solvatisierten Lithium-Ionen zur SEI (Migration, Diffusion^{II})
- II) Adsorption der Ionen auf der SEI bei teilweisem Verlust der Solvathülle
- III) Migration des vollständig desolvatisierten Ions durch die SEI
- IV) Ladungsdurchtritt (Elektronentransfer)
- V) Oberflächendiffusion des Lithiums zu einer energetisch günstigen Stelle und Einlagerung in das Graphit-Wirtsgitter
oder
- VI) Keimbildung und -wachstum auf der Elektrodenoberfläche (Abscheidung metallischen Lithiums)

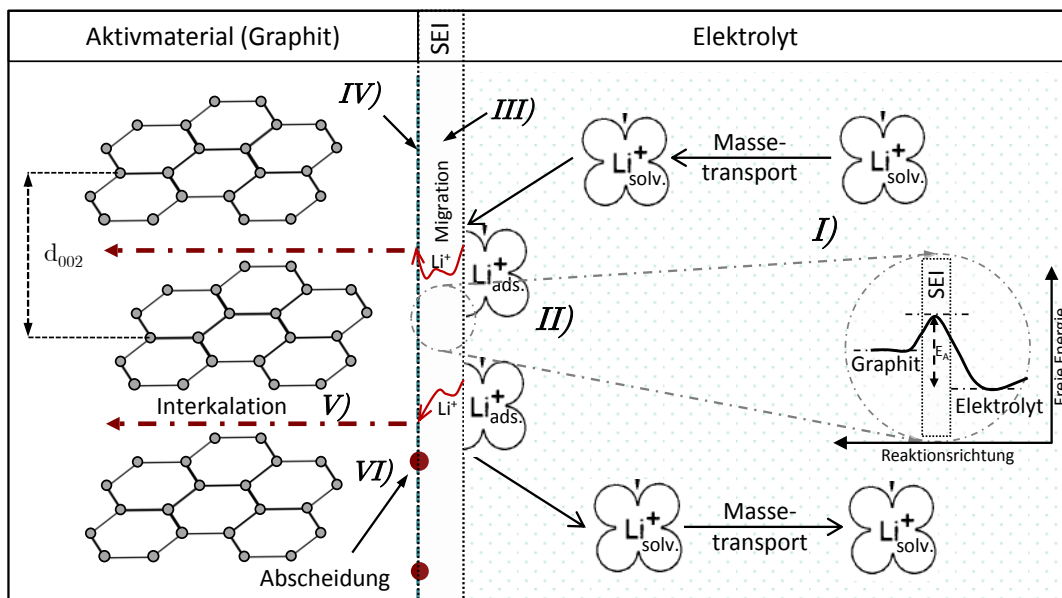


Abbildung 2.2 | Elektrodenprozesse an einer Graphitanode. Schema der Aktivierungsenergie für Desolvatisierung des Lithiums im vergrößerten Ausschnitt nach Xu et al.¹⁹⁴.

Der Massetransport der solvatisierten Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten zur SEI an der Elektrodenoberfläche erfolgt durch eine Kombination von Migration und Diffusion²⁸. An der Grenzfläche Elektrolyt/SEI bilden sich die *Nernst'sche Diffusionsschicht* (Konzentrationsgradient) und die *Helmholtz-Doppelschicht* (Potentialgradient) aus. Die Ionen sind im Elektrolyten durch dessen Bestandteile koordiniert (Solvathülle). Zum Abstreifen der Solvathülle, muss eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden (Ausschnitt in Abbildung 2.2), die die eigentliche Elektrodenreaktion hemmt und von der Zusammensetzung des

^{II} Migration: Bewegung aufgrund von Potentialunterschieden (elektrisches Feld)

Diffusion: Bewegung aufgrund von Konzentrationsunterschieden

Elektrolyten abhängig ist²⁹⁻³². Die anschließende Bewegung der desolvatisierten Lithium-Ionen innerhalb der SEI zur Oberfläche des Graphits wird durch Migration im elektrischen Feld bestimmt ($\vec{E} = \eta/\delta$). Die Größe des elektrischen Feldes hängt dabei von der Höhe des Potentialabfalls η über der SEI ab und wird mit wachsender Dicke δ der SEI kleiner. Somit ist bei wachsender Dicke δ ein größeres Überpotential für die Migration nötig. Die Überspannung nimmt mit zunehmenden Ladezustand der Graphitelektrode ab, da die Konzentration der Elektronen in der SEI steigt^{33,34}. An der Grenzfläche SEI/Graphit findet der eigentliche Ladungstransfer statt. Der Elektronentransfer (10^{-16} s)³⁵ ist dabei verbunden mit einem Auftreten von Wechselwirkungen durch die Interkalation des Lithiums in das Graphitgitter (Gleichung 2.16). Das Aufbringen mechanischer Energie zur Aufweitung des Graphit-Kristallgitters um bis zu 10 % stellt eine weitere energetische Barriere für die Einlagerung des Lithiums dar.

Ist die Redoxreaktion einer Elektrode vollständig durch die Geschwindigkeit des Transports der elektroaktiven Spezies von und zur Elektrodenoberfläche limitiert, ist die Grenzflächenkinetik vernachlässigbar. Der Massetransport von Lithium-Ionen in flüssigen Elektrolyten kann jedoch grundsätzlich als schnell angenommen werden, womit die Elektrodenreaktion entscheidend von kinetischen Aspekten bestimmt wird. Für die Redoxreaktion in Gleichung 2.15 ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeit v_{net} der Hin- und Rückreaktion:

$$v_{net} = v_c - v_a = k_c C_{Li^+} - k_a C_{Li} = \frac{i}{nFA} \quad (2.17)$$

$$i = i_c - i_a = nFA(k_c C_{Li^+} - k_a C_{Li}) \quad (2.18)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_c für die kathodische Reaktion (C_{Li^+} - Konzentration der oxidierten Spezies) und k_a für die anodische Reaktion (C_{Li} - Konzentration der reduzierten Spezies) sind ein Maß für die Kinetik der jeweiligen Reaktion. Für große Werte von k erreicht das System sein Gleichgewicht sehr schnell, wohingegen kleine Werte von k eine verhältnismäßig träge Einstellung des Gleichgewichts bedeuten. Mit $v = i/nFA$ ergibt sich Gleichung 2.18. Da die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen somit direkt proportional zum geflossenen Strom ist, kann die Beschreibung der Kinetik durch die Austauschstromdichte i_0 erfolgen. Unter Anwendung der *Nernst*-Gleichung und der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten einem *Arrhenius*-Gesetz folgen, lässt sich die *Butler-Volmer*-Gleichung für durchtrittskontrollierte Redoxreaktionen^{III} herleiten:

^{III} Eine detaillierte Herleitung der *Butler-Volmer*-Gleichung kann in Standardwerken der Elektrochemie gefunden werden, z.B.: Bard, Faulkner¹⁵⁵.

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.19)$$

Laufen demnach alle vor- und nachgelagerten Prozesse ausreichend schnell ab, verbindet die Butler-Volmer-Gleichung die Durchtrittsüberspannung eines elektrochemischen Systems mit der Stromdichte. Der Transferkoeffizient α steht für die Symmetrie der Änderung der freien Aktivierungsenergie der Prozesse und somit für die Abhängigkeit der Hin- und Rückreaktion vom Überpotential. Für die meisten Batteriesysteme wird $\alpha = 1/2$ angenommen³⁶, womit kathodischer und anodischer Strom symmetrisch auf die Änderung des Potentials reagieren (Abbildung 2.3).

Im Gleichgewicht ist die Gesamtstromdichte gleich Null und die Elektrode nimmt das *Nernst'sche Gleichgewichtspotential* $E = E_{eq}$ an (Gleichung 2.8). Unter Stromfluss können für die *Butler-Volmer*-Gleichung Vereinfachungen angenommen werden. Bei sehr kleinen Auslenkungen (Überspannungen) wird $e^\eta = 1 + \eta$, woraus sich eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung ergibt (Gleichung 2.20). Aus dem Quotienten von Überspannung und Stromdichte η/i lässt sich der Ladungstransferwiderstand R_{ct} berechnen.

$$i = i_0 \cdot \frac{F}{RT} \eta \quad (2.20)$$

$$\frac{d\eta}{di} = R_{ct} = \frac{RT}{F \cdot i_0} \quad (2.21)$$

Für große Überspannungen hingegen, gehorcht der Strom einer logarithmischen Abhängigkeit von der Spannung. Die elektrochemische Reaktion ist so weit vom Ruhepotential entfernt, dass die Rückreaktion vernachlässigt werden kann. Dieser Bereich wird als „*Tafel*-Bereich“ oder dazugehörige *Tafel*-Gerade im $\ln(i)$ - η -Diagramm (Abbildung 2.3) bezeichnet. Dabei wird eine wichtige kinetische Kenngröße des Systems zugänglich, die Austauschstromdichte i_0 , die ein Maß für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion am reversiblen Potential ist.

$$i = i_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \quad (2.22)$$

$$\eta = a \pm b \cdot \ln(i) = E - E_{eq} \quad (2.23)$$

$$a = \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln(i_0) \quad \text{und} \quad b = \frac{RT}{\alpha F}$$

Ist der Ladungsdurchtritt einer Reaktion der Elektrodenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so kann die Austauschstromdichte über die Aufzeichnung von *Tafel*-Geraden ermittelt werden³⁷

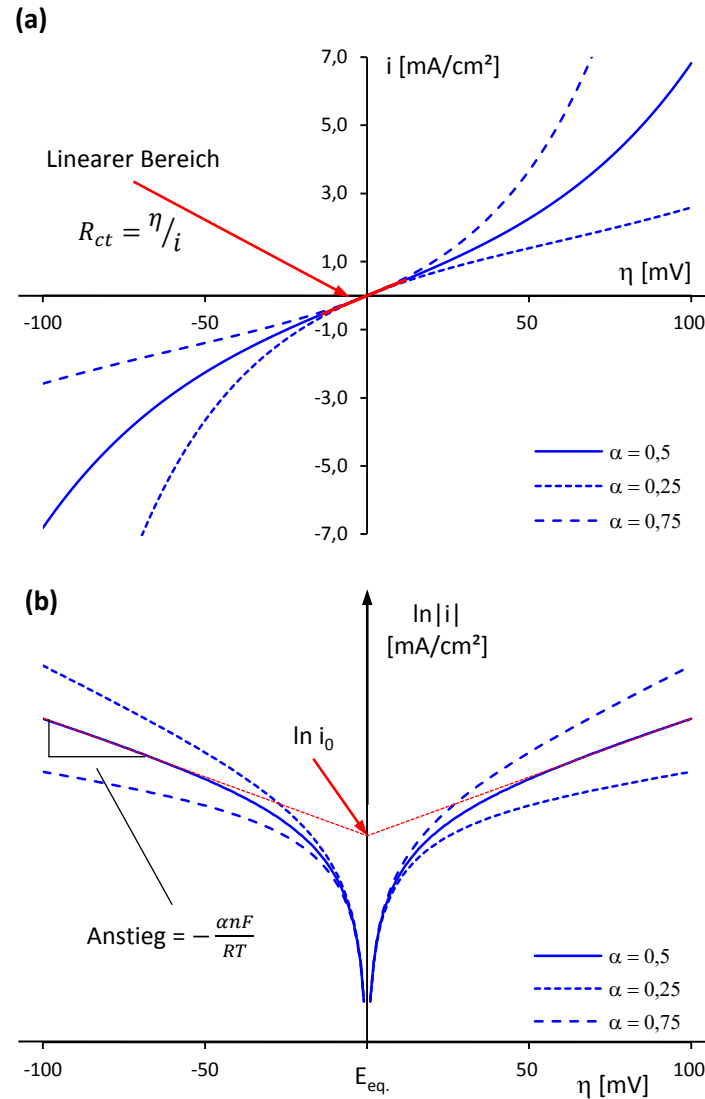


Abbildung 2.3 | Stromdichte-Potential-Kurven für verschiedene Transferkoeffizienten α .

(a) *Butler-Volmer*-Verlauf (b) *Tafel*-Auftragung.

Die Gesamtgeschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion wird durch die Geschwindigkeit des langsamsten Teilprozesses bestimmt. Während Bruce's Adatom-Modell der Elektrointerkalation die Einlagerung des Lithium in das Wirtsgitter als geschwindigkeitsbestimmend betrachtete³⁸, wird jüngst die Desolvatisierung des Lithium-Ions an der Grenzfläche Elektrolyt/SEI als entscheidender Prozess der Elektrodenreaktion behandelt³⁹.

2.2 Vorgänge an der Graphitanode

2.2.1 Verwendung graphitischer Kohlenstoffe für die Lithium-Interkalation

Die ungleichmäßige Abscheidung von Lithium als Dendriten auf Lithium-Metall-Anoden und die damit verbundenen Risiken eines Kurzschlusses der Batterie machten die Suche nach alternativen Elektrodenmaterialien für den sicheren Einsatz in kommerziellen Anwendungen unabdingbar. Seit der ersten, wenn auch nicht unmittelbar erfolgreichen Untersuchung von Graphit als Anodenmaterial für Alkalimetall-Ionen-Batterien in den frühen 70er Jahren durch Besenhard an der TU München¹³, hat Graphit als Elektrodenmaterial erheblich an Interesse und Bedeutung gewonnen und stellt nach wie vor das am häufigsten verwendete Material für die negative Elektrode in Lithium-Ionen-Batterien dar. Hervorragende Reversibilität des Ein- und Auslagerungsprozesses bei einem niedrigen Redoxpotential sind neben dem geringen Preis und der hohen spezifischen Kapazität bezogen auf die gesamte Elektrodenmasse⁴⁰ ausschlaggebend für diese andauernde Erfolgsgeschichte.

Für die Lithium-Interkalation kommen neben natürlichen Graphiten sehr häufig synthetische Graphite aus kohlenstoffhaltigen Präkursoren zum Einsatz. Sie bieten eine hohe Reinheit und hervorragende Einstellbarkeit der Eigenschaften (z.B.: Netzebenenabstand d_{002}). Einen Meilenstein der synthetischen Graphitherstellung bildet graphitisierter Mesocarbon Microbead (MCMB), der ein Optimum zwischen geringer spezifischer Oberfläche (geringe irreversible Verluste), hoher Energiedichte und hohem Anteil prismatischer Oberfläche (Eintrittsfläche für die Lithium-Atome bei der Interkalation) darstellt. Für die Herstellungsmethoden und einzelnen Materialkennwerte sei auf die umfangreiche Literatur zu graphitischen Kohlenstoffmaterialien verwiesen^{41,42}.

Kohlenstoff tritt in einer Vielzahl von Strukturen auf, die einen direkten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten haben. Die kleinste Struktureinheit ist eine periodische Anordnung sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome zu einem planaren, hexagonalen Netzwerk (*engl.*: honeycomb). Diese Graphenlagen ordnen sich unter der Wirkung von van-der-Waals-Kräften in einer regelmäßigen Schichtabfolge zu Graphitkristalliten an. Dabei liegt ein Mischzustand aus den beiden Kristallstrukturen, der ABAB-Stapelung (hexagonal) und ABCABC-Stapelung (rhomboedrisch), vor. Die hexagonale Form ist thermodynamisch stabiler und bildet mit mehr als 70% den Großteil des Graphits⁴³.

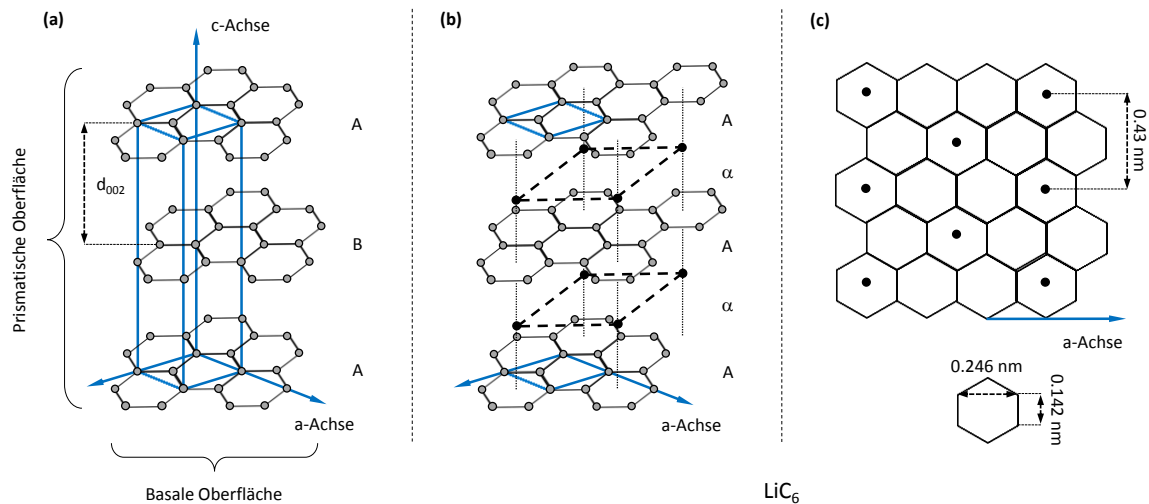


Abbildung 2.4 | Struktur des Graphits nach Winter et al.¹⁹⁵.

(a) Hexagonale Struktur des unlithiierten Graphits. (b) Struktur des Graphits bei maximaler Lithium-Stöchiometrie LiC_6 . (c) Lithium-Überstruktur des vollständig interkalierten Graphits mit Lithium-Atomen im Zentrum der Kohlenstoffringe.

Während der Lithium-Einlagerung (siehe Kapitel 2.2.2) interkalieren die Lithium-Atome zwischen die leicht gebundenen Graphenlagen und ordnen sich in der Mitte der Kohlenstoffhexagone an. Es bildet sich Lithium-Überstruktur in Form eines hexagonalen Gitters mit einer Gitterkonstante $\sqrt{3}$ mal der der a-Achse des Graphitgitters²⁴. Die Struktur des Kohlenstoffs ändert sich dabei zu einer AAAA-Stapelung (Abbildung 2.4 (a, b)). Die maximal interkalierbare Lithium-Menge entspricht der Stöchiometrie LiC_6 , die eine theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g (850 mAh/cm^3) aufweist.

2.2.2 Staging bei der Interkalation von Lithium

Der Lithium-Ionen-Transfer während des Ladens einer LIB mit Einlagerungselektroden ist verbunden mit einer topotaktischen Interkalationsreaktion in der negativen Elektrode. Die Li-Gastspezies nimmt dabei Zwischengitterplätze des Wirtsgitters ein und erzeugt sowohl ein Spannungsfeld als auch eine Veränderung des Li-Konzentrationsprofils innerhalb der Partikel des Aktivmaterials.

Die Einlagerung (und Auslagerung) des Lithiums erfolgt im Falle graphitischer Kohlenstoffe unter Bildung von Graphitinterkalationsverbindungen (*engl.*: Graphite Intercalation Compounds - IIE), verschiedener Lithium-Stöchiometrie (Li_xC_6 mit $0 \leq x \leq 1$), die sogenannte Interkalationsstufen (*engl.*: Stages) darstellen. Entlang der c-Achse des Graphits (siehe Abbildung 2.4) bildet sich eine klare periodische Abfolge vakanter und mit Lithium besetzter Zwischenlagen aus. Die Nummerierung der Stufen entspricht der Anzahl der

Graphenlagen zwischen zwei benachbarten besetzten Lagen. Abbildung 2.5 verdeutlicht die strukturellen Änderungen während des Stagings. Die dazugehörigen Stöchiometrien und Redoxreaktionen der Interkalationsverbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt⁴⁴.

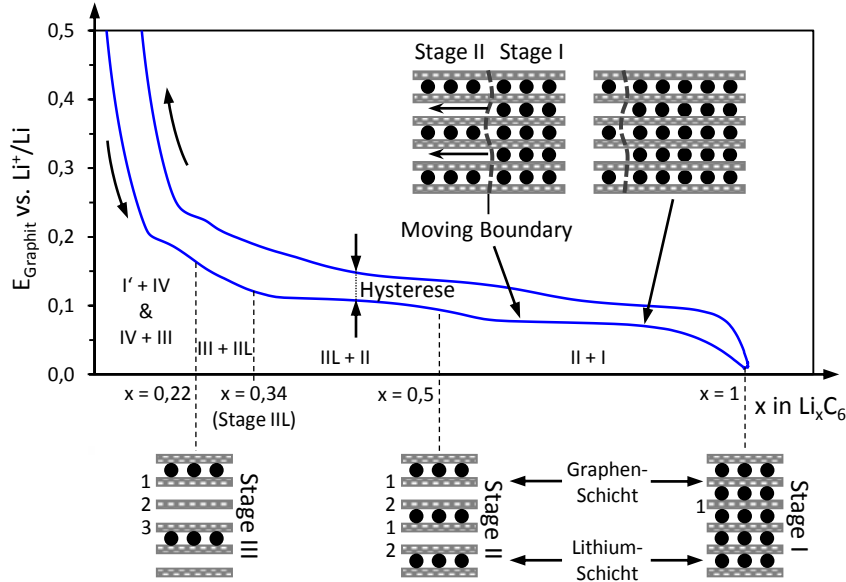


Abbildung 2.5 | Potentialverlauf beim Laden und Entladen einer Graphitelektrode über der Lithium-Stöchiometrie mit schematischer Darstellung der stufenweisen Einlagerung des Lithiums in das Graphitgitter. Modifizierte Abbildung nach Besenhard et al.¹⁹⁶.

Tabelle 1 | Bezeichnung und Zusammensetzung der Stages

Dilute Stage I (I') → Stage IV	$LiC_{72} + Li \sim 2LiC_{36}$ (Zweiphasig ⁴⁵)
Stage IV → Stage III	$3LiC_{36} + Li \sim 4LiC_{27}$ (Solid Solution)
Stage III → Stage III	$2LiC_{27} + Li \sim 3LiC_{18}$ (Zweiphasig ⁴⁶)
Stage III zu Stage II	$2LiC_{18} + Li \sim 3LiC_{12}$ (Zweiphasig ^{47,48})
Stage II → Stage I	$LiC_{12} + Li \sim 2LiC_6$ (Zweiphasig ^{20,49})

Die stufenweise Bildung der GICs stellt eine Festkörperreaktion dar. Über den gesamten Stöchiometriebereich des Graphit-Lithium-Systems treten zwei Arten der Festkörperreaktion auf: die Mischkristallbildung (kontinuierliche Reaktion) und die Ausbildung zweier getrennter Phasen (nicht-kontinuierliche Reaktion). Letztere ist eine Phasenumwandlung I. Ordnung und mit der Ausbildung einer beweglichen Phasengrenze (*engl.*: Moving Boundary) im Aktivmaterial verbunden. In Abbildung 2.5 ist die Moving Boundary für

die Umwandlung von Stage I zu Stage II angedeutet. Bei der Lithium-Interkalation erreicht die Ausgangsphase (z.B.: LiC_{72} – Stage I⁴) ihre Löslichkeitsgrenze für Lithium. Es bilden sich Nuklei der neuen, lithiumreichen Phase (z.B. LiC_{36} – Stage IV) in der Matrix der lithiumarmen Phase, die zu Clustern wachsen⁴⁵. Starke Elektron-Ion-Wechselwirkungen führen zu einer Vereinigung der Cluster, was die Ausbildung zweier, koexistierender Phasen zur Folge hat^{50,51}.

Während der Phasenumwandlung bewegt sich die Grenzfläche der beiden Phasen durch den Graphitpartikel^{51,52}, was mit dem Aufbringen mechanischer Energie für Versetzungsbildung und -bewegung verbunden ist. Die Kohärenzspannungen an der Phasengrenze führen zu einer Limitierung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Phasen und zu einer spannungsbedingten Verzögerung des Lithium-Transports. Die auftretenden Spannungsfelder werden für das Auftreten der Potentialhysterese beim Laden und Entladen des Graphits verantwortlich gemacht. Für eine detaillierte Erklärung des klassischen *Lattice-Gas Models* für diesen Vorgang, sei auf die ausführlichen Arbeiten von Aurbach und Levi im Literaturverzeichnis verwiesen⁵³⁻⁵⁵.

Die Potentialhysterese in Abbildung 2.5 ist eine Folge der mechanischen Wechselwirkungen während der Interkalation und wird in Kapitel 4.2 am praktischen Beispiel diskutiert. Aus dem Zyklovoltammogramm in Abbildung 2.6 wird deutlich, dass selbst bei sehr geringen Vorschubraten eine Hysterese zwischen den Potentialen der Ein- und der Auslagerung von Lithium auftritt⁵⁶.

Im Potentialverlauf des Lade- und Entladevorgangs eines graphitischen Kohlenstoffs sind die Bereiche der nicht-kontinuierlichen Phasenumwandlung als Potentialplateaus bei charakteristischen Potentialen beziehungsweise Lithium-Stöchiometrien erkennbar. Die Bereiche veränderlichen Potentials dazwischen, stellen Domänen der reinen Phasen dar, deren Strukturen schematisch in Abbildung 2.5 unterhalb aufgeführt sind. Auch im Zyklovoltammogramm ist das Staging zu beobachten (Abbildung 2.6). An den Stellen der Potentialplateaus der Abbildung 2.5 sind nun ausgeprägte Extrema zu finden. Den thermodynamischen Hintergrund der Charakteristika einer elektrochemischen Reaktion verdeutlicht die *Gibbs'sche Phasenregel* (Gleichung 2.24), die auch die Bildung der Potentialplateaus erklärt.

$$F = C - P + 2 \quad (2.24)$$

Dabei entspricht F der Anzahl der Freiheitsgrade^{IV} des Systems, die durch die Anzahl der Komponenten C und die Anzahl der Phasen P des Systems definiert wird. Freiheitsgrade können Temperatur, Druck und das elektrische Potential sein. Im Falle eines Mischkristalls (*engl.*: Solid Solution) ist $F=3$, da nur eine Phase (Li_xC_6 ; $P=1$) mit zwei Komponenten

^{IV} Intensive thermodynamische Parameter, d.h. unabhängig von der Menge des betrachteten Stoffes.

ten (Lithium und Kohlenstoff; $C=2$) vorliegt. Bei gegebener Temperatur und konstantem Druck ist das System nicht vollständig definiert und hat einen weiteren Freiheitsgrad, z.B. das elektrische Potential, welches sich mit Änderung der Stöchiometrie gleichermaßen ändert. Für das Zwei-Phasen-Gebiet ist $F=2$ und das elektrische Potential bleibt, bei $p, T = \text{konstant}$, gleich. Das erklärt das Auftreten eines Potentialplateaus durch die Koexistenz zweier Phasen im Graphit.

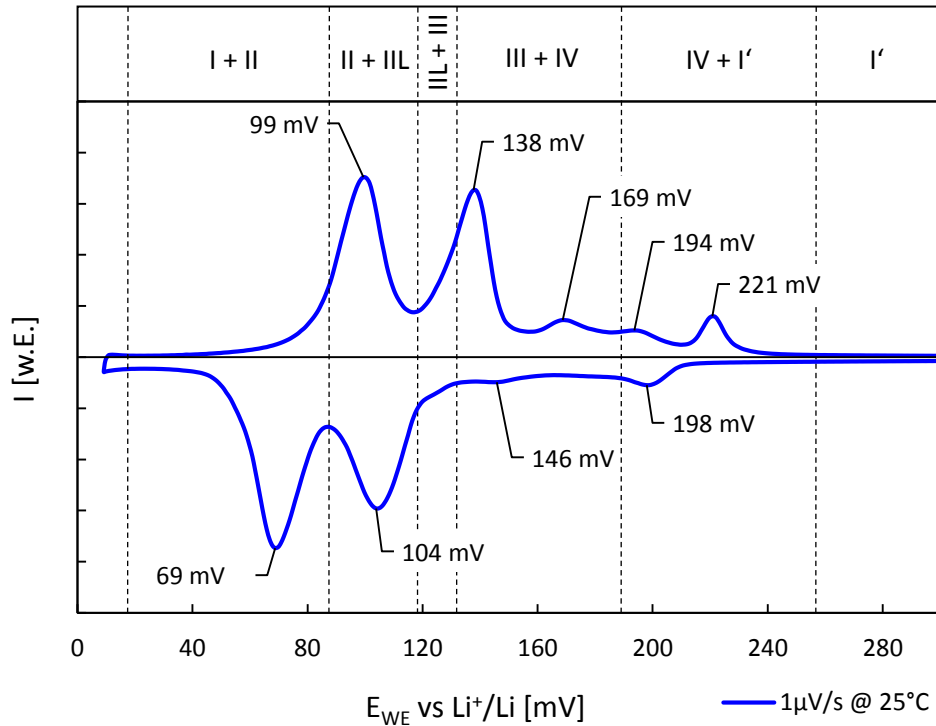


Abbildung 2.6 | Zyklovoltammogramm einer Graphitelektrode aufgenommen bei $1 \mu\text{V/s}$. Deutlich zu erkennen sind die Maxima an Stellen der Phasenumwandlung I. Ordnung.

Infolge der Einlagerung kommt es zu einer Veränderung des mittleren Abstands der besetzten Graphenebenen⁵⁷, der unbesetzten Graphenebenen^{58,59} und letztendlich der Elektrodendicke⁶⁰, die als Atmen des Graphits bezeichnet wird. Die durch die strukturelle Umordnung auftretenden Spannungen führen insbesondere am Rand der Graphitpartikel zu einer kontinuierlichen Schädigung des Materials, z.B. durch das Aufbrechen von C-C Bindungen^{61,62}. Sowohl der Potentialverlauf als auch der Zwischenlagenabstand sind stark vom Graphitisierungsgrad abhängig⁶³. Untersuchungen ergaben, dass unterhalb eines bestimmten Grades der Unordnung, ein Staging bei der Lithium-Interkalation sogar unterbunden wird⁶⁴.

Die für Graphit beispielhafte Interkalation und die Bildung von Potentialplateaus in Folge der Koexistenz zweier Phasen sind ebenso in anderen Elektrodenmaterialien zu finden, z.B. LiFePO_4 ⁶⁵ und LiNiO_2 ⁶⁶.

2.2.3 Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Negative Elektrodenmaterialien mit einem Lithium-Interkalationspotential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten erfahren während des ersten Lithiierungsvorgangs an ihrer Oberfläche eine Reduktion von Elektrolytbestandteilen. Die sich bildenden Reaktionsprodukte sind elektrische Isolatoren. Für Lithium-Ionen hingegen sind sie ionisch leitend, woraus sich die Bezeichnung der Schicht als *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) ableitet⁶⁷. Vergleichbar mit einer Passivierung, bildet die SEI die Grundvoraussetzung für die Verwendbarkeit graphitischer Elektroden^V, da sie eine fortschreitende Reaktion mit dem Elektrolyten verhindert. Es ist hinreichend nachgewiesen, dass die SEI einen maßgeblichen Einfluss auf das elektrochemische Langzeitverhalten einer LIB hat und einen Schlüssel zur Verlängerung der Lebensdauer kommerzieller Batterien darstellt^{68,69}.

Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten beschäftigt sich mit den Voraussetzungen für die optimale Ausbildung (Formierung) der SEI, deren Eigenschaften stark von der Elektrolytzusammensetzung (Lösungsmittel, Leitsalz, Reinheit, Additive)^{40,70-79}, der Art und Oberfläche des Graphits⁸⁰⁻⁸⁴ und den Bildungsbedingungen^{74,85} (Temperatur, Stromdichte) abhängen. Die in mehreren Stufen ablaufende Reduktion der Elektrolytbestandteile führt zu einem heterophasigen Aufbau, wobei zwischen einer inneren, anorganischen Schicht (Hauptbestandteile: Lithiumfluorid LiF, Lithiumoxid Li₂O, Lithiumkarbonat Li₂CO₃) und einer äußeren, organischen Schicht (R-OLi, R-COOLi, etc.) unterschieden werden kann^{86,87}. Da die SEI jedoch kein idealer elektrischer Isolator ist und eine begrenzte mechanische Stabilität aufweist, unterliegt sie Veränderungen in Morphologie⁸⁸⁻⁹⁰ und Zusammensetzung^{74,91,92} über den Lebenszyklus einer Lithium-Ionen-Batterie. Eine fortschreitende Reaktion des Graphits mit dem Elektrolyten, zum Beispiel durch sich bildende Defekte in der SEI infolge des „Atmens“ des Graphits, führt zu einer SEI-Dickenzunahme, wodurch sich Durchtrittswiderstand erhöht. Zusätzlich bedingt die Elektrolytreduktion eine Abnahme des für den reversiblen Ladungsaustausch zur Verfügung stehenden Lithiums. Da der Lithium-Gehalt der Kathode einer Lithium-Ionen-Batterie begrenzt ist, führt das Wachsen der SEI zu einer Verringerung der verfügbaren Kapazität der Zelle. Gleichmaßen stellt der Lithium-Gehalt der Kathode auch eine Begrenzung für die einsetzbare Oberfläche des Aktivmaterials dar. Diese kann für SEI-bildende Anodenmaterialien nicht beliebig groß gewählt werden, da die anfänglichen irreversiblen Zersetzungsreaktionen der SEI-Formierung zu einem Verzehr begrenzter, aktiver Spezies führen.

Obwohl die SEI ein essenzieller Bestandteil für die Verwendung von Graphitelektroden in Lithium-Ionen-Batterien ist, stellt sie gleichzeitig einen hemmenden Faktor für die Inter-

^V Bei nicht ausreichender Ausbildung einer passivierenden Reduktionsschicht, tritt eine, den Graphit zerstörende, Exfolierung auf.

kalation von Lithium in Graphit dar. Um in das Graphitwirts-material eingelagert zu werden, muss das Lithium-Ion nach dem Abstreifen seiner Solvathülle an der Grenzfläche Elektrolyt/SEI durch die SEI zur Grenzfläche SEI/Graphit wandern. Somit stellt die SEI eine Barriere für eine zügige Lithium-Interkalation dar und trägt zu einer Verschlechterung der Kinetik des Ladevorgangs bei. Dieser Durchtrittswiderstand tritt in Form einer Durchtrittsüberspannung auf und reduziert folglich die Zellspannung unter Stromfluss⁹³.

Auf eine detaillierte Beschreibung der Charakteristika der SEI soll an dieser Stelle verzichtet werden. Eine Übersicht und weiterführende Literaturhinweise werden in zwei Review-Artikeln von Verma et al.⁶⁹ und Vetter et al.⁶⁸ und in einem der SEI gewidmeten Buch⁹⁴ gegeben.

2.2.4 Diffusion während der Interkalation

Um den Stromfluss in einer Zelle aufrecht zu halten, muss ein Massetransport der aktiven Spezies zwischen den Elektroden erfolgen. Die Ermittlung der Massetransportkennwerte in einer Batterie ermöglicht die Beurteilung der auftretenden Konzentrationsüberspannungen und Massetransportlimitierungen (Kapitel 2.1.1). Die Einlagerung von Lithium (Gast) in graphitische Kohlenstoffe (Wirt) erfordert nicht nur einen Massetransport der solvatisierten Lithium-Ionen hin zum Aktivmaterial, sondern ist zugleich verbunden mit einer Diffusion der Lithiumatome^{24,25} im Wirtsgitter des Festkörpers selbst. Die Lithiumatome bewegen sich im Aktivmaterial zwischen den durch *van-der-Waals*-Kräfte verbundenen sp^2 -hybridisierten Graphenebenen. Diese Art der Diffusion entspricht am ehesten dem Mechanismus der interstitiellen Diffusion⁹⁵, in der sich Atome auf vordefinierten Zwischengitterplätzen bewegen.

Ein wichtiger Parameter zur kinetischen Beschreibung der Einlagerung von Gastspezies in Interkalationsverbindungen, ist der effektive oder chemische Diffusionskoeffizient D_{chem} , der die Transporteigenschaften beider Ladungsträger (Elektronen und Ionen) charakterisiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Atomen im Festkörper ist, verglichen mit der Beweglichkeit ihrer Ionen im Elektrolyt, gering und daher eine wichtige Größe in Bezug auf die Abschätzung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes einer elektrochemischen Interkalationsreaktion⁵⁵.

Zur Beschreibung nichtstationärer Diffusion, das heißt Konzentration und Diffusionsstrom sind in Abhängigkeit der Zeit veränderlich, wird das 2. *Fick'sche* Gesetz verwendet (Gleichung 2.25).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.25)$$

Hierbei stellt c die Konzentration der mobilen Spezies, x den Abstand senkrecht zur Diffusionsrichtung, t die Zeit und D den Diffusionskoeffizienten dar, der durch mathematische Lösung der Differentialgleichung II. Ordnung ermittelt wird. Neben Konzentration, Zeit und Ort, ist der Diffusionskoeffizient von der Temperatur abhängig⁹⁶⁻⁹⁹. Der chemische Diffusionskoeffizient ist über die Aktivität der diffundierenden Spezies mit dem Eigendiffusionskoeffizienten verknüpft. Den Gesetzen der Festkörperdiffusion entsprechend gehorcht der Selbstdiffusionskoeffizient dem Gesetz von *Arrhenius*, wonach gleiches auch für den chemischen Diffusionskoeffizienten angenommen werden darf¹⁰⁰. Gleichung 2.26 beschreibt diese Beziehung, die einem allgemein gültigen *Arrhenius*-Verhalten aktivierter Vorgänge entspricht.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.26)$$

- D_0 ... temperaturunabhängiger präexponentieller Faktor
 E_A ... Aktivierungsenergie des Diffusionsvorgangs
 R ... universelle Gaskonstante
 T ... absolute Temperatur

Darüber lässt sich die Aktivierungsenergie der Platzwechselforgänge errechnen. Sie nimmt mit zunehmendem Graphitisierungsgrad ab⁶³ und steigt durch Mikroporen und Defekte in ungeordneten Kohlenstoffen stark an¹⁰¹.

Die starke Anisotropie physikalischer und chemischer Eigenschaften des Graphits spiegelt sich deutlich im Diffusionskoeffizienten wider. Die Diffusion von Lithium erfolgt bevorzugt über die Galerien der sp²-hybridisierten Graphenlagen (prismatische Ebenen). Persson¹⁰² zeigte, dass der Lithiumtransport parallel zu den prismatischen Ebenen um fünf Größenordnungen schneller ist als senkrecht dazu (10^{-6} cm/s² und 10^{-11} cm/s²). Die Basalebene des Graphits stellen somit eine Hürde für die Lithiumeinlagerung dar, da sich das Lithium hier nur entlang von Korngrenzen und Fehlstellen im Graphit fortbewegen kann¹⁰³.

Daraus ergibt sich, dass der effektive Lithium-Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von Graphitisierungsgrad, Kristallinität und Form bzw. Verhältnis von prismatischen zu basalen Ebenen variiert. Die Beteiligung elektronischer Spezies führt dazu, dass der Diffusionskoeffizient zudem vom Elektrodenpotential abhängig ist. Zusätzlich ist das Ergebnis abhängig von der verwendeten Untersuchungsmethode (Zyklovoltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie, Titrationsmethoden), so dass die in der Literatur vorgestellten Werte für den Diffusionskoeffizienten kohlenstoffbasierter Interkalationsmaterialien stark unterschiedlich sind (10^{-6} cm/s² – 10^{-13} cm/s²). Eine gute Übersicht über die ermittelten Werte für verschiedene Graphitmaterialien ist in einem Review Artikel von Park et al.¹⁰⁴ gegeben und beispielhaft in Tabelle 2 aufgeführt.

Die bereits in Kapitel 2.2.2 beschriebene stufenweise Einlagerung von Lithium in Graphit stellt auch in Bezug auf die Diffusion eine Besonderheit dar. Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten über dem Interkalationsgrad zeigt im Bereich der Koexistenz zweier Phasen ausgeprägte Minima (Abbildung 4.6), die sich mit den charakteristischen Plateaus im Potentialverlauf beziehungsweise den Extremwerten der Zyklovoltammetrie (Abbildung 2.6) bei Interkalation und Deinterkalation decken^{54,105}. Phänomenologisch werden diese in gleicher Weise durch Bildung und Bewegung einer Phasengrenze erklärt. Daraus ergeben sich Besonderheiten bei der elektroanalytischen Interpretation der Messwerte, die die physikalische Bedeutung des ermittelten Diffusionskoeffizienten in Frage stellen. Der Thematik der experimentellen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und den damit verbundenen Fehlerquellen widmet sich Kapitel 4.2.

Tabelle 2 | Diffusionskoeffizienten für verschiedene Kohlenstoffe und Methoden.

Material	D_{chem} [cm^2/s]	Methode
Li_xC_6	$3,9 \cdot 10^{-10}$	Modellierung
Amorpher Kohlenstoff	$2,5 \cdot 10^{-15}$	EIS
Petroleum Kohle	$2 \cdot 10^{-10} - 10^{-8}$	GITT
Ungeordneter Kohlenstoff	$5 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-12}$	EIS
Graphit	$10^{-9} - 10^{-12}$	EIS, PITT
Mesocarbon Microbeads (MCMB)	$10^{-9} - 10^{-11}$	PITT
Natürlicher Graphit	$7 \cdot 10^{-10}$	EIS
Synthetischer Graphit	$10^{-9} - 10^{-10}$	EIS

Werte nach Churikov et al.¹⁰⁶

2.2.5 Parasitäre Abscheidung metallischen Lithiums

Metallisches Lithium gilt aufgrund seiner hohen spezifischen Kapazität von 3860 mAh/g bei gleichzeitig sehr niedrigem elektrochemischen Potential gewissermaßen als der „Heilige Gral“ der Batterietechnologie. Doch die stark inhomogene Abscheidung und Auflösung während der Zyklierung führen zu einer morphologischen Instabilität¹⁰⁷. Fortschreitende Reaktion mit dem Elektrolyten und Sicherheitsrisiken durch dendritinduzierte Kurzschlüsse sind die Folge. Ein breiter Einsatz von Lithium-Metall-Akkumulatoren bleibt daher weiterhin impraktikabel. Im Zuge der Erforschung neuer Lithium-Batterie-Technologien (Lithium-Schwefel Li-S, Lithium-Sauerstoff Li-O), erlangte metallisches Lithium erst vor kurzem erneut starke Aufmerksamkeit. Die für diese Systeme angegebenen hohen Kapazitäten (Li-S: 1.672 mAh/g, Li-O: > 2.500 mAh/g) sind nur unter Verwendung metallischer Lithium-Elektroden erreichbar. Die Herausforderungen hinsichtlich des Einsatzes metallischen Lithiums haben sich jedoch keineswegs verändert.

Obwohl metallisches Lithium in einer konventionellen Lithium-Ionen-Batterie unter normalen Betriebsbedingungen nicht vorkommt, hat es auch hier einen erheblichen Einfluss auf die Performance, Sicherheit und Lebensdauer. Ungünstige Bedingungen – allen voran niedrige Temperaturen und hohe Ladeströme – erzeugen die thermodynamischen Voraussetzungen für die Abscheidung metallischen Lithiums (*engl.*: Plating) auf der Graphitelektrode. Mit sinkender Temperatur wurde eine deutliche Erhöhung der Zellimpedanz^{108,109}, deren Hauptbeitrag durch den Ladungstransferwiderstand R_{ct} ^{93,110,111} repräsentiert wird, festgestellt. Auch eine merkliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten wurde bei Temperaturen unterhalb 0 °C beobachtet⁹⁷.

Der geringe Potentialunterschied zwischen geladener Anode und Lithium-Redoxpotential ist Ursache der recht hohen Anfälligkeit des Graphits für Lithium-Plating. Bereits geringe Überspannungen (siehe Kapitel 2.1.2) können zu einer lokalen Unterschreitung des Nullpotentials gegen Lithium führen. Mit einem Elektroden-Balancing wird versucht, diesen Effekt zu minimieren. Dabei wird das Kapazitätsverhältnis der Elektroden so eingestellt, dass sich der Graphit bei vollständiger Ladung der Batterie noch nicht im vollständig geladenen Zustand befindet. Die Potentiallage der Graphitanode ist daher entsprechend des in Abbildung 2.5 dargestellten Potentialverlaufs weiter von der des metallischen Lithiums entfernt.

Trotz reduziertem Ladezustand des Graphits kann es, insbesondere am Elektrodenrand, durch Konzentrationsunterschiede und Kanteneffekte in der Stromdichteverteilung zu einer Lithium-Abscheidung in Folge hoher Überspannungen kommen¹¹². Das Aufwachsen metallischen Lithiums auf der Graphitanode ist verbunden mit einer stark beschleunigten Alterung der Elektrode und zieht einen Einbruch der Zellperformance nach sich^{107,113-116}. Grundsätzlich erzeugen Lithium-Dendriten auf graphitischen Kohlenstoffen die gleichen Probleme wie die Verwendung metallischen Lithiums und sollten daher vermieden werden.

Aus der Literatur geht hervor, dass die Ausprägung der Lithium-Abscheidung unmittelbar mit den Oberflächengruppen¹⁰⁷, der Oberflächenmorphologie¹¹⁷⁻¹¹⁹ und dem Graphitisierungsgrad¹¹⁶ des Kohlenstoff-Aktivmaterials zusammenhängt. Auch die Zusammensetzung des Elektrolyten^{115,120-123} und die Leitsalzkonzentration¹²⁴ haben einen direkten Einfluss auf das Auftreten von Lithium-Plating und ermöglichen bei geeigneter Auswahl zumindest eine teilweise Anpassung des Systems an die jeweiligen Anforderungen (z.B.: erhöhter Anteil an linearen Alkylkarbonaten zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens¹²⁵⁻¹²⁷). Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Untersuchung von Vermeidungsstrategien ist, dass die im Experiment gemessenen Ströme und Potentiale nur im Falle einer Einzelpartikelmessung dem tatsächlichen Potentialwert entsprechen. Insbesondere für Kompositelektroden gleicht der erfasste Messwert in Wirklichkeit einem Mittelwert über der gesamten Elektrode. Folglich können die lokal vorliegenden Stromdichten und Potentiale beträcht-

lich vom experimentell bestimmten Durchschnitt abweichen¹²⁸. Lithium-Abscheidung ist somit auch möglich, wenn die beobachteten Potentiale dies nicht vermuten lassen¹²⁹. Selbst unter der Verwendung von Referenzelektroden wird eine elektrochemische Detektion erheblich verkompliziert.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass die in vielen Studien erzielte Minimierung der Lithium-Abscheidung eng mit einer Homogenisierung der Stromdichteverteilung an der Elektrode oder dem Aktivmaterial verknüpft ist^{112,117,118,130}. Die Co-Deposition von Natrium^{113,131,132} und der Zusatz kleiner Cs⁺-Mengen zum Elektrolyten¹³³ zielen direkt auf eine Veränderung der Stromdichteverteilung ab und konnten das Dendritenwachstum erfolgreich reduzieren.

Um die Auswirkungen starker Zellbeanspruchungen auf die Lithium-Abscheidung beurteilen zu können, sind Untersuchungsmethoden zur Detektion und Quantifizierung notwendig. Die meisten angewendeten Methoden zur Visualisierung (Optische Zellen^{120,121,129}, AFM¹³⁴, Elektronenmikroskopie^{114,117,133,135,136}) erlauben in erster Linie eine Beurteilung der Dendritmorphologie. Aufgrund der geringen Ordnungszahlunterschiede zwischen den Elementen der Graphitanode und metallischem Lithium ist eine Detektion im Elektronenmikroskop jedoch erschwert. Eine quantitative Aussage zu Lithium-Abscheidungen bleibt grundsätzlich schwierig und konnte nur vereinzelt, z.B.: mittels NMR¹³⁷, erreicht werden.

3 Experimentelles und Methodik

3.1 Materialien und Elektroden

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Graphiten handelt es sich um kommerziell erhältliche synthetische Graphite in Form von Mesocarbon Microbeads (MCMB) und „potato-shaped“ SLP30 (TIMCAL AG). Beide Graphittypen verfügen über einen hohen Graphitisierungsgrad mit $d_{002} = 3,372 \text{ \AA}$ (MCMB) und $3,364 \text{ \AA}$ (SLP30), der in röntgenographischen Messungen bestimmt wurde. Sowohl die Firma Li-Tec als auch das KIT in Karlsruhe führten die Verarbeitung der Aktivmaterialien zu Kompositelektroden auf industriellen Elektrodenbeschichtern durch, um eine homogene Beschichtung und somit minimale Eigenschaftsschwankungen zu gewährleisten. Es wurden unterschiedliche Flächengewichte, das heißt unterschiedliche Beladungen mit Aktivmaterial - und folglich verschiedene Elektrodendicken - realisiert. Die grundlegenden Eigenschaften des Aktivmaterials und der daraus prozessierten Lithium-Interkalationsanoden sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 3 | Verwendete Aktivmaterialien und Elektroden.

	Aktivmaterial	Flächengewicht^{*)} [g/m ²]	Partikelgröße d₉₀ [μm]	Beschichtungsdicke^{**)} [μm]	c-Parameter d₀₀₂ [Å]
MCMB/I-190	MCMB	190	15	73	3,372
MCMB/II-185	MCMB	185	15	70	3,372
MCMB/II-160	MCMB	160	15	59	3,372
MCMB/II-128	MCMB	128	15	46	3,372
MCMB/II-96	MCMB	96	15	42	3,372
SLP30-100	SLP30	100	32	39	3,364
SLP30-64	SLP30	64	32	27	3,364

*) bei zweiseitiger Beschichtung und ohne Kupferfolie.

***) einseitig und ohne Kupferfolie

Die vorgefertigten Elektrodenfolien, bestehend aus Aktivmaterial, Leitruß und Binder auf Kupferfolie (MTI Corp.) als Stromsammler, wurden zu Einzelelektroden mit einem Durchmesser von 12 mm (geometrische Oberfläche = 1,13 cm²) ausgestanzt. Da die Beschichtung beidseitig erfolgte, wurde das Aktivmaterial vor dem Vereinzeln von einer der beiden Seiten mit NMP entfernt. Dem Einsatz in elektrochemischen Testzellen ging eine Lagerung der Elektroden in einem Vakuumofen bei 100 °C für mindestens 24 Stunden

voraus, um Restfeuchtigkeit zu entfernen. So konnte ein definierter Ausgangszustand eingestellt werden. Die Temperatur der Trocknung liegt unterhalb der Zersetzungstemperatur der Einzelkomponenten der Elektrode und hat keine negativen Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten im späteren Einsatz.

Das Modellmaterial MCMB/I-190 unterscheidet sich in seinen Elektrodeneigenschaften nahezu nicht von MCMB/II-185. Beide wurden gleichermaßen als repräsentative High-Energy-Elektroden verwendet. Die Auswirkungen der Beschichtungsdicke auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde in der Gegenüberstellung von Beladungen der MCMB-Graphite oder der SLP30-Graphite durchgeführt. Untersuchungen zum Einfluss des Aktivmaterials wurden zumeist im Vergleich von MCMB/II-96 und SLP30-100 Elektroden durchgeführt, da diese sehr ähnliche Flächengewichte aufweisen. Die Auswahl der Elektroden erfolgte so, dass die entscheidenden Einflussgrößen auf die Elektrodenperformance stets eindeutig identifizierbar waren. Eventuelle Abweichungen resultieren aus der Verfügbarkeit von Elektroden, Messzellen und Messkanälen.

High-Energy-Elektroden vom Typ MCMB/I-190 wurden verwendet, um eine PVD-Beschichtung mit metallischem Zinn durchzuführen. Dazu wurde eine fertige Elektrodenbahn in einer HVD B30 Bedampfungsanlage bei 10^{-4} mbar und 80 A für 60 s bzw. 120 s eingesetzt, was eine Schichtdicke von 50 nm bzw. 100 nm Zinn ergab. Die Kontrolle der Schichtdicke erfolgte mittels Profilometrie an einer parallel zum Bedampfungsvorgang eingebrachten, planen Referenzprobe aus Silizium.

3.2 Elektrochemische Messzellen

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte in Zwei- und Dreielektroden-Zellen der Firma Swagelok. Die Zellen wurden in einer Argon-Handschuhbox mit Wassergehalten $< 0,1$ ppm und Sauerstoffgehalten < 1 ppm zusammengesetzt. Der Zellstack bestand aus der Graphitelektrode als Arbeitselektrode (*engl.*: Working Electrode - WE) und einer Gegenelektrode (*engl.*: Counter Electrode - CE) aus Lithium-Metall (Chemetall, Sigma-Aldrich) gleichen Durchmessers (12 mm), damit Inhomogenitäten in der Stromdichteverteilung von vorneherein verringert werden können. Beide Elektroden wurden durch ein Separatorfließ ($\varnothing = 13$ mm) vom Typ GF/D 2,7 μ m der Firma Whatman getrennt. Ein Überstand des Separators diente dem Unterbinden von Kontaktkurzschlüssen am Rand des Elektrodenstapels. Vor dem Verschließen wurde die Zelle mit 125 μ l Elektrolyt befüllt, der von der Firma Li-Tec zur Verfügung gestellt wurde und aus 1 M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) Leitsalz in 1:1 Ethylenkarbonat-Diethylkarbonat (EC-DEC) bestand. Eine Edelstahlfeder auf Gegenelektroden-seite gewährleistete einen konstanten Anpressdruck im zusammengebauten Zustand der Zelle. Genauere Beschreibungen und Abbildun-

gen zum Aufbau von Zweielektroden-Zellen sind vorhergegangenen wissenschaftlichen Arbeiten der Arbeitsgruppe im IFW zu entnehmen¹³⁸⁻¹⁴⁰.

Messungen zur kinetischen Charakterisierung und zur Untersuchung der Lithium-Abscheidung erfolgten unter zusätzlicher Verwendung eines Separion[®] Separator-Blattes auf der Seite der Graphitelektrode. Damit sollten quasi-reale Bedingungen geschaffen und auch eventuelle Wechselwirkungen mit dem Separator erfasst werden. Für potentialgenaue Messungen kamen Swagelok T-Zellen vom Typ PFA-820-3 zum Einsatz (Abbildung 3.1). Dafür wurde eine eigens konstruierte Referenzelektrode (RE) verwendet, deren Notwendigkeit in Kapitel 4.1.1 diskutiert wird. Als RE diente ein senkrecht zum Zellstapel positioniertes Lithium-Plättchen ($\varnothing = 6$ mm), dessen elektrische Trennung vom restlichen Elektrodenstapel wiederum durch Whatman[®] Separatorfließ erfolgte. Die RE wurde mit 80 μ l des gleichen Elektrolyts getränkt und ebenso wie die Arbeits- und Gegenelektrode mit Stempeln aus Stahl (Werkstoff-Nr.: 1.4301) nach außen kontaktiert.

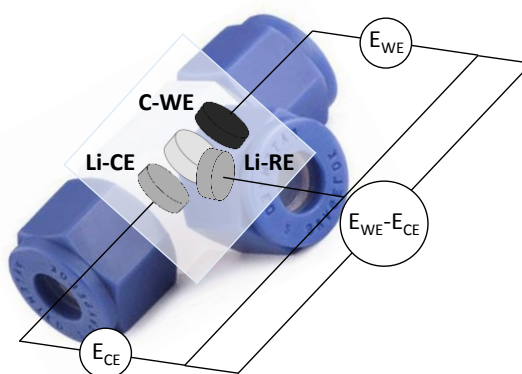


Abbildung 3.1 | Dreielektroden-Zelle mit Eintragung der Elektroden und Potentiale.

3.3 Elektrochemische Charakterisierung

3.3.1 Messgeräte und Messverfahren

Alle Zellen wurden luftdicht verschraubt und die gewünschte Versuchstemperatur in Klimaschränken der Firma Binder auf $\pm 0,5$ °C eingestellt. Das untere Temperaturlimit der Anlage betrug -10 °C. Mehrkanalpotentiostaten der Baureihe VMP3 von Bio-Logic dienten der elektrochemischen Untersuchung und wurden über die Software EC-Lab[®] gesteuert. Die verwendeten Potentiostaten verfügen sowohl über die geforderte hohe zeitliche Auflösung von $< 0,01$ s für galvanostatische Pulsexperimente als auch über eine ausreichend hohe Potential- und Stromauflösung von $< 0,1$ mV bzw. 1 μ A für potentiostatische

Titrationsexperimente zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Es wurden folgende Messmethoden verwendet:

- *GCPL* (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)
für die Formierung, für alle stromkontrollierten Versuche und für Experimente mit definierten Ladungsmengen
- *CV* (Cyclic Voltammetry)
für Zyklovoltammetrie bei verschiedener Vorschubrate und zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche
- *PCGA* (Potentiodynamic Cycling with Galvanostatic Acceleration)
für Potentialschritt-Untersuchungen im Quasi-Gleichgewicht, wie sie bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten (hier auch PITT - potentiostatic intermittent titration technique bezeichnet) und zur Beobachtung von Keimbildung verwendet werden
- *PEIS* (Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy)
für Impedanzmessungen, Bestimmung des Innenwiderstands zur Widerstandskompensation und für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche
- *LP* (Linear Polarisation *oder* Polarization Resistance Technique)
für die Aufzeichnung von Strom-Überspannungs-Kennlinien in *Tafel*-Auftragung
- *OCV* (Open Circuit Potential)
für alle außenstromlose Potentialrelaxation zwischen den anderen Methoden

Die einzelnen Parameter werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Messungen genannt.

3.3.2 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Die Elektrodengrenzfläche kann vereinfacht durch einen Widerstand für den Ladungsdurchtritt und einen Kondensator für die elektrochemische Doppelschicht dargestellt werden. Mit Kenntnis der Doppelschichtkapazität des Elektrodenmaterials lässt sich, unter Verwendung der in der Literatur gegebenen Flächenkapazität von Elektroden in wässrigen Elektrolyten ($C_{theor.} \approx 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)^{16,37}, eine Abschätzung der elektrochemisch aktiven Oberfläche vornehmen. In Potentialbereichen fehlender Redoxreaktionen kann diese aus der Kondensatorforschung bekannte Vorgehensweise auch für Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden.

Zwei Methoden werden standardmäßig zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität verwendet: die Zyklovoltammetrie (*CV*) und die Elektrochemische Impedanzspektroskopie

(EIS). Folgende Gleichungen werden zur Berechnung der inneren Oberfläche A aus dem Zyklovoltammogramm verwendet:

$$C_{meas.} = \frac{I}{\nu} \quad (3.1)$$

$$A = \frac{C_{meas.}}{C_{theor.}} = \frac{I}{\nu} \cdot \frac{1}{C_{theor.}} \quad (3.2)$$

Hierbei stellen I den gemessenen Strom, ν die Vorschubrate der Zyklovoltammetrie und $C_{meas.}$ die ermittelte Doppelschichtkapazität der Elektrode dar. Für die CV wurde eine Vorschubrate von $5 \mu\text{V/s}$ und ein Potentialfenster von $\pm 50 \text{ mV}$ verwendet.

In der EIS kann für einen Kondensator der Blindwiderstand X_c berechnet werden, der den Imaginärteil des komplexen Widerstandes Z'' darstellt und von der Frequenz f und der Kapazität $C_{meas.}$ des Systems abhängig ist:

$$X_c = -\frac{1}{2\pi f C_{meas.}} = Z'' \quad (3.3)$$

$$A = \frac{C_{meas.}}{C_{theor.}} = -\frac{1}{2\pi f Z'' \cdot C_{theor.}} \quad (3.4)$$

Für die Berechnung der Kapazität wurde der Blindwiderstand bei 1 mHz abgelesen (siehe Abbildung A 1 im Anhang), da die Elektrode in diesem Bereich als eine blockierende Elektrode fungieren sollte. Die Amplitude der sinusförmigen Potentialanregung betrug 5 mV .

Alle Versuche wurden in Potentialbereichen durchgeführt, in denen keine störenden Redoxreaktionen auftreten sollten ($2 \text{ V} < E_{WE} < 3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$).

3.3.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient wurde in Potentialschritt-Experimenten und mittels Zyklovoltammetrie bestimmt. Es wurden stets Dreielektroden-Zellen verwendet, da eine genaue Potentialkontrolle von hoher Priorität war. Die Messung erfolgte im Bereich der Lithium-Einlagerung in den Graphit, d.h. zwischen 250 mV und 50 mV gegenüber Lithium-Metall, und wurde sowohl in ladender als auch entladender Richtung durchgeführt. Für zinnbeschichtete Elektroden erfolgte die Untersuchung zwischen 900 mV und 300 mV , da metallisches Zinn in diesem Potentialbereich intermetallische Phasen mit Lithium bildet. Die Höhe der Potentialschritte wurde mit $2,5 \text{ mV}$ so gewählt, dass ein Kompromiss zwischen einer hohen Auflösung der Diffusionskonstanten über dem Potential und einem möglichst geringen Anteil parasitärer Ströme am Gesamtstromverlauf erzielt werden konnte. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde das untere Stromlimit zwischen $C/200$ und $C/750$

eingestellt und für eine maximale Zeit von 72 Stunden bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes gehalten. Zu geringe Werte für beide Limits führen dazu, dass der für die Auswertung entscheidende *Cottrell*-Bereich (siehe Kapitel 4.2.1) nicht erreicht und fehlerhafte Werte für die charakteristische Diffusionszeit berechnet werden. Dies hat eine Überbewertung des Diffusionskoeffizienten zur Folge und kann zu Fehlinterpretationen im Vergleich verschiedener Zustände führen. Die Auswertung der einzelnen Potentialschritte erfolgte mit einem VBA-Programm auf Excel-Basis und erlaubte eine gleichzeitige numerische Lösung von Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung unerwünschter Elektrodeneffekte.

Alle Elektroden wurden vor der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten standardmäßig formiert.

3.3.4 Polarization Resistance Technique (Lineare Polarisation)

Die in Kapitel 2.1.3 dargestellte Vorgehensweise zur Bestimmung der Austauschstromdichte und des Ladungstransferwiderstandes wurde mit Hilfe der in EC-Lab[®] zur Verfügung stehenden Methode „Linear Polarisation“ durchgeführt. Dabei können Vorschubgeschwindigkeit und Potentialfenster eingestellt werden, um *Tafel*-Geraden aufzuzeichnen. Als Vorschubrate wurden in Abhängigkeit von der Temperatur Werte zwischen 0,5 mV/s und 100 mV/s eingestellt. Die Auslenkung vom Gleichgewichtspotential betrug zumeist 50 mV. Bei tieferen Temperaturen wurde der Messbereich teilweise auf 100 mV erweitert. Insbesondere in Hinblick auf die Interkalation ist eine weitere Ausdehnung des Potentialfensters jedoch nicht möglich, da das Interkalationspotential unweit des Lithium-Potentials liegt und eine Vermischung der Prozesse auftreten würde.

Die „Loop“-Funktion der Software ermöglichte es, mit zwischenzeitlicher OCV-Phase von je zwei Stunden, eine Serie von Polarisationsmessungen (bis zu 100-mal in negativer und anschließend 100-mal in positiver Richtung der Polarisation) an einer Elektrode in automatisierter Form vorzunehmen. Somit konnte die Austauschstromdichte in Abhängigkeit des Ladezustands/Potentials bestimmt werden.

Alle Messungen wurden um den *Ohm'schen* Spannungsabfall korrigiert (IR-kompensiert) und in Dreielektroden-Anordnung durchgeführt.

3.3.5 Lithium-Abscheidung

Um während des Ladevorgangs auftretende parasitäre Vorgänge zu untersuchen wurden Versuche zur provozierten Abscheidung von Lithium bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Untersuchungen zu Gleichgewichtsbedingungen der Keimbildung des Lithiums auf der Elektrodenoberfläche wurden mit Potentialschrittmethode realisiert.

Hierfür wurden graphitische Elektroden und durch HCl-Ätzung gereinigte Ableiterfolien aus Kupfer als Proben verwendet. In 2,5 mV Schritten wurde das Potential von ~ 50 mV bis zum Einsetzen deutlichen Platings abgesenkt. Der jeweils nächste Potentialschritt wurde nach Abklingen des Stroms auf $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (entspricht ungefähr C/250) eingeleitet. Fand nach dem Einstellen des Potentials keine Relaxation des Stromes mehr statt (Abbildung 4.19 in Kapitel 4.5), hat die Keimbildung stattgefunden. Infolgedessen kommt es zu einem starken Aufwachsen metallischen Lithiums auf der Elektrode wodurch der Platingstrom erheblich ansteigt.

Die Auswirkung hoher Stromstärken auf den Ladevorgang wurde in galvanostatischen Pulsbelastungen der Anoden realisiert. Die untersuchten Elektroden wurden mit C/20 auf den gewünschten Ladezustand zu Beginn der Messung eingestellt und mit Strompulsen unterschiedlicher Dauer belastet. Das Elektrodenpotential, welches in Folge von Überpotentialen unter das des metallischen Lithiums abfiel, wurde über der Zeit aufgezeichnet. In der anschließenden OCV-Phase konnte die Relaxation des Potentials beobachtet und Reinterkalationsvorgänge analysiert werden.

3.4 Materialanalytik

Auf eine ausführliche Beschreibung der angewendeten Materialcharakterisierungsmethoden soll an dieser Stelle verzichtet werden, da es sich hierbei um gebräuchliche Verfahren der Werkstoffanalytik handelt. Die Grundlagen der einzelnen Methoden können der entsprechenden Fachliteratur entnommen werden¹⁴¹. Im Folgenden wird nur auf Besonderheiten hinsichtlich der durchgeführten Untersuchungen eingegangen.

3.4.1 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Messungen (REM) wurden an einem Elektronenmikroskop, Modell LEO Gemini 1530, der Firma Zeiss mit Feldemissionskathode und einer maximalen Auflösung von 1,0 nm bei 20 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Die konstruktive Besonderheit der GEMINI[®] Säule liegt in einem oberhalb der Objektivlinse angebrachten In-Lens Detektor, der zusätzlich zum seitlich angeordneten Sekundärelektronen-2 (SE₂) Detektor, durch seine Anordnung vorrangig Sekundärelektronen-1 (SE₁) detektiert, was, insbesondere bei kleinen Arbeitsabständen (< 5 nm), für ein hohes Auflösungsvermögen sorgt. Diese SE₁-Elektronen werden direkt durch den Primärelektronenstrahl ausgelöst, wohingegen SE₂-Elektronen durch Rückstreuelektronen angeregt werden.

Des Weiteren befindet sich ein 4-Quadranten Rückstreu Elektronen Detektor (QBSD) im Aufbau des REM, welcher die Darstellung von Ordnungszahlunterschieden in der Probe

ermöglicht. Ein energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX) kann gekoppelt mit der Software Quantax[®] für Elementanalysen verwendet werden und erlaubt Elementmappings über der Probe.

Für Detailuntersuchungen an Lithium-Dendriten wurden Arbeitsabstände von ≤ 5 nm und Beschleunigungsspannungen von 10 kV verwendet. Um eine Anregung schwerer Elemente wie Osmium zu ermöglichen, wurden für EDX Mappings Anregungsspannungen von 20 kV bei 120 μm Apertur (hoher Sondenstrom) eingestellt. Der Arbeitsabstand wurde hierfür auf die im Benutzerhandbuch vorgegebenen 10 nm angepasst.

Bereits elektrochemisch behandelte Elektrodenmaterialien wurden vor der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop in einer Argon-Box mit DEC gewaschen, um Leitsalzreste zu entfernen, die zu einer Fehlinterpretation der Aufnahmen führen können. Da für das REM LEO keine Transferkammer für einen Transport unter Luftabschluss zur Verfügung stand, wurde eine luftdichte Haushaltsbox zum Transport der Proben zum REM verwendet. Die Probe wurde auf dem REM-Probenhalter so präpariert, dass lediglich ein Aufstecken auf den Probenfuß am REM selbst notwendig war. Die Dauer des Luftkontaktes konnte somit auf wenige Sekunden minimiert werden. Die Einstellung des Vakuums erfolgte unmittelbar nach dem Probeneinbau. Negative Einflüsse auf die Probe konnten in Vorversuchen ausgeschlossen werden.

Die intrinsisch gute Leitfähigkeit des Graphits und der Graphit-Kompositelektrode machten ein Sputtern mit leitfähigen Metallen unnötig. Metallisches Lithium zeigte ebenfalls, auch ohne Leitfähigkeitsbeschichtung, keine störenden Aufladungen.

Für *Transmissionselektronenmikroskopische* Untersuchungen (TEM) stand ein Tecnai F30 mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV zur Verfügung. Es konnten hochauflösende Aufnahmen im Hellfeld- und Dunkelfeld-Modus gemacht werden. Die Verfügbarkeit von Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) und EDX ermöglichten eine gekoppelte Elementanalyse und Quantifizierung sowohl leichter (Lithium) als auch schwerer (Osmium) Elemente.

Die Probenvorbereitung umfasste aufgrund der besonderen Anforderungen an die minimale Probendicke im TEM Prozessschritte außerhalb der Argon-Box. Dabei wurde Aktivmaterial mit einem Skalpell von der Elektrode gekratzt und in einem mit DMC gefüllten Schnappdeckelglas im Ultraschall dispergiert. Die Dispersion wurde mit einer Pipette auf TEM-Kupfernetze, die mit einem „Lacey“ Carbon Film überzogen waren, getropft. Nach verdampfen des Lösungsmittels blieben die Graphitpartikel fein verteilt auf dem Netz zurück und erlaubten eine gute Zugänglichkeit für Untersuchungen im TEM. Eine Transfer-

kammer für den Probentransport stand nicht zur Verfügung. Die Stabilität der Proben wurde durch eine Bedampfung mit Osmiumtetroxid erreicht (siehe Kapitel 3.5).

3.4.2 Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen wurden an einem XPS-System der Firma Physical Electronics durchgeführt. Ein entscheidender Vorteil dieser Anlage ist die zur Verfügung stehende Transferkammer der gleichen Firma, die einen Transport der Proben ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt ermöglicht. Somit verbleibt die Probe von der Präparation in der Argon-Box bis zur spektroskopischen Messung unter Schutzgas. Durch Luftfeuchtigkeit induzierte Veränderungen der Probenoberfläche können somit vermieden werden. Dies ist insbesondere wichtig in Hinblick auf die hohe Oberflächensensitivität der XPS-Apparatur. Die geringe Informationstiefe ermöglicht die Bestimmung von Oxidationszustände in den oberen 1 – 5 nm der Probe. Hierfür wurde ein PHI 5600 CI Spektrometer verwendet, dessen Analysefläche einen Durchmesser von 800 µm besitzt. Der hemisphärische Analysator wurde bei einer Passenergie von 29 eV betrieben und monochromatische Al-K_α-Strahlung (350 W) für die Untersuchungen verwendet. Zur Verringerung von Aufladungseffekten kam ein niederenergetischer Neutralisator zum Einsatz. Alle Proben wurden vor dem Transfer mit DEC gewaschen, um Leitsalzurückstände zu entfernen.

Gezielter Oberflächenabtrag wurde durch Ar⁺-Ionenbeschuss (Sputtern) mit einer Energie von 3,5 keV realisiert. Die Abtragsrate betrug 5 nm/min bezogen auf einen SiO₂-Standard.

3.5 Kontrastierung mit Osmiumtetroxid (OsO₄)

Für die Probenbehandlung mit Osmiumtetroxid wurde kristalline Osmiumsäure (99.8% Reinheit) von der Firma Merck KGaA bezogen. Im IFW wurde eine Bedampfungskammer entwickelt, die sowohl eine sichere Lagerung des OsO₄ als auch ein einfaches Probenhandling ermöglicht (Abbildung 3.2). Die Probenvorbereitung und Positionierung in der Bedampfungskammer fand unter Argon-Atmosphäre statt, so dass die Probe vor der Bedampfung keinen Luftkontakt erfuhr. Die Bedampfung der Proben mit OsO₄-Dampf, der durch Sublimation des Osmiumtetroxid-Kristalls entsteht, wurde in einem Abzug durchgeführt. Um eine komplette Durchdringung der Probe und eine vollständige Reaktion mit der Oxidanz zu ermöglichen, wurde eine Bedampfungszeit zwischen 12 und 18 Stunden gewählt. Dies geschah in Anlehnung an die von Parker et al. vorgeschlagene Vorgehensweise beim Bedampfen von Polymerblends¹⁴².

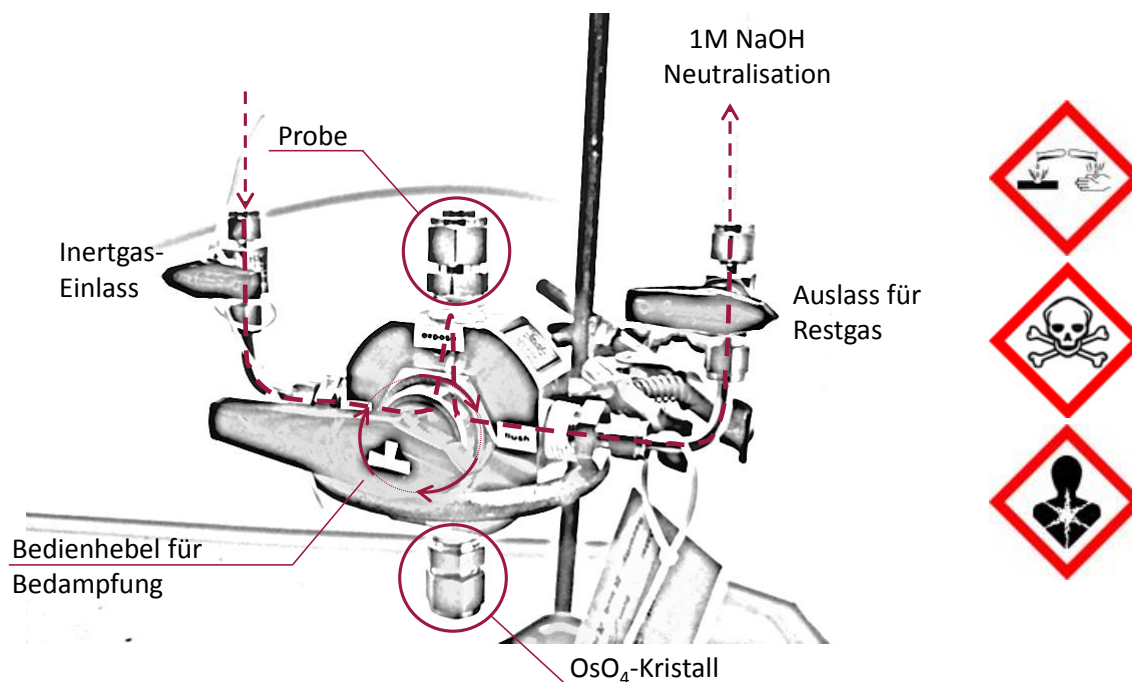


Abbildung 3.2 | Schema der Bedampfungskammer mit den wichtigsten Komponenten.

Nach der sogenannten Kontrastierung wurde der Haupthahn der Bedampfungskammer geschlossen und die Apparatur inklusive des Probenraumes über die seitlichen Ventile vollständig mit Argon gespült. Das dabei abtransportierte Restgas der Bedampfung wurde zur Neutralisierung in eine 1M NaOH Lösung eingeleitet, die sich unter Bildung von OsO₂ gelb-braun färbte. Um unnötigen Luftkontakt zwischen Bedampfung und Untersuchung der Probe zu vermeiden, wurde die Apparatur zurück in die Glovebox überführt und die Proben unter Schutzgas entnommen. Die Lagerung und weitere Präparation der Proben erfolgte in der Argon-Box.

Auch wenn die Kontrastierung mit Osmiumtetroxid eine etablierte Methode in Forschung und Entwicklung darstellt, sei an dieser Stelle kurz auf die Sicherheitsvorkehrungen hingewiesen. Osmiumtetroxid ist sehr giftig und ätzend. Jegliche Handhabung und Probenbedampfung sollte unter besonderer Berücksichtigung der Sicherheitsrichtlinien erfolgen. Aufgrund seines hohen Dampfdruckes, ist OsO₄ sehr flüchtig und sublimiert an Luft, was gleichzeitig das wichtigste Merkmal für eine effektive Bedampfung darstellt. Der Dampf sollte weder eingeatmet werden noch in Kontakt mit der Haut kommen. Das Tragen ausreichenden Augenschutzes ist zwingend erforderlich, da Osmiumtetroxid schwerwiegende Veränderungen der Hornhaut hervorruft. Die Benutzung der Apparatur sollte nur von eingewiesenem Personal und in einem Abzug durchgeführt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Um Aussagen über das Verhalten von Graphitelektroden unter Extrembedingungen (Strom, Temperatur) treffen zu können, ist es unerlässlich, die grundlegenden Eigenschaften des Aktivmaterials zu kennen. Dazu zählen unter anderem der Graphitisierungsgrad, die Partikelgröße, die Oberfläche und der Diffusionskoeffizient. Wichtige Kennwerte der Eignung von Kompositelektroden sind die irreversiblen Verluste während der Formierung (SEI-Bildung), die nominelle Kapazität, der Potentialverlauf in Abhängigkeit des Ladezustands und die elektrochemisch aktive Oberfläche.

Eine direkte Übertragbarkeit der Eigenschaften des Aktivmaterials auf die gefertigte Elektrode ist nur bedingt möglich, da inhomogene Stromdichteverteilungen und Reaktionsbedingungen, Massetransportlimitierungen und Dickeneffekte das elektrochemische Verhalten der realen Elektroden bestimmen. Somit werden zusätzliche Charakterisierungen der prozessierten Elektroden notwendig, um das Zusammenspiel von Aktivmaterial und Beschichtungsprozess zu beurteilen.

Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungen zu den Eigenschaftsbeziehungen zwischen Aktivmaterial und Kompositelektrode vorgestellt und die Auswirkungen der Wahl des Graphits und der Einstellung des Flächengewichts (Beladung bzw. Beschichtungsdicke) auf das grundlegende elektrochemische Verhalten diskutiert. Es werden sowohl methodische als auch phänomenologische Lösungsansätze präsentiert, die gewährleisten, dass der Einfluss des Flächengewichts auf die gemessenen Kennwerte vollständig berücksichtigt wird.

Der erste Teil umfasst die grundlegende Charakterisierung der verwendeten Materialien. Die Formierung der Elektroden dient der Beurteilung der Einsetzbarkeit der Graphitanoden in Vollzellen. Die Messbarkeit des Diffusionskoeffizienten als materialintrinsische Größe an realen Elektroden wird an zwei Untersuchungsmethoden diskutiert und die physikalische Bedeutung der Ergebnisse hinterfragt. Untersuchungen zur Kinetik von Lithium-Interkalation und Lithium-Abscheidung ermöglichen Aussagen zur Geschwindigkeit der Einzelprozesse an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Eine Verknüpfung zu den Auswirkungen der Temperatur auf die Materialeigenschaften wird hergestellt.

Das Elektrodenverhalten unter Strombelastung bildet den zweiten Teil dieser Arbeit. Zyklische Lade- und Entladevorgänge unter Variation der Stromdichte geben Auskunft über Massetransportlimitierungen und den Einfluss der Beschichtungsdicke auf die Stromtragfähigkeit der Elektroden. Die Veränderung der Elektrodenperformance in Abhängigkeit der Temperatur wird ebenfalls dargelegt.

Die Analyse unerwünschter Lithium-Abscheidung auf dem Graphit steht im Mittelpunkt des dritten Teils dieser Arbeit. In Nahe-Gleichgewichtsexperimenten werden Abscheidungsbedingungen auf den Elektroden untersucht. Unter Verwendung der im ersten Teil gewonnen kinetischen Kennwerte, erfolgt eine theoretische Berechnung der Aufteilung des Gesamtstroms in Interkalation und Plating. Das Verhalten der Lithium-Dendriten auf teilweise geladenen Graphitanoden wird untersucht. Zur Verbesserung von Detektion und Quantifizierung metallischem Lithiums (und der SEI), wird eine Probenpräparationsmethode vorgestellt und entwickelt, die zu einem erhöhten Materialkontrast im Rasterelektronenmikroskop führt.

Im letzten Teil wird ein Ansatz aus der Literatur zur Optimierung der Elektrodeneigenschaften vorgestellt und angewendet. Die Oberflächenmodifikation der Graphitanoden über eine Zinn-Beschichtung wird mit den eingangs vorgestellten Charakterisierungsmethoden untersucht und im Vergleich zu den bereits gesammelten Elektrodenkennwerten diskutiert.

Die Wahl der Modellelektrode (MCMB/I-190) erfolgte auf Grundlage ihrer primären Verwendung in High-Energy-Zellen. Zu Vergleichszwecken werden Elektroden gleichen Aktivmaterials aufgeführt, die durch geringere Flächengewichte andere Bedingungen für die elektrochemische Reaktion ergeben. Um auch den Einfluss des Aktivmaterials beurteilen zu können, wird ein weiterer Graphit (SLP30) verwendet, der sich strukturell und morphologisch vom Modellmaterial unterscheidet (siehe Tabelle 3, Kapitel 3.1). Die Oberflächenbeschichtung der Modellelektrode mit metallischem Zinn, als Alternative zur Variation des Aktivmaterials und der Beschichtungsdicke, ermöglicht es, den Einfluss der Elektrodenoberfläche auf das elektrochemische Verhalten zu beurteilen. Einige Messwerte werden bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt, um den Effekt der thermischen Aktivierung elektrochemischer Prozesse besser einschätzen zu können. Somit werden auch die realen Einsatzbedingungen der Batterie besser abgebildet.

Der in dieser Arbeit verwendete Begriff des Ladens steht für den Lithium-Einlagerungsvorgang in den Graphit. Dabei wird die Graphit-Arbeits Elektrode negativ polarisiert (reduktiv polarisiert). Das Entladen entspricht einer positiven Polarisierung (oxidative Polarisierung) der Arbeits Elektrode.

4.1 Grundlegende Charakterisierung

4.1.1 Verwendung von Referenzelektroden

Die Verwendung eines Dreielektroden-Aufbaus ist für eine unverfälschte Bestimmung des Potentials unabdingbar. Obgleich die Eignung reinen Lithium-Metalls als Referenz kritisch

zu betrachten ist, da sich auf der Oberfläche eine nicht stabile SEI ausbildet, wird die Li-Referenzelektrode (Li-RE) als gebräuchlichstes Mittel zur Bestimmung von Halbzell-Elektrodenpotentialen in Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung einer RE die simultane Aufzeichnung von Arbeitselektroden- und Gegen-Elektrodenpotential (E_{WE} und E_{CE}). Die elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien im Zweielektroden-Aufbau ist mit einem nicht nachträglich korrigierbaren Fehler verbunden, der in Abhängigkeit von der Stärke des Stromflusses und vom Zustand der Lithium-Gegenelektrode variiert.

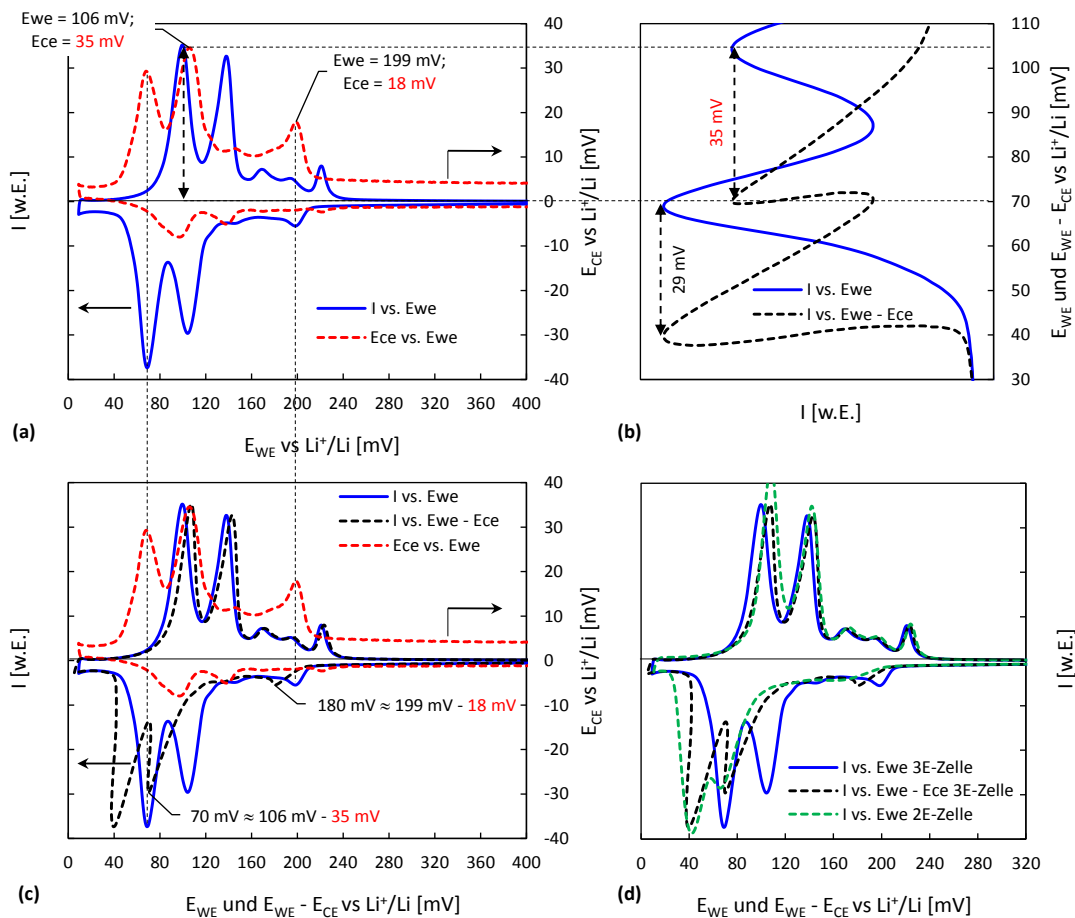


Abbildung 4.1 | Potentialbetrachtungen zur Auswirkung einer Referenzelektrode. Vgl. Abbildung 3.1 (a) Stromverlauf an der WE und CE. (b) 90° nach links gedrehte Darstellung des WE-Potentials aus (a) mit zusätzlicher Darstellung des Vollzellpotentials (Differenz der Einzelpotentiale $E_{WE} - E_{CE}$) aus (c) über dem Strom. (c) Stromverlauf der WE und Potentialverlauf der CE (Li) gegenüber dem WE-Potential. Zusätzlich Stromverlauf der Differenz der Stromverläufe beider Einzelelektroden (entspricht der Messung zwischen Anode und Kathode ohne Verwendung der Referenzelektrode). (d) CVs für Zwei- und Dreielektroden-Zellen.

In den verwendeten Potentiostaten wird der Zellstrom durch eine Polarisation der Gegenelektrode (CE) gegenüber der Arbeitselektrode (WE) erzeugt. An der CE auftretende

Überspannungen (z.B.: Aktivierungsüberspannung) führen zu einer Fehlinterpretation des WE-Potentials. Dieser Fall ist in Abbildung 4.1 am Beispiel eines CVs einer Graphit-WE mit und ohne Verwendung einer Li-RE dargestellt. Das dazugehörige Schema des Aufbaus ist in Abbildung 3.1 gegeben. Die CE besteht aus einem Lithium-Plättchen mit gleichem Durchmesser wie WE. Abbildung 4.1 (a) zeigt die Stromverläufe des WE- (blau) und CE-Potentials (rot) gegen Li-RE. An den Stellen der Strom-Minima der WE (~ 70 mV und ~ 100 mV), muss die CE maximal polarisiert werden, um den Stromfluss aufrechtzuerhalten und zeigt entsprechende Potential-Maxima. In diesem Beispiel beträgt die maximale Polarisation der Li-CE 35 mV.

Abbildung 4.1 (c) enthält zusätzlich den gemessenen Stromverlauf (schwarz) bezogen auf das Potential zwischen WE und CE ($E_{WE}-E_{CE}$). Die Potentialdifferenz von WE und CE entspricht theoretisch dem ohne Li-RE gemessenen WE Potential. Es zeigt eine Verschiebung der CV-Minima um den Wert der CE-Polarisation, was in der um 90° gedrehten Vergrößerung in Abbildung 4.1 (b) noch einmal deutlich wird. Hier ist das WE-Potential mit und ohne Li-RE dargestellt.

Dass es sich bei der Potentialverschiebung nicht um ein Artefakt der Dreielektroden-Anordnung handelt, verdeutlicht Abbildung 4.1 (d), in der ein äquivalentes CV einer Zweielektroden-Messung am gleichen Material aufgeführt ist. Der reale WE-Potentialverlauf der Zweielektroden-Zelle (grün) bildet den theoretisch berechneten Potentialverlauf (schwarz) aus den Einzelpotentialen der Dreielektroden-Zelle sehr gut ab. Ursache der Potentialverschiebung ist die für die Oxidation der Gegenelektrode (Lithium-Auflösung) benötigte Überspannung. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt wird, besteht eine Abhängigkeit vom fließenden Strom. Dieser Zusammenhang ist gleichermaßen aus dem Verlauf des CE-Potentials in Abbildung 4.1 (a) zu entnehmen. Das CE-Potential nimmt an Stellen zunehmenden Zellstromes ebenfalls zu.

Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Positionierung und zur Verwendung von Referenzelektroden sind in der Literatur zu finden^{143–145}.

4.1.2 Formierung und SEI-Bildung

Die Fähigkeit der Ausbildung einer stabilen SEI ist ausschlaggebend für die Verwendbarkeit von Graphitelektroden in aprotischen, anorganischen Lösungsmitteln wie EC und DEC. Zur Beurteilung dieses Kriteriums werden der irreversible Kapazitätsverlust des ersten Zyklus und die maximale Entladekapazität (SOC100) nach dem dritten vollständigen Lade-/Entladezyklus herangezogen. Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 geben die Kapazitäten und irreversiblen Verluste des Formierungsvorganges im Vergleich der verwendeten Elektrodenmaterialien untereinander wieder. Alle eingesetzten Graphite bilden im

verwendeten Elektrolyten eine stabile SEI aus und eignen sich für den Einsatz als negatives Elektrodenmaterial.

Die unterschiedliche Beladung mit Aktivmaterial spiegelt sich im Verlauf der absoluten Kapazität der Elektroden wider (Abbildung 4.2 (a)). Die Darstellung der spezifischen Kapazität - bezogen auf die Masse des Aktivmaterials - wiederum eignet sich, um Unterschiede im verwendeten Aktivmaterial aufzuzeigen (Abbildung 4.2 (b)). Für die Elektroden der MCMB-Graphite liegen die spezifischen Kapazitäten sehr nah beieinander. Elektroden des SLP30-Graphits weisen höhere spezifische Kapazitäten auf, wofür die höhere Kristallinität verantwortlich ist.

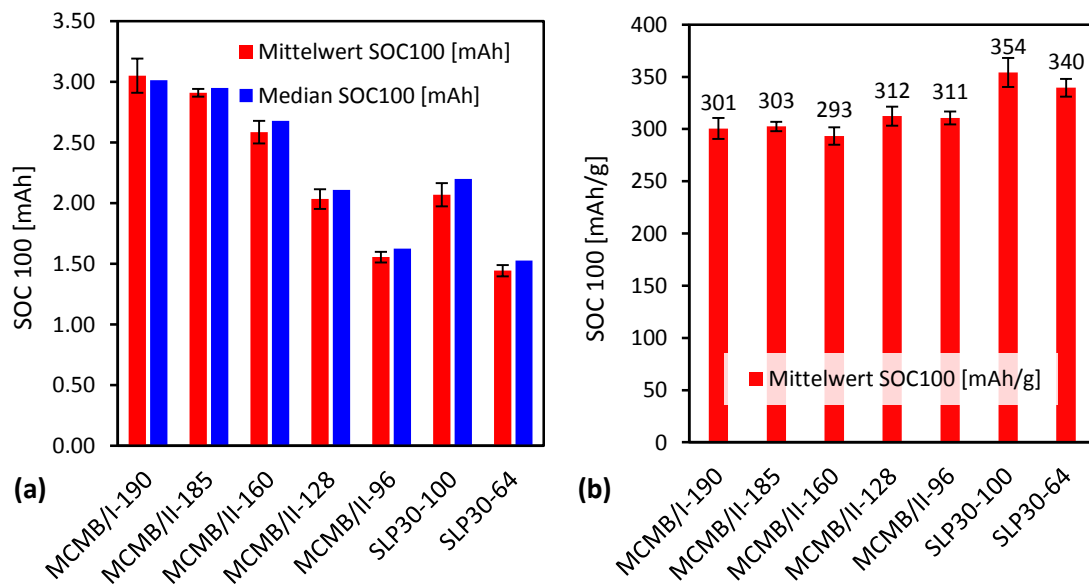


Abbildung 4.2 | Maximale Elektrodenkapazität SOC100. (a) Absolute Kapazität der Elektroden. (b) Kapazitätswerte bezogen auf die Aktivmasse: spezifische Kapazität.

Die Kapazitätsunterschiede innerhalb der Serie SLP30 können nur auf die hohen, bereits in der Formierung auftretenden, Schwankungen zurückgeführt werden. Bei geringen Aktivmassebeladungen und insbesondere für die SLP30-Elektroden treten hohe irreversible Verluste auch noch im zweiten und dritten Zyklus (hier nicht abgebildet) der Formierung auf. Ein praktischer Einsatz ist mit dem hier verwendeten System von Binder und Elektrolyt nicht zu empfehlen, da die Kathode in einer Vollzelle nur eine begrenzte Menge an Lithium für den elektrochemischen Prozess zur Verfügung stellt. Unter anderen, hier nicht getesteten, Bedingungen ist ein Einsatz jedoch grundsätzlich möglich.

Die abgebildeten Werte des SOC100 bilden den Bezugswert für anschließende elektrochemische Untersuchung (Stromraten, Einstellung des Ladezustands). Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die absoluten und spezifischen Kapazitäten hier für eine C-Rate von 1/10 ermittelt werden. Geringere Ströme erlauben eine noch stärkere Annäherung an

die theoretische Kapazität des Aktivmaterials. So zeigt beispielsweise MCMB/I-190 bei Zyklierung mit C/20 eine Steigerung der absoluten Kapazität um 10 %, was durch die unveränderte Bezugsmasse ebenso für die spezifische Kapazität gilt. Da diese sehr moderate Stromrate in den seltensten Fällen die realen Bedingungen in einer Lithium-Ionen-Batterie abbildet, wurde ein Strom von C/10 die Ermittlung der Bezugswerte verwendet.

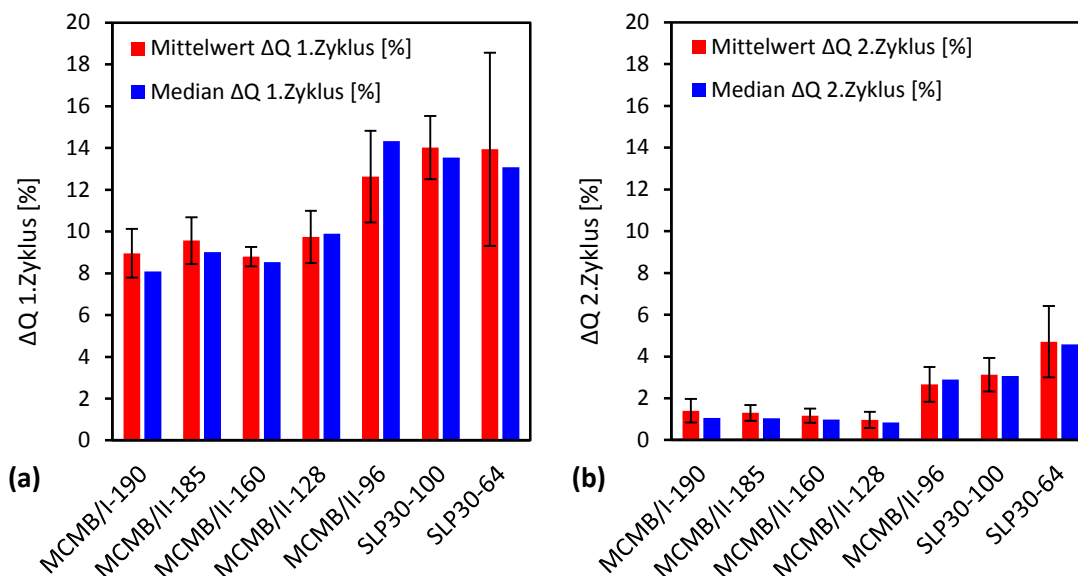


Abbildung 4.3 | Irreversible Verluste des 1. und 2. Formierungszyklus. Deutlich erkennbar ist die fast vollständig abgeschlossene SEI Bildung durch geringere Verluste im 2. Zyklus (b).

4.1.3 Elektrochemisch aktive Oberfläche

Da die Elektrodenreaktion an der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt stattfindet, ist die dabei wirksame Oberfläche entscheidend für das elektrochemische Elektrodenverhalten. Als Kennwert des Aktivmaterials wird häufig die spezifische Oberfläche (*engl.*: Specific Surface Area, SSA) in m^2/g angegeben, die durch die Menge physisorbierten Stickstoffs auf der inneren Oberfläche des Kohlenstoffs bestimmt wird. Bereits in den frühen 60er Jahren verfolgte man den Ansatz der Active Surface Area (ASA)^{146,147}, die in einer Sauerstoff-Chemisorptionsanalyse bestimmt wird¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Sie ist ein Maß für die Anzahl der verschiedenen Defekte^{VI} auf der Kohlenstoffoberfläche¹⁵¹. Die ASA hat, trotz ihres verhältnismäßig geringen Anteils an der Gesamtoberfläche (z.B.: 3% SSA für synthetischen SLX Graphit) des Kohlenstoffs, einen entscheidenden Einfluss auf die Fähigkeit der SEI Bildung und ist direkt mit den irreversiblen Verlusten und dem Passivierungsverhalten des Graphits in den ersten Zyklen korreliert^{82,152-154}. Ebenso wie die SSA ist die ASA jedoch eine Kenngröße des Aktivmaterials und nicht der Elektrode.

^{VI} Stapelfehler, Leerstellen, Versetzungen

Die Verarbeitung des Ausgangsmaterials zu Kompositelektroden durch Beschichtung und Kalandrieren führt zu einer Abweichung der Elektrodenoberfläche von der Oberfläche des Aktivmaterials. Als Elektrodenkennwert wird häufig die geometrische Oberfläche zur Berechnung von flächenbezogenen Strömen (z.B. Austauschstromdichten) verwendet. Sie stellt allerdings nur eine starke Vereinfachung dar und berücksichtigt weder die Dicke der Elektrode noch die spezifische Oberfläche des Aktivmaterials. Die wahren Stromdichten werden dadurch verfälscht.

Die Bestimmung der Doppelschichtkapazität hingegen ermöglicht die Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (*engl.*: Electrochemically Active Area - EAA) einer Kompositelektrode. Eine verbesserte Interpretation der Reaktionsbedingungen ist dadurch möglich. Die Ergebnisse, die unter Verwendung von Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie gewonnen wurden, sind in Tabelle 4 dargestellt („EAA gemessen“). Vergleichend dazu ist die vom Hersteller angegebene spezifische Oberfläche des Aktivmaterials eingetragen („SSA Aktivmaterial“). Unter Verwendung der Elektrodenmasse, abzüglich Ableiterfolie, Binder und Ruß, kann die SSA in eine theoretische aktive Oberfläche der Elektrode umgerechnet werden („EAA aus SSA“). Diese ist zu Vergleichszwecken aufgeführt, um Abweichungen bei der Verwendung des jeweiligen Oberflächenkennwertes abzuschätzen. Eine Bestimmung der ASA wurde nicht durchgeführt, da der Fokus dieser Arbeit nicht auf den Eigenschaften der SEI liegt und somit der praktische Nutzen den experimentellen Aufwand nicht rechtfertigen würde.

Tabelle 4 | Charakteristische Oberflächenwerte der Elektroden.

	SSA Aktivmaterial [m ² /g]	EAA gemessen [cm ²]	EAA aus SSA ^{*)} [cm ²]
MCMB/I-190	1,3	68	142
MCMB/II-185	1,8	71	190
MCMB/II-160	1,8	72	166
MCMB/II-96	1,8	53	96
SLP30-64	7,0	119	328
SLP30-100	7,0	217	450

*) Aus der vom Hersteller gegebenen SSA wurde mit der Aktivmasse der Elektrode eine theoretische, elektrochemisch aktive Oberfläche zum Vergleich berechnet.

Im Vergleich zur geometrischen Oberfläche der untersuchten Elektroden (1,13 cm²) sind die Werte der gemessenen EAA um das 50 bis 200-fache größer. Eine Verwendung der geometrischen Oberfläche für die Berechnung von Stromdichten würde somit zu einer starken Abweichung vom realen Wert führen. Die theoretisch berechneten Werte der EAA aus der SSA in der letzten Spalte der Tabelle wiederum geben eine zu hohe EAA wieder und hätten eine Unterbewertung von Stromdichten zur Folge.

Der Anstieg der SSA um annähernd Faktor 4 von 1,8 auf 7 m²/g spiegelt sich gut im Vergleich der aktiven Oberflächen von MCMB/II und SLP30 wider. Trotz der geringen Flächengewichte für SLP30 bleibt dieser Unterschied präsent. Die verschiedenen Aktivmassen von SLP30-64 und SLP30-100 werden auch im Wert der EAA sichtbar. Gleiches gilt für die Elektroden MCMB/II-185 zu MCMB/II-96. Auch für gleiche Beladungen aber unterschiedliche SSA, ist ein Unterschied zwischen MCMB/I-190 und MCMB/II-185 zu erkennen. Diese Unterschiede sind in der geometrischen Oberfläche nicht enthalten.

Die dünnere Elektrode MCMB/II-160 weist minimal höhere Oberflächen auf als MCMB/II-185, was prinzipiell nicht den Elektrodeneigenschaften entspricht. Geht man von der theoretischen aktiven Oberfläche aus, sollte MCMB/II-160 nahe MCMB/I-190 liegen, was tatsächlich der Fall ist. Die Werte für MCMB/II-185 scheinen somit deutlich unterschätzt. Eine Erklärung dafür könnte das unterschiedliche Verhalten der Beschichtung beim Kalandrieren sein, was zu einer Abweichung von den erwarteten Werten führen kann. Der Einfluss des verwendeten Leitrußes könnte ebenso mit einer leichten Verfälschung des erfassten Wertes verbunden sein. Da die Zusätze jedoch nur drei Masseprozent der Elektrode ausmachen und für alle Elektroden gleichermaßen eingebracht wurden, sollte dieser Einfluss nicht erkennbar sein.

Auch Messungenauigkeiten können nicht vollständig ausgeschlossen werden und die Ursache der Schwankungen in den erfassten Oberflächen darstellen. In Klink et al.¹⁴⁴ wurde berichtet, dass selbst kleine Abweichungen in der Positionierung der Li-Referenzelektrode zu nicht unerheblichen Veränderungen der Impedanzantwort führen können. Das optimierte Design der Dreielektroden-Zelle ermöglichte zwar eine reproduzierbare Ausrichtung der Referenz gegenüber dem Zellstapel, eine stets konzentrische Anordnung von Elektrode und Separator hingegen konnte nicht gewährleistet werden. Der Unterschied im Durchmesser von Elektroden (12 mm) und Separator (13 mm) lässt eine Veränderung der Entfernung der Referenzelektrode vom Rand der Arbeitselektrode zu. Im Minimum kann dieser Abstand auf nahezu 0 mm sinken. Maximal sind jedoch Werte bis zu 1 mm denkbar. Dadurch können sich der zwischen WE und RE vorliegende Widerstand und die von der RE erfassten Potentialverläufe an der WE leicht ändern.

Methodisch liefert die Impedanzspektroskopie deutlich verlässlichere Werte. Der Einsatz der Zyklovoltammetrie zur Doppelschichtbestimmung hingegen machte die Erfassung reproduzierbarer Ergebnisse nur schwer möglich und ist nicht zu empfehlen.

Während die Verwendung von SSA und ASA nur Kennwerte des Aktivmaterials sind, repräsentiert die Bestimmung der elektrochemischen Doppelschicht mittels Impedanzmessung die gesamte im Kontakt mit dem Elektrolyt befindliche Oberfläche. Auch die Basalebenen, die nur einen geringen Beitrag zur Interkalation liefern, werden somit erfasst. Die EAA stellt daher einen adäquaten Wert der Oberfläche der Elektrodenreaktion dar und erlaubt die Berechnung realer Stromdichten (siehe Kapitel 4.3).

4.2 Chemischer Diffusionskoeffizient

4.2.1 Verwendung von Zyklovoltammetrie

Die lineare Potentialvorschubmethode oder auch Zyklovoltammetrie (CV) ist vielseitig einsetzbar und wird sehr häufig als Analysetool in der Elektrochemie verwendet. Ähnlich der Impedanz lassen sich auch hier Vorgänge mit unterschiedlichen Zeitkonstanten durch die Variation der Vorschubrate untersuchen. Ein universeller Einsatz zur gleichzeitigen Bestimmung verschiedener elektrochemischer Kennwerte ist grundsätzlich möglich und könnte den Einsatz anderer Messmethoden reduzieren, was wiederum den zeitlichen Messaufwand minimieren würde. In der Literatur konnte für dünne Graphitelektroden ($8\ \mu\text{m} - 10\ \mu\text{m}$) gezeigt werden, dass im Bereich mittlerer Scan-Raten ($20 - 80\ \mu\text{V/s}$) Festkörperdiffusion von Lithium in Graphit untersucht werden kann⁴⁴. Die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten sind vergleichbar mit Werten anderer Messmethoden (z.B. Potentialschrittmethode) und erlauben einen Einsatz der CV für die Untersuchung der Lithium-Bewegung im Festkörper.

Die Anwendbarkeit dieser Vorgehensweise auf die Untersuchung realer (dickerer) Elektroden wurde mit Vorschubraten von 2; 5; 10; 20; 50 und $80\ \mu\text{V/s}$ zwischen 20 mV und 300 mV gegen Li^+/Li bei $25\ ^\circ\text{C}$ beurteilt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 für die Elektroden der geringsten Aktivmassebeladung (Teilbild (b) und (c)) im Vergleich zu den Resultaten aus der Literatur (Teilbild (a)) aufgeführt. Für Vorschubraten ab $20\ \mu\text{V/s}$ zeigt sich eine deutliche Abweichung des qualitativen Kurvenverlaufs der dickeren Elektroden ($27\ \mu\text{m}$ und $42\ \mu\text{m}$) von dem der dünnen Elektrode ($8 - 10\ \mu\text{m}$). Insbesondere die kathodischen Stromminima sind kaum noch identifizierbar. Die Potentialdifferenz zwischen Reduktions- und Oxidationsvorgang ist deutlich höher.

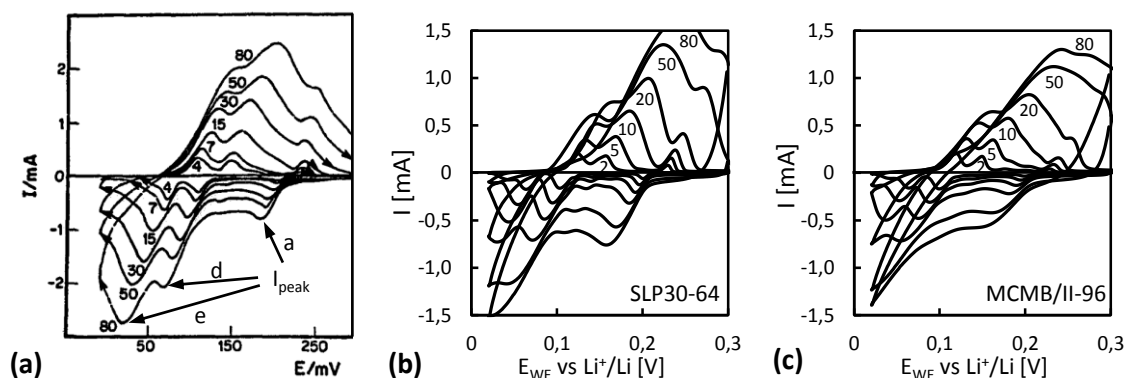


Abbildung 4.4 | Zyklovoltammogramme verschiedener Graphite: Vergleich zur Literatur. Die Vorschubraten sind in $\mu\text{V/s}$ an den Kurven vermerkt. **(a)** CV aus Levi et al. an dünnen Elektroden von KS-6 (Lonza) Graphit⁴⁴. Die Extrema a, d und e entsprechen den im Folgenden verwendeten Stromminima der Phasenumwandlungen. **(b)** CV an MCMB/II-96 mit vergleichbaren Vorschubraten. **(c)** CV an SLP30-64.

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten wird die Abhängigkeit der im CV sichtbaren Extremwerte (*engl.*: Peaks) des Stroms (Peaks a, d, e aus Abbildung 4.4 (a)) von der Vorschubgeschwindigkeit erfasst. Für halboneindliche Diffusion im Festkörper (siehe nächstes Kapitel) folgen die Beträge der Peakströme I_p des gleichen Redox-Vorgangs einem Wurzel-t-Verlauf und ist über die *Randles-Sevcik*-Gleichung¹⁵⁵ mit der Scan-Rate ν und dem Diffusionskoeffizienten D_0 verknüpft:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot \sqrt{D_0} \cdot \sqrt{\nu} \cdot \Delta c_0 \quad (4.1)$$

Hierbei ist n die Anzahl der während der Redoxreaktion übertragenen Elektronen, A die Elektrodenoberfläche und Δc_0 die Änderung der Lithium-Konzentration über die Zeitdauer des Stromflusses. Die Auftragung der Peakströme über der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Ein lineares Verhalten ist für alle drei Strommaxima (und somit Phasenumwandlungen) erkennbar. Die Abweichung für kleine Vorschubraten (Teilbild (a)), die mit einer Akkumulation der Lithium-Spezies im Graphit beschrieben wird, ist für die abgebildete SLP30-64 Elektrode (Teilbild (b)) jedoch nicht erkennbar. Weiterhin verläuft die lineare Geradenanpassung der Kurven nicht wie der theoretische Fit durch den Koordinatenursprung, sondern weist eine Verschiebung zu negativeren Werten auf. Eine solche Parallelverschiebung geht aus der *Sevcik*-Gleichung nicht hervor.

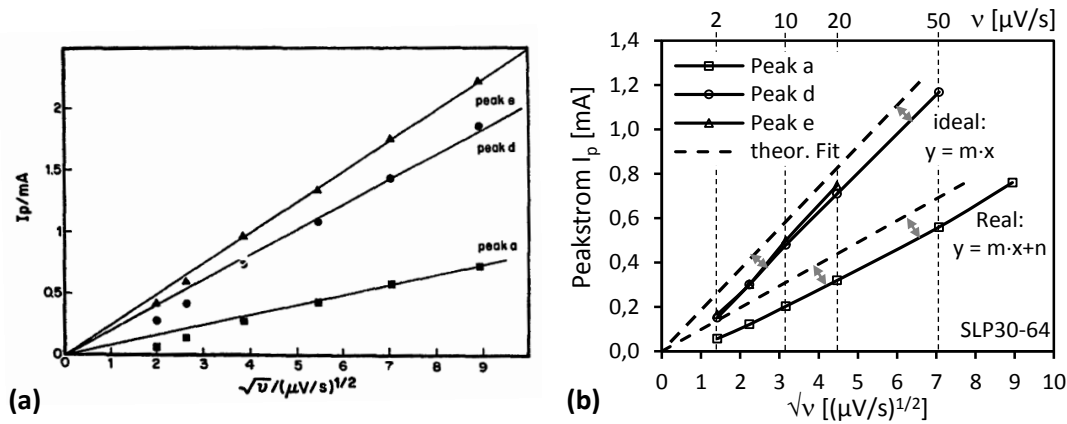


Abbildung 4.5 | Maximalstrom I_p über Wurzel der Vorschubrate nach Sevcik. (a) Ergebnisse aus Levi et al. mit linearem Fit hoher Vorschubraten durch den Koordinatenursprung. (b) Gleiche Auftragung für SLP30-64. Die Maxima a, d und e sind in Abbildung 4.4 (a) dargestellt.

Es ist stark davon auszugehen, dass die an nicht-ideal dünnen Elektroden stattfindenden Vorgänge durch Effekte im Zusammenhang mit der Beschichtungsdicke verkompliziert werden. Dabei könnte die Diffusion der Lithium-Ionen im Porenvolumen der Elektrode besonders unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen einen Einfluss auf den Ablauf der Elektrodenreaktion haben. Konzentrationsgradienten über den Querschnitt der Elektrode haben eine Verfälschung der Stromantwort zur Folge. Für reale High-Energy-Elektroden erweist sich die Verwendung der Zyklovoltammetrie als ungeeignet zur Beurteilung von

Diffusionsprozessen im Aktivmaterial. Eine Bewertung des Einflusses der Elektrodendicke auf das Verhalten unter variierender Stromstärke hingegen ist mittels CV möglich und wird in Kapitel 4.4 behandelt.

4.2.2 Verwendung der Potentialschrittmethode (PITT)

Da die Zyklovoltammetrie keine Erfassung des Diffusionskoeffizienten an Elektroden erhöhter Aktivmasse zulässt, erfolgte die elektroanalytische Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten mittels den von Weppner und Huggins vorgestellten Titrationsmethoden für Interkalationsverbindungen¹⁵⁶. Die auch in dieser Arbeit verwendete Potentialschritt-Methode *PITT* (Potential Intermittent Titration Technique) mit kleinen Potentialstufen ($\Delta E \leq RT/F$) erweist sich als besonders geeignet für die kinetische und thermodynamische Charakterisierung der Phasenübergänge im lithiierten Graphit. Doch auch hier beziehen sich die in der Literatur aufgeführten Untersuchungen zum chemischen Diffusionskoeffizienten zumeist auf Modellelektroden sehr geringer Aktivmassebeladung. Ziel ist es somit, den Einfluss der Elektrodendicke auf die Ergebnisse elektroanalytischer Methoden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zu bewerten.

Die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten beruht auf dem 2. *Fick'schen* Gesetz für nichtstationäre Diffusion (Gleichung 2.25). Unter der Annahme halbunendlicher Dicke des Partikels, unendlich schneller Kinetik und linearer Diffusion (*Fick'sches* Verhalten), folgt der Stromtransient des Potentialschrittes einem Wurzel-t-Gesetz und kann durch die *Cottrell*-Gleichung beschrieben werden:

$$I(t) = \frac{nFA\sqrt{D_{chem}\Delta c}}{\sqrt{\pi t}} \quad (4.2)$$

Der Strom wird durch die Zahl der transferierten Elektronen n , die Elektrodenoberfläche A , die Änderung der Konzentration der aktiven Spezies im System Δc und den Diffusionskoeffizienten D_{chem} selbiger Spezies definiert.

Im Kurzzeitbereich des Potentialschrittes ($t \ll \tau_d$) kann das Vorliegen halbunendlicher Diffusion angenommen werden, da die Dicke der Diffusionsschicht ($\delta = D\sqrt{t}$) viel geringer als die Dimensionen des Partikels ist. Auch die Änderung der Konzentration kann im Kurzzeitbereich des Potentialschrittes als so gering angenommen werden, dass ein annähernd linearer Konzentrationsgradient vorliegt, in dem der Diffusionskoeffizient konstant ist (lineare Diffusion).

Die während des Potentialschrittes fließende Ladung kann mit $Q = n \cdot F$ und ΔQ bezogen auf das Volumen $A \cdot l$ des Systems folgendermaßen ausgedrückt werden¹⁵⁷:

$$\Delta Q = nF\Delta cAl \quad (4.3)$$

und ergibt durch einsetzen in Gleichung 4.2:

$$I(t) = \frac{\Delta Q \sqrt{D_{chem}}}{\sqrt{\pi t} \cdot l} \quad (4.4)$$

$$I(t)\sqrt{t} = \frac{\Delta Q \sqrt{D_{chem}}}{\sqrt{\pi} \cdot l} \quad (4.5)$$

Die zur Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten notwendigen Größen sind experimentell zugänglich.

Für die Auftragung des *Cottrell*-Parameters $I\sqrt{t}$ über dem Logarithmus der Zeit $\log(t)$, tritt an der Stelle halbunendlicher Diffusion ein charakteristisches Minimum auf (Abbildung 4.7 (c)). An diesem Punkt ist $I\sqrt{t} \approx konst.$ und die Diffusionszeitkonstante τ_d kann über Gleichung 4.6 ermittelt werden⁵².

$$I(t) \cdot \sqrt{t} = \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau_d}} \quad (4.6)$$

Der Verlauf der chronoamperometrischen Antwort des Potentialschrittes ermöglicht eine Identifikation der Art der Phasenumwandlung während des (De-)Interkalationsprozesses. In der Auftragung des Stromtransienten über der Zeit nach Gleichung 4.4 (Abbildung 4.7 (a) und (b)) lässt sich im Falle einer Phasenumwandlung I. Ordnung die Nukleation der neuen, Lithium-reichen Phase in der schwindenden Lithium-ärmeren Phase beobachten (Abbildung 4.7 (b)). Dieser charakteristische Kurvenverlauf bleibt bei Vorliegen kontinuierlicher Phasenumwandlung aus (Abbildung 4.7 (a)).

Da die PITT-Theorie ursprünglich für dichte, planare Elektroden entwickelt wurde, muss eine Anpassung auf die geometrisch komplexeren Kompositelektroden erfolgen, was mit Einführung einer charakteristischen Diffusionszeit τ_d vorgenommen wird. Diese ist über die Diffusionslänge l mit dem Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 4.7 verbunden. Für sphärische Partikel erfolgt die Diffusion von allen Seiten des Partikels, weshalb die charakteristische Diffusionslänge dem halben Partikeldurchmesser d (hier d_{90}) gleichgesetzt werden kann⁵³.

$$\tau_d = \frac{l^2}{D_{chem}} = \frac{d^2}{4D_{chem}} \quad (4.7)$$

Die Annahme, dass alle anderen Prozesse abgesehen von der Diffusion im Festkörper sehr schnell ablaufen, führt zu einer Verfälschung der Ergebnisse bei der experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten an realen Elektroden. *Ohm'sche* Widerstände, verzögerter Ladungstransfer an der Grenzfläche und langsame Ionenmigration durch die SEI führen zu einer Verringerung des realen Stromes und zu einer Fehlabschätzung des Diffu-

sionskoeffizienten⁵⁴. Um den wahren Diffusionskoeffizienten zu berechnen, wird in der Literatur die Einführung eines dimensionslosen kinetische Korrekturparameters Λ vorgeschlagen^{65,158–160}. Montella¹⁶⁰ empfiehlt hierfür eine analytische Bestimmung des Korrekturparameters unter Berücksichtigung der Stromstärke zu Beginn des Potentialsprungs:

$$\Lambda = \frac{I(0) \cdot \tau_d}{\Delta Q} \quad (4.8)$$

Zur Korrektur des scheinbaren (apparent) Diffusionskoeffizienten D_{ap} muss die numerische Gleichung 4.9 mit den in Gleichung 4.10 – 4.12 gegebenen Randbedingungen gelöst werden.

$$\frac{D_{ap}}{D_{chem}} = 4 \frac{b^2}{\pi^2} \quad (4.9)$$

$$b = \frac{\pi}{2} \quad \text{für } \log(\Lambda) > 1 \left(\frac{D_{ap}}{D} = 1 \right) \quad (4.10)$$

$$b \tan(b) - \Lambda = 0 \quad \text{für } -1,2 < \log(\Lambda) < 1 \quad (4.11)$$

$$b = \sqrt{\Lambda} \quad \text{für sehr kleine Werte von } \Lambda \quad (4.12)$$

Nur für sehr hohe Werte von Λ ist die Interkalation nahezu vollständig diffusionskontrolliert. Alle in dieser Arbeit vorgelegten Werte des Diffusionskoeffizienten wurden entsprechend der hier dargestellten Methode korrigiert.

4.2.3 Einfluss von Elektrodendicke und Aktivmaterial

Die in der Literatur veröffentlichten Studien zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten mittels PITT für verschiedene Graphite behandeln fast ausschließlich Modellelektroden mit Aktivmassebeladungen von 1 – 2 mg/cm². Gleichgewichtsbedingungen der Lithium-Interkalation sowie kinetische Parameter konnten unter diesen Bedingungen sehr gut untersucht werden. Praktisch jedoch bedeuten geringe Elektrodendicken einen erhöhten relativen Anteil an elektrochemisch inaktiven Bestandteilen (Stromsammler, Separator, etc.) in der Zelle, was die Energiedichte des Systems verringern würde. Kommerzielle High-Energy-Elektroden weisen prinzipiell deutlich größere Aktivmassebeladungen auf als die in der Literatur eingesetzten Elektroden.

Ein Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten für den Ladevorgang bei 25 °C ist für Elektroden gleichen Aktivmaterials und somit gleicher Partikelgrößenverteilung in Abbildung 4.6 dargestellt. Trotz der unterschiedlichen Elektrodendicken - abnehmend von MCMB/II-185 zu MCMB/II-96 (siehe Tabelle 3) – sind sowohl der qualitative als auch

der quantitative Kurvenverlauf nahezu identisch. Die Variation in den Werten des Diffusionskoeffizienten zeigt keinen systematischen Zusammenhang mit dem Flächengewicht der Elektroden. Unabhängig von der Beladung, spiegelt der ermittelte Diffusionskoeffizient somit die Eigenschaften des Aktivmaterials und nicht die der Kompositelektrode wider. Dies gilt auch für andere Temperaturen, wie die Abbildung A 4 im Anhang für MCMB unterschiedlicher Flächengewichte bei 0 °C zeigt. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten stimmen mit den in Tabelle 2 aufgeführten Daten von Graphit und MCMB aus der Literatur überein.

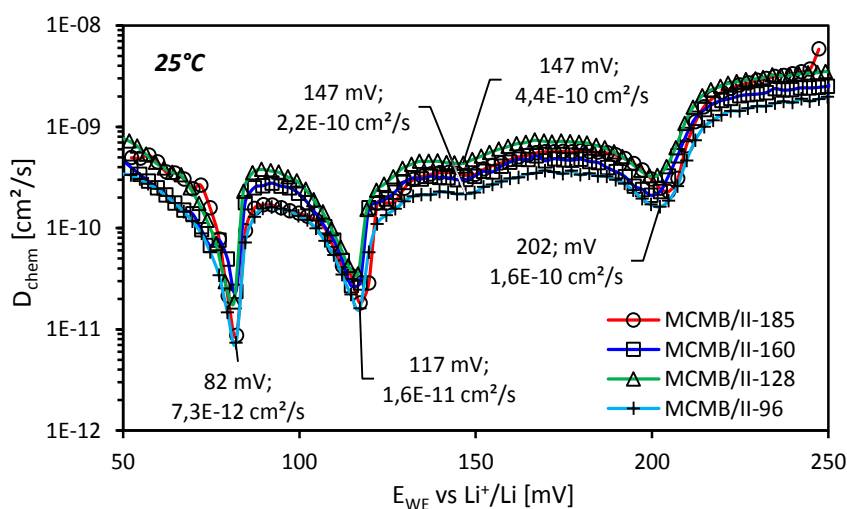


Abbildung 4.6 | Diffusionskoeffizient der MCMB-Serie verschiedener Elektrodendicken. Alle Werte wurden bei 25 °C für den Ladevorgang ermittelt.

Die geringe Höhe des verwendeten Potentialschrittes (2,5 mV) ermöglicht eine sehr detaillierte Auflösung der Potentialabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die so in der Literatur nicht zu finden ist. Charakteristisch sind die in Kapitel 2.2.2 und 2.2.4 erläuterten Minima im Verlauf des Diffusionskoeffizienten, die an den Extremwerten der differentiellen Kapazität auftreten (siehe Abbildung 2.6). Einer Phasenumwandlung I. Ordnung zugehörig sind die Minima bei ~82 mV (Stage II/I), bei ~117 mV (Stage III/II) und bei ~202 mV (Stage I'/IV). Ein weiteres Minimum im Kurvenverlauf ist bei etwa 147 mV zu erkennen und repräsentiert die Mischphase aus Stage IV und Stage III (Solid Solution).

Dass es sich bei den drei starken Minima des Diffusionskoeffizienten um nicht-kontinuierliche Phasenumwandlungen handelt, kann aus Abbildung 4.7 (b) entnommen werden. Entgegen des normalen Potentialsprungverhaltens des Stromtransienten, durchläuft der Strom kurz nach dem Beginn ein Minimum, welches die beginnende Nukleation der Lithium-reicheren Phase in der Lithium-ärmeren Phase markiert (~114 mV bei 40 °C). Ein anfänglicher Stromanstieg in diesem Bereich ist mit einer fortschreitenden Nukleation zu erklären, die ein Wachstum der Phase und die Ausbildung einer Phasengrenze zur Fol-

ge hat. Ein daraufhin abnehmender Strom kennzeichnet den diffusionskontrollierten Bereich bis sich schließlich ein dem Potential entsprechendes Gleichgewicht eingestellt hat.

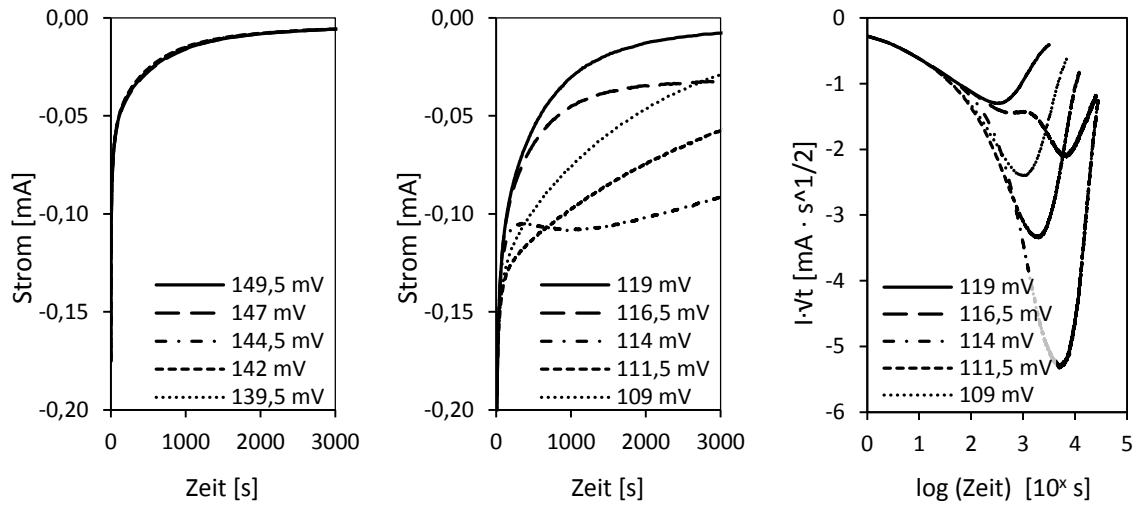


Abbildung 4.7 | Verläufe der Stromtransienten der Titrationsmethode. (a) Stromantwort bei kontinuierlicher Phasenumwandlung und (b) dem Vorliegen eines Zweiphasengebiets mit Nukleationsvorgang. (c) Auftragung des Cottrell-Parameters für den in (b) dargestellten Stromverlauf.

Dieser Kurvenverlauf ist einer elektrochemischen Metallabscheidung ähnlich und unterscheidet sich von dem der kontinuierlichen Phasenumwandlung der Stage IV zu Stage III im Bereich 170 mV bis 140 mV (Abbildung 4.7 (a)). Bei letzterem findet im exponentiellen Anfangsbereich des Stromverlaufs die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht statt. Auch *Ohm'sche* Prozesse und kinetische Limitierungen an der Elektrodengrenzfläche sind diesem Bereich zuzuordnen. Es erfolgt jedoch ein unmittelbarer Übergang zu einem Wurzel-t-Verhalten des Stromes, was den Diffusionsprozess kennzeichnet. Ein Nukleationsvorgang tritt hierbei nicht auf.

Hervorzuheben ist, dass das Nukleationsverhalten der Zweiphasengebiete auch für nicht-ideal dünne Elektroden sehr gut beobachtbar ist. Die Quasi-Gleichgewichtsbedingungen für die Haltedauer der Potentialschritte führen zu einer starken Homogenisierung des Ladestands der Graphitpartikel, die trotz der Dicke der Elektroden und der unterschiedlichen Partikelgrößen eine definierte Stromantwort erlauben. An Modellelektroden erfasste Stromtransienten sind in ihrer Charakteristika ($I\sqrt{t}$ -Minimum, Nukleation) jedoch häufig stärker ausgeprägt, da die geringe Menge an Aktivmaterial auch während des Potentialschrittes eine höhere Homogenität der Vorgänge gewährleistet.

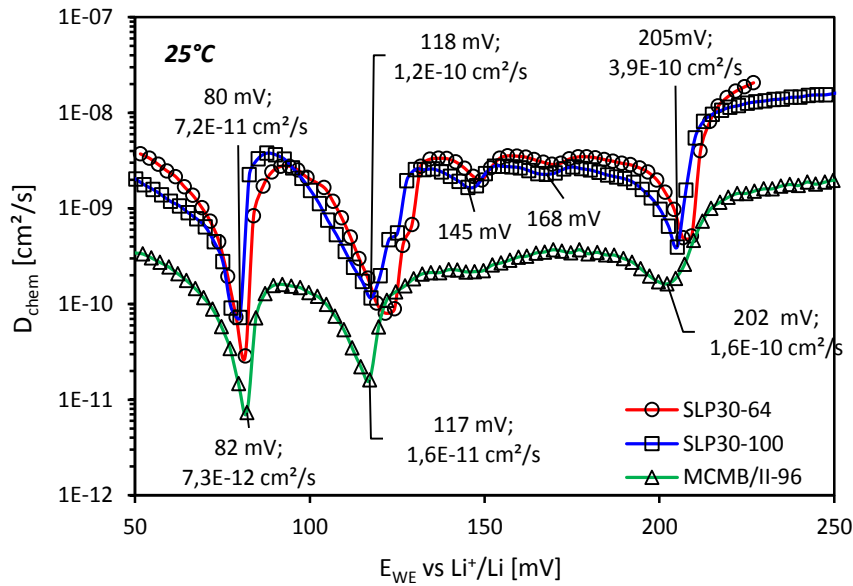


Abbildung 4.8 | Diffusionskoeffizienten der SLP30-Serie verschiedener Elektrodendicken. Im Vergleich mit der MCMB-Serie wird der Unterschied des Materials deutlich. Alle Werte sind für 25° C und den Ladevorgang aufgenommen.

Wesentlich markanter als in Abbildung 4.6 sind die Bereiche der Phasenumwandlung in der Auftragung des Graphits der SLP30-Serie in Abbildung 4.8 erkennbar. Da die Partikelgrößenverteilung des SLP30 herstellungsbedingt breiter ist als die des MCMB, kann der detailliertere Verlauf nur auf eine höhere Kristallinität und Anisotropie der SLP30-Partikel zurückgeführt werden. Die größeren graphitischen Domänen des SLP30 haben eine definiertere Stromantwort zur Folge. Ein zusätzliches Minimum des Diffusionskoeffizienten ist bei ~168 mV zu beobachten und kann, ebenso wie das Minimum bei ~145 mV, der Solid Solution aus Stage IV und Stage III zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei charakteristischen Extremwerten im Bereich der kontinuierlichen Phasenumwandlung wird von Levi et al.⁹⁶ mit der Bildung zweier Zwischengitter, die verschiedene Platzenergien für Lithium aufweisen, erklärt. Am Punkt der kritischen Besetzung der Gitter (Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten zwischen den beiden Minima) kommt es zu einer starken Veränderung der Entropie des Systems und einer damit verbundenen Gittertransformation. Die Minima repräsentierten die Diffusion des Lithiums in den einzelnen Zwischengittern.

Weiterhin ist an der rechten Flanke des ausgeprägten Minimums der Stage III/II Umwandlung (> 118 mV) eine Diskontinuität im Diffusionskoeffizienten eindeutiger identifizierbar als zuvor in Abbildung 4.6. Diese ist dem Zweiphasengebiet der Stage III/III zugehörig und vervollständigt die auftretenden Stages bei der Interkalation von Lithium in Graphit nach Kapitel 2.2.2.

Quantitativ ist beim Vergleich der Werte des Diffusionskoeffizienten beider Aktivmaterialien

lien in Abbildung 4.8 ein deutlicher Größenunterschied erkennbar. Im Mittel ist D_{chem} für die MCMB-Serie um eine Größenordnung geringer als für SLP30. Ein Messfehler ist auszuschließen, da – wie soeben gezeigt wurde – der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Elektrodendicke bestimmt werden konnte und die hier gegenübergestellten Flächengewichte von MCMB/II-96 und SLP30-100 darüber hinaus nahezu identisch sind. Der Unterschied im Diffusionsverhalten hat seine Ursache in der verschiedenartigen elektronischen und Kristallstruktur der beiden Graphitsorten und stellt eine intrinsische Struktur-Eigenschafts-Beziehung dar. Die höhere Kristallinität des SLP30 entspricht einer größeren Ordnung der Struktur, womit die Phasenumwandlungen weniger verschmiert werden und Minima im Diffusionskoeffizienten schärfer hervortreten. Die höhere Anisotropie und größere Ausdehnung der graphitischen Domänen im SLP30 ermöglichen eine schnellere Diffusion des Lithiums im Graphitpartikel, da die Beweglichkeit des Lithiums zwischen den Graphenlagen deutlich schneller ist als zwischen den Körnern. An den Korngrenzen muss stets Energie für die Einlagerung des Lithiums zwischen die Graphenlagen aufgebracht werden, was die Lithium-Bewegung im Partikel verlangsamt. Eine isotrope Anordnung der Domänen führt zu stärkeren Verspannungen bei der Volumenausdehnung während der Interkalation und hat eine zusätzliche Verringerung der Lithium-Beweglichkeit für MCMB zur Folge.

Die Gegenüberstellung von Elektroden verschiedener Aktivmaterialien und Aktivmassebeladung zeigt, dass es sich bei den mittels PITT ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten um einen unabhängig von der Elektrodendicke bestimmbar Materialkennwert handelt. Auch für reale Elektroden gewährleistet die Potentialschrittmethode somit die Abbildung des elektrochemischen Gleichgewichts ohne auf Testelektroden zurückgreifen zu müssen. Die in der Literatur veröffentlichten Werte für Diffusionskoeffizienten eignen sich unter Berücksichtigung vergleichbarer Aktivmaterialkennwerte ebenso für die Verwendung in Batteriemodellen, wie die in dieser Arbeit ermittelten Werte.

4.2.4 Einfluss der Temperatur

Da die Platzwechselvorgänge der Ionen und die Bewegung von Elektronen einen thermisch aktivierten Prozess darstellen, ist eine Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur zu erwarten. Studien zur Kinetik der Diffusion graphitischer Kohlenstoffe im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 80 °C ergaben, dass die stattfindenden Phasenumwandlungen der Interkalation und Deinterkalation mit der Temperatur variieren⁹⁶. Zhang et al.⁹⁷ untersuchte den Diffusionskoeffizienten von natürlichem Graphit zwischen Raumtemperatur und -30 °C. Ein diskontinuierlicher Verlauf mit einem Sprung zu deutlich geringeren Werten unterhalb von 0 °C (siehe Abbildung A 3 im Anhang) wurde für die mangelhafte Ladefähigkeit der Graphitanoden bei niedrigen Temperaturen verantwortlich gemacht. Eine

Erklärung für diese Abweichung könnte jedoch ebenso die einsetzende Limitierung eines anderen Prozesses sein¹⁶¹, wie zum Beispiel des Ladungstransfers, der unterhalb von 0 °C ebenfalls eine starke Zunahme erfährt^{111,162}. Auch die Viskosität des Elektrolyts nimmt mit sinkender Temperatur zu und kann die Messergebnisse beeinflussen¹⁶³.

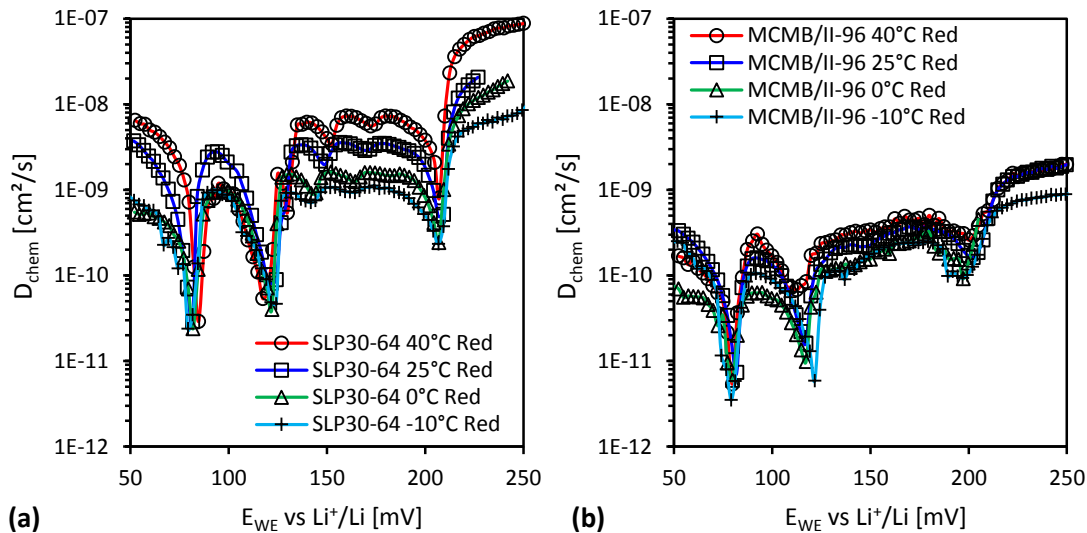


Abbildung 4.9 | Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Vergleich der SLP30 (a) und MCMB (b) Elektroden.

Die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten für MCMB und SLP30 sind in Abbildung 4.9 für verschiedene Temperaturen zwischen 40 °C und -10 °C über dem Potential aufgetragen. Wie erwartet, nimmt die Beweglichkeit des Lithiums im Graphit mit sinkender Temperatur ab. Es ist jedoch kein abrupter Sprung infolge des Erreichens einer kritischen Temperatur zu beobachten. Die Abnahme erfolgt nahezu kontinuierlich und beträgt in etwa eine Zehnerpotenz über den untersuchten Temperaturbereich. Unterschiede im Temperaturverhalten ergeben sich jedoch in Abhängigkeit von der Elektrodendicke. Während SLP30 und MCMB/II-96 eine geringe Veränderung der Diffusionskoeffizienten zwischen 25 °C und 0 °C aufweisen, tritt für dickere MCMB-Elektroden (MCMB/II-160 und MCMB/II-185 in Abbildung A 5 im Anhang) in diesem Temperaturbereich eine stärkere Abnahme auf. Die Messwerte bei -10 °C hingegen weisen bei letzteren nahezu keinen Unterschied zu den Werten bei 0 °C auf.

Ursache dessen könnte die bei geringen Temperaturen und hohen Aktivmassebelastungen sehr lange Haltedauer zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts sein. Der mit steigender Haltedauer zunehmende Anteil parasitärer Ströme am Diffusionsstrom kann zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Möglicherweise spielt hierbei auch die Diffusion des Lithiums im Elektrolyten eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle. Je dicker

die Elektrode und je niedriger die Temperatur, desto entscheidender wird die Beweglichkeit der Lithium-Ionen über den Querschnitt der Elektrode.

Die Gründe für die Veränderung des qualitativen Kurvenverlaufs mit der Temperatur werden im folgenden Kapitel erläutert.

4.2.5 Einfluss der Reaktionsrichtung

Trotz der sehr geringen Vorschubrate von $1 \mu\text{V/s}$, zeigt das Zyklovoltammogramm in Kapitel 2.2.2 eine Hysterese zwischen den Potentialen der Lithium-Einlagerung und -Auslagerung. Dass auch für die gleichgewichtsnahen Potentialschrittmethode eine kinetische Limitierung vorliegt, ist in Abbildung 4.10 am Beispiel einer MCMB-Elektrode zu erkennen.

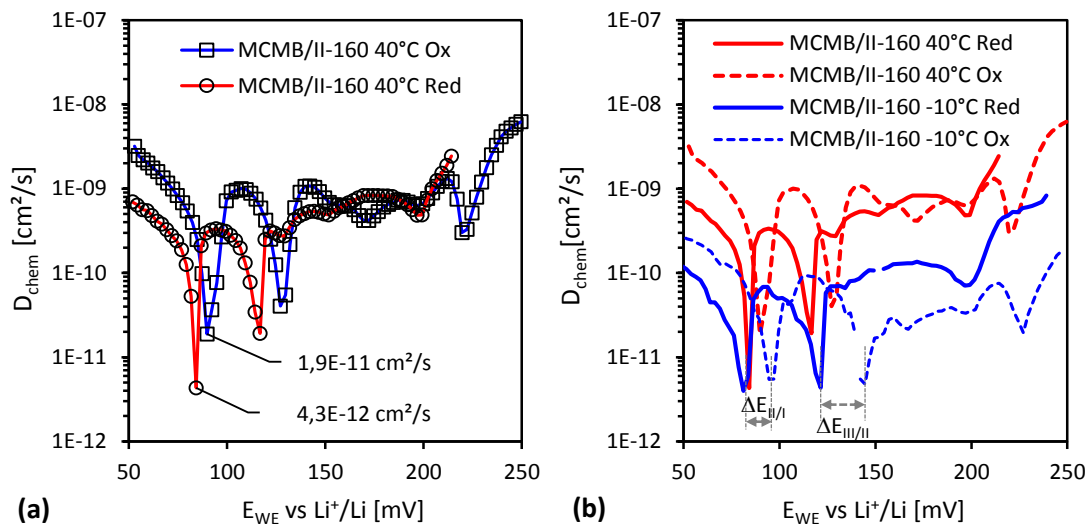


Abbildung 4.10 | Diffusionskoeffizienten für MCMB im Lade- und Entladevorgang. (a) Vergleich von Interkalation (Red) und Deinterkalation (Ox) für MCMB/II-160 bei 40°C .

(b) Die Differenz der Potentiallagen nimmt mit sinkender Temperatur zu.

In der Gegenüberstellung beider Reaktionsrichtungen (Ladevorgang=“Red“ und Entladevorgang=“Ox“), tritt eine Verschiebung der Minima des Diffusionskoeffizienten der Phasenumwandlung auf, die mit sinkender Temperatur größer wird (Abbildung 4.10 (b)). Diese ist jedoch vom verwendeten Graphit und der Elektrodendicke unabhängig (siehe Abbildung A 7 im Anhang).

Ursache der Hysterese ist die Kinetik der Phasenumwandlung. Die Interkalation im Zweiphasengebiet ist verbunden mit attraktiven Wechselwirkungen der Li-Ionen, die zur Nukleation führen und schließlich die Ausbildung einer Phasengrenze bedingen. Bei der Deinterkalation hingegen, kommt es zum Entstehen von unbesetzten Zwischengitterplätzen oder gewissermaßen dem Einbringen von „Löchern“¹⁶⁴. Für letztere wird eine geringe

Wechselwirkung angenommen als für Ionen, wodurch eine Verzögerung durch Nukleation nicht auftritt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Phasenumwandlung für Lade- und Entladevorgang ist somit verschieden.

Die thermodynamischen Beiträge zur Hysterese sollten für Interkalation und Deinterkalation gleich sein. Infolge der Nukleation kommt es zum Wachsen der Cluster der neuen Phasen, die durch die Ausbildung einer Phasengrenze einen energetisch günstigeren Zustand erreichen können. Diese spinodale Entmischung tritt entsprechend auch für die Deinterkalation auf⁵², wie dem Verlauf des Diffusionskoeffizienten (Zweiphasengebiet) entnommen werden kann. Die Bewegung der Phasengrenze durch das Material ist somit für beide Reaktionsrichtungen nahezu identisch, wofür auch der geringe Unterschied im Minimum des Diffusionskoeffizienten steht.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Potentialverschiebung unabhängig von der Elektroden- dicke und dem eingesetzten Aktivmaterial ist, da es sich um eine intrinsische Hysterese graphitischen Kohlenstoffs handelt. Der Vergleich der Potentiale für die in Abbildung 4.8 zugeordneten Diffusionsminima der Phasenumwandlungen ist in Abbildung 4.11 für Interkalation und Deinterkalation bei unterschiedlichen Temperaturen aufgeführt. Äquipotentiallinien sind dabei gepunktet dargestellt, während Temperaturtrends mit gestrichelten Linien angedeutet sind.

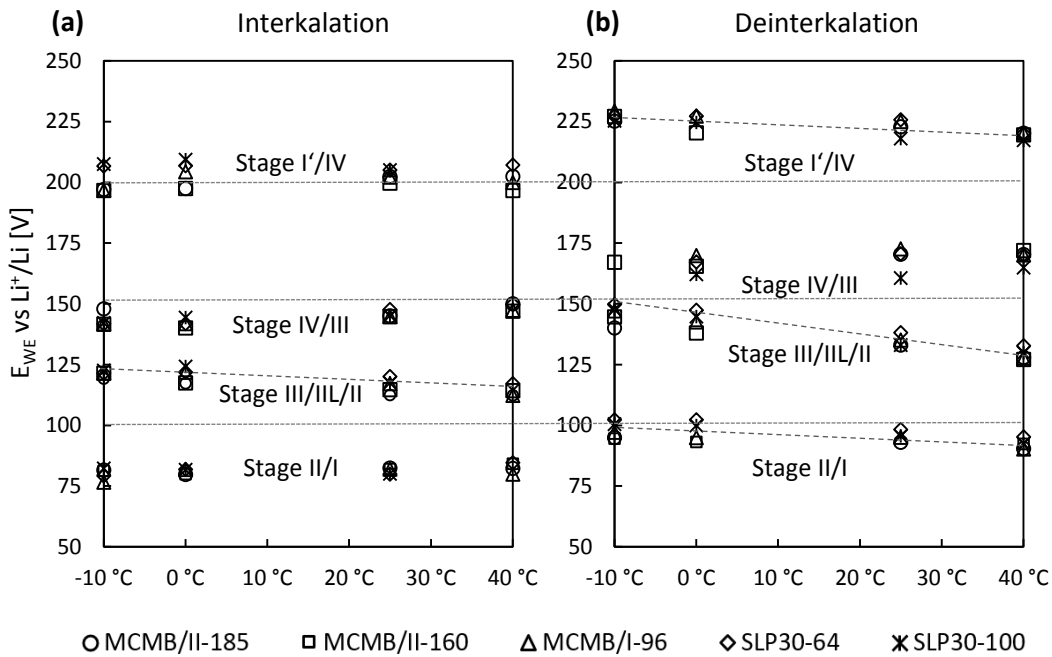


Abbildung 4.11 | Potentiallagen der Diffusionsminima des Lade- und Entladevorgangs. für MCMB und SLP30 Eine Auflistung der hier dargestellten Werte ist im Anhang (Tabelle A 1) zu finden.

Auffällig ist der Anstieg des charakteristischen Potentials der Stage III/IIL/II Umwandlung mit sinkender Temperatur in den sonst temperaturunabhängigen Potentiallagen der

Interkalationsminima. Der Detailausschnitt des Verlaufs des Diffusionskoeffizienten im Bereich 110 mV bis 130 mV in Abbildung 4.12 (a) und (c) zeigt, dass die Aufspaltung von Stage III/III' und Stage III'/II bei niedrigen Temperaturen verschwindet. Die Überlappung der beiden Phasenumwandlungen ruft eine Verschiebung des charakteristischen Minimums zu höheren Potentialen hervor.

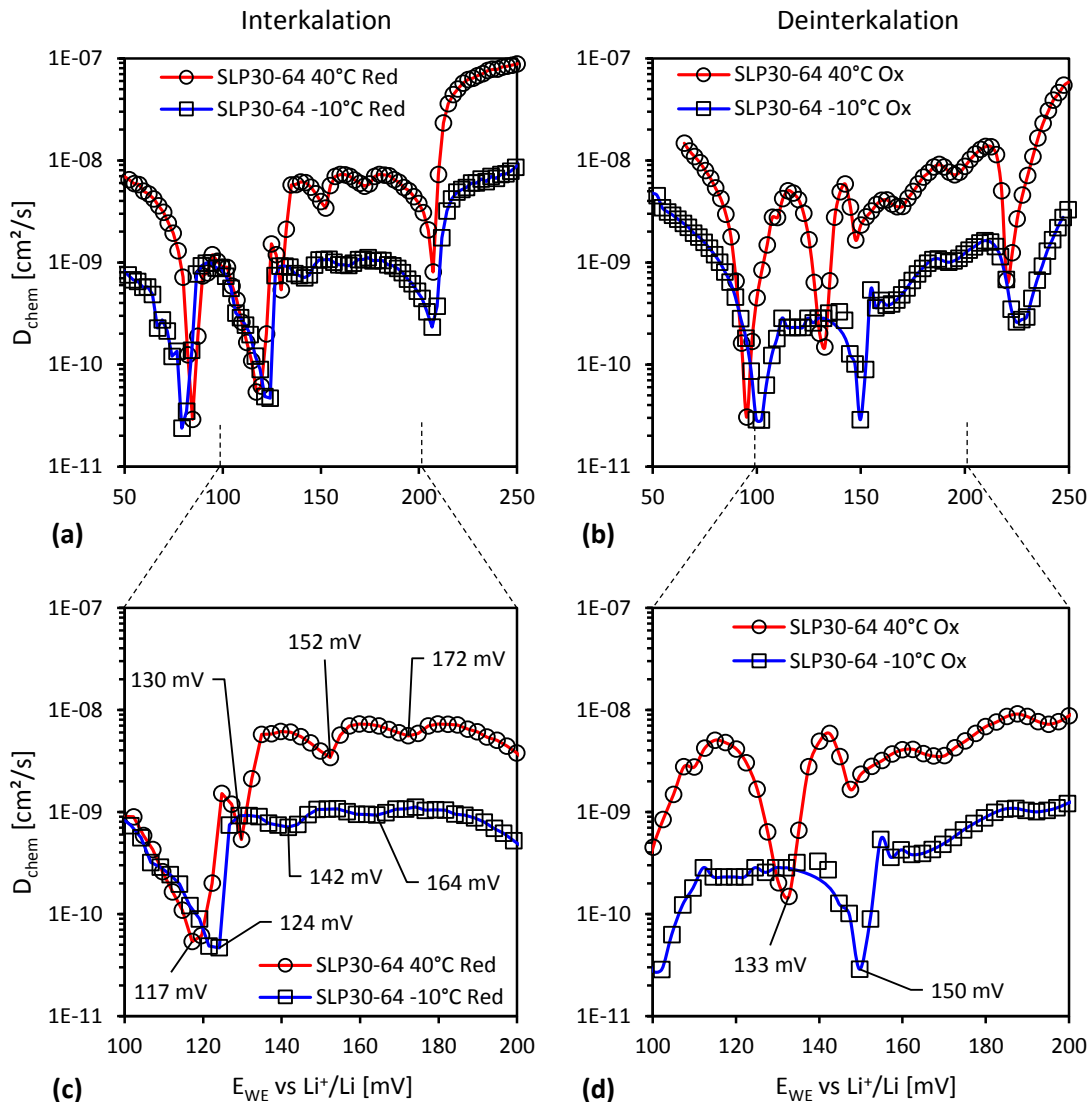


Abbildung 4.12 | Abweichungen der Potentiale der D_{chem} -Minima am Beispiel SLP30.

(a), (c) Kurvenverlauf des Ladevorgangs für 40 °C und -10 °C. (b), (d) Kurvenverlauf des Entladevorgangs bei 40 °C und -10 °C. Vergrößerter Ausschnitt in c) und d).

Wesentlich ausgeprägter sind die Variationen der Potentiale des Deinterkalationsvorgangs über der Temperatur (Abbildung 4.11 (b)). Die Phasenumwandlungen zweiter Ordnung für Stage IV/I' und Stage I/II nehmen mit sinkender Temperatur kontinuierlich um etwa 10 mV ab. Dieses Verhalten ist nicht vergleichbar mit dem der Interkalation und hat seine Ursache im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Festkörperdiffusion. Die für die Lithium-Auslagerung ausbleibende Nukleation erlaubt eine zügigere Ausbildung der Pha-

sengrenze. Dieser Vorgang ist rein thermodynamischer Natur und wird daher in erster Linie von der Temperatur beeinflusst. Auffällig stark ist die Temperaturabhängigkeit der Stage II/III/III Umwandlung, die sich um bis zu 20 mV verschiebt. Auch hierbei handelt es sich um ein Artefakt der verschwindenden Trennbarkeit von Stage II/III und Stage III/III Umwandlung. Wie Abbildung 4.12 (b) und (d) zeigen, kommt es beim Absenken der Temperatur zu einer Überlappung der beiden nicht kontinuierlichen Phasenumwandlungen, die zu einer deutlichen Verschiebung der Potentiallage führt. Eine zusätzliche Überlagerung mit der Umwandlung von Stage III/IV konnte im Temperaturbereich bis -10 °C nicht beobachtet werden.

Die auftretende „Verschleppung“ der Umwandlungsvorgänge kann nicht nur für die Betrachtung der Potentiallage sondern auch hinsichtlich des Wertes des Diffusionskoeffizienten zu einer Fehlinterpretation führen. Wie Abbildung 4.12 (b) zu entnehmen ist, folgt aus der Überlagerung eine für diesen Potentialschritt erhöhte Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands. Die Berechnung der charakteristischen Diffusionszeitkonstante für diesen Potentialschritt erfolgt zwar mathematisch richtig, führt jedoch zu einer schwer korrigierbaren Veränderung des Diffusionskoeffizienten. Dieser entspricht somit vielmehr einem Pseudo-Diffusionskoeffizienten für beide Phasenumwandlungen. Bei der Verwendung der Kennwerte in Modellrechnungen ist dies zu berücksichtigen.

Die Diffusionskoeffizienten für Interkalation und Deinterkalation unterscheiden sich für gleiche Temperaturen nahezu nicht (Abbildung 4.10), da die Bewegung des Lithiums innerhalb der Graphenlagen, unabhängig von der Reaktionsrichtung, den gleichen Bedingungen unterliegt. Für unterschiedliche Temperaturen ist außerhalb der Zweiphasengebiete eine deutliche Abweichung zu verzeichnen, die für die Minima hingegen wesentlich geringer ausfällt. Der geringe Unterschied im Diffusionsverhalten beider Vorgänge kann somit nicht für die scheinbar einfachere Entladung von Graphitelektroden bei geringen Temperaturen verantwortlich sein und hat seine Ursache vorzugsweise in der Kinetik der Grenzfläche, nicht im Material selbst.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten an High-Energy-Elektroden wurden zwei Methoden evaluiert. Die Zyklovoltammetrie (CV) eignet sich dabei nicht, um Nahe-Gleichgewichtsbedingungen an realen Graphitelektroden zu untersuchen. Die vergleichsweise große Elektrodendicke führt zu Massetransporteffekten, die die Stromantwort verfälschen. Der in der Literatur dargestellte Einsatz der CV ist auf Verwendung sehr dünner Elektroden begrenzt.

Potentiodynamische Titrationsexperimente hingegen eignen sich sehr gut, um Untersuchungen an realen Interkalationselektroden unter Nahe-Gleichgewichtsbedingungen durchzuführen. Die hohe Genauigkeit der Methode erlaubt eine detaillierte Analyse der Potenti-

alabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten, wie sie auch bei Modellelektroden zu finden ist. Trotz unterschiedlicher Elektrodendicke können die intrinsischen Eigenschaften des Aktivmaterials untersucht werden, ohne durch Limitierungen anderer Prozesse (Massetransport im Elektrolyten, Ladungstransfer) verfälscht zu werden. Im Vergleich von Elektroden desselben Aktivmaterials zeigte sich eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen. Die stufenweise Ein- und Auslagerung des Lithiums ist erkennbar.

Die Unterschiede in den verwendeten Graphiten MCMB und SLP30 treten klar hervor. Die Charakteristika der Phasenumwandlungen sind in SLP30 aufgrund des höheren Graphitisierungsgrades und der stärkeren Anisotropie deutlich stärker ausgeprägt. Mit einem rund eine Zehnerpotenz höheren Diffusionskoeffizienten, eignet sich SLP30 grundsätzlich besser für den Einsatz in Hochstromanwendungen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Diffusionskoeffizient nur *einz* Kriterium für die Wahl eines Elektrodenmaterials ist, wie in den folgenden Kapiteln noch näher erläutert wird.

Der chemische Diffusionskoeffizient zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie für einen thermisch aktivierten Prozess zu erwarten ist. Eine sprunghafte Abnahme des Messwertes, wie in der Literatur gezeigt, konnte im untersuchten Temperaturbereich von 40 °C bis -10 °C nicht beobachtet werden. Die stark abnehmende Performance bei niedrigen Temperaturen sollte somit keine Folge der Festkörperdiffusion des Lithiums im Graphit sein. Elektroden höherer Aktivmasse zeigen jedoch eine diskontinuierliche Verringerung des Diffusionskoeffizienten. Da der Transport der Lithium-Ionen im Porenvolumen einen mit der Beschichtungsdicke zunehmenden Einfluss auf die Elektrodenreaktion hat, kann hier eine Verfälschung der Messwerte durch Veränderung der Elektrolyteigenschaften mit abnehmender Temperatur (Verringerung der Viskosität) nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren hat die erhöhte Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands bei niedrigen Temperaturen eine Zunahme des Anteils parasitärer Ströme zur Folge.

Gleichermaßen muss bei höheren Temperaturen mit einem Anwachsen des Beitrags thermisch aktivierter Nebenreaktionen gerechnet werden. Wird der minimale Strom für die Einstellung des nächsten Potentialschrittes nicht gering genug gewählt, um das charakteristische $I\sqrt{t}$ -Minimum zu erreichen, ist die Berechnung des τ -Wertes und damit des Diffusionskoeffizienten fehlerhaft, was Abbildung A 6 im Anhang noch einmal verdeutlicht. In Abhängigkeit der Temperatur haben sich Werte des Abschaltstromes von C/200 (25 °C) bis C/750 bei -10 °C und Haltezeiten von 72 h als günstig erwiesen, um eine vollständige Einstellung des Gleichgewichts im jeweiligen Temperaturbereich zu erlauben. Elektrolytmenge und Versuchsparameter müssen daher sorgfältig ausgewählt werden.

Auch wenn die ermittelten Diffusionskoeffizienten die erwartete Potentialabhängigkeit zeigen, eignen sich die Werte des Zweiphasengebiets der Interkalation nur bedingt für den Einsatz in Batteriemodellen. Die kinetische Limitierung des eigentlichen Diffusionsprozes-

ses durch Nukleationsvorgänge und die Bewegung einer Phasengrenze durch den Kristallit verzerren die physikalische Aussagekraft des Ergebnisses.

Die Gegenüberstellung von Graphiten sehr unterschiedlicher Partikeldurchmesser oder Partikelgrößenverteilungen kann durch die quadratische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Partikelgröße nach Gleichung 4.7 schnell zu Fehlabschätzungen führen und ist auch für den Vergleich von SLP30 und MCMB zu berücksichtigen. Die Verwendung von d_{50} (10 μm) anstelle von d_{90} (15 μm) würde die Werte des Diffusionskoeffizienten um den Faktor 2,25 verringern.

Für die Korrektur des *Ohm'schen* Widerstandes und der Verzögerung des Lithium-Transports durch die Grenzfläche zum Graphit hat sich die eingangs vorgestellte numerische Korrektur nach Montella als geeignet erwiesen (Kapitel 4.2.2, Seite 49).

4.3 Austauschstromdichte

4.3.1 Parameterwahl

Die Neigung graphitischer Anoden zu Lithium-Plating wird stark durch die Kinetik der Reaktionen an der Elektrodengrenzfläche bestimmt, da Überspannungen an den Elektroden die Folge kinetischer Hemmungen sind. Die lokalen Elektrodenpotentiale können dadurch so stark verzerrt werden, dass eine Lithium-Abscheidung möglich ist.

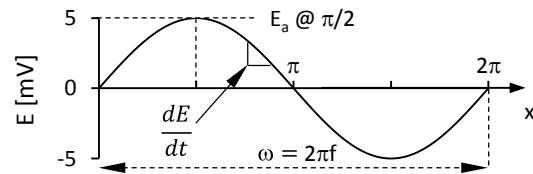
Die Gesamtgeschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion wird durch die Geschwindigkeit des langsamsten Teilprozesses bestimmt. Eine gezielte Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewicht kann genutzt werden, um die Kinetik einseitig ablaufender Prozesse zu untersuchen. Die dafür eingesetzte *Polarisation Resistance Technique* oder auch *Lineare Polarisation* eignet sich zur Bestimmung der in Kapitel 2.1.3 dargestellten Tafel-Geraden und der daraus ableitbaren Austauschstromdichten durch Aufzeichnung des Strom-Spannungs-Verlaufs während der Auslenkung. Analog zur Zyklovoltammetrie wird das Potential der Arbeitselektrode über einen definierten Potentialbereich quasi-kontinuierlich mit einer voreingestellten Vorschubgeschwindigkeit verändert und die Stromantwort aufgezeichnet. Wichtig dabei ist, dass die Rate der Potentialänderung so gewählt wird, dass die Elektrodenreaktion durch den zu untersuchenden Prozess bestimmt wird - das heißt in diesem Fall durch den Ladungstransfer³⁷. Zu geringe Vorschubraten entsprechen vielmehr einem Laden der Elektrode als einer Polarisierung. Die Richtigkeit der verwendeten Parameter kann validiert werden, indem der Wert für die Vorschubrate mit der charakteristischen Frequenz des zu untersuchenden Vorgangs im Impedanzspektrum verglichen wird. In Abbildung 4.13 sind die ausschlaggebenden Frequenzwerte für den Übergang von la-

dingstransferkontrollierten Vorgängen (höhere Frequenzen) zu diffusionskontrollierten Vorgängen (niedrigere Frequenzen) im Nyquist-Diagramm für unterschiedliche Temperaturen eingezeichnet. Mit sinkender Temperatur verringert sich auch die Anregungsfrequenz, was einer Verzögerung der beobachtbaren, thermisch aktivierten Prozesse entspricht. Die Art des Aktivmaterials ist bei der Wahl der Vorschubrate ebenfalls zu berücksichtigen. Im Vergleich zu MCMB-Elektroden, tritt für Elektroden vom Typ SLP30 erst bei etwas niedrigeren Frequenzen ein Wechsel des charakteristischen Prozesses auf. Die höhere Kristallinität des SLP30 ist verbunden mit einer geringeren Anzahl an Oberflächendefekten. Diese können sich, entweder direkt - durch die Anzahl verfügbarer Interkalationsstellen - oder indirekt - durch eine von der des MCMB abweichenden SEI¹⁶⁵ - auf die einsetzende Diffusion auswirken. Für SLP30 können somit geringere Vorschubraten gewählt werden.

Die Berechnung der geeigneten Vorschubrate für das Polarisationsexperiment erfolgt nach Gleichung 4.13 aus den Ergebnissen der Impedanzmessungen. Bei gegebener Potentialamplitude E_a kann die sinusförmige Potentialänderung der Methode als eine Vorschubrate dE/dt ausgedrückt und die adäquate Potentialänderung pro Zeiteinheit berechnet werden. Der gewählte Potentialvorschub sollte stets etwas größer sein, als die aus dem Nyquist-Diagramm entnommene charakteristische Rate. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Für Messungen bei 25 °C und 40 °C wurde hauptsächlich mit 100 mV/s gearbeitet. Temperaturen ≤ 0 °C boten die Möglichkeit der Verwendung von 0,5 mV/s bzw. 2 mV/s.

Tabelle 5 | Vorschubraten Polarisation

f [Hz]	v [mV/s]
0,01	0,2
0,04	0,8
0,10	2,0
1,00	20
3,00	60



$$\frac{dE}{dt} = \frac{E_a}{\pi/2 \cdot 1/2\pi f} \quad (4.13)$$

$$\frac{dE}{dt} = 20 \cdot \frac{1}{f} \left[\frac{mV}{s} \right]$$

Ein weiterer wichtiger Parameter zur korrekten Bestimmung der Austauschstromdichte ist das gewählte Potentialfenster. Während kleine Auslenkungen ($\ll RT/\alpha nF$; zumeist: $\eta \leq 10$ mV) nach Gleichung 2.21 eine Bestimmung des Ladungstransferwiderstandes im linearen Strom-Spannungs-Verlauf ermöglichen (Mikropolarisation)¹²⁵, bedarf es größerer Auslenkungen, um Tafel-Geraden aufzuzeichnen. Da das Elektrodenpotential geladenen Graphits unterhalb 300 mV liegt (80mV für LiC₆), muss das Potentialfenster eingeschränkt

werden, um Lithium-Abscheidung zu vermeiden.

Zur Gewährleistung vergleichbarer Messbedingungen für vollständig und teilweise geladenen Graphit und für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis, wurde eine maximale Auslenkung von 75 mV festgelegt. Ungewollte Lithium-Abscheidung konnte somit vermieden werden. Der lineare Teil der Tafel-Auftragung wurde in den letzten 25 mV des Strom-Spannungs-Verlaufes gefittet. Ein Einfluss des Massetransports ist in diesem Potentialfenster nicht zu erkennen. Messungen zur Bestimmung der Grenzstromdichte der Elektroden ergaben, dass diese deutlich über der während der *Tafel*-Polarisation auftretenden Stromdichte liegt. Eine Verfälschung der Potentialwerte durch *Ohm'sche* Anteile wurde durch eine automatisierte Kompensation in der Messprozedur vermieden. Die Folgen einer unkompenzierten Messung sind in den „Application Notes“ der Firma Bio-Logic aufgeführt^{166,167}.

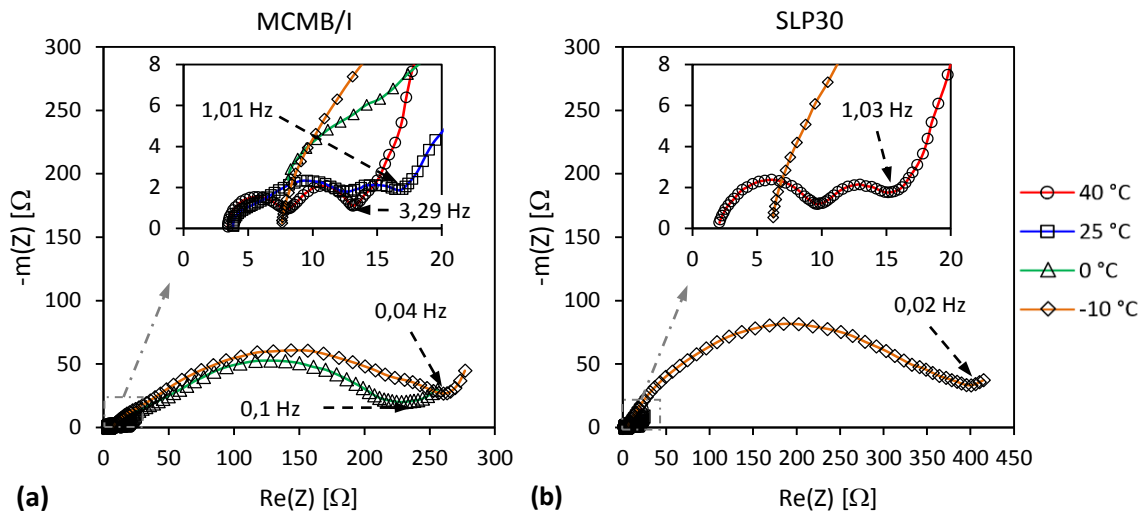


Abbildung 4.13 | Charakteristische Frequenz des Ladungstransfers. (a) Nyquist-Plot einer MCMB/I-190 und (b) SLP30-100 Elektrode bei verschiedenen Temperaturen.

Für metallisches Lithium konnte ein Potentialfenster von bis zu 100 mV verwendet werden. Die Güte der Regression der Tafelgeraden konnte dadurch verbessert werden, wobei für alle ausgewerteten Messungen stets Bestimmtheitsmaße von $> 0,99$ erreicht wurden. Geringere Temperaturen ermöglichen im Prinzip noch größere Auslenkungen, kamen für die Messungen jedoch nicht in Betracht, da sie zu einer unnötig starken Veränderung des Gleichgewichtszustandes führen und die Güte der Regression wiederum verschlechtern würden.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit

Die Austauschstromdichte des Ladungstransfers – als Maß der Geschwindigkeit einer Reaktion - wurde an MCMB/I-190 Elektroden und metallischem Lithium bestimmt. Die Werte sind - bezogen auf die geometrische Oberfläche - für 40 °C, Raumtemperatur

und -10 °C in Tabelle 6 zusammengefasst. Für Graphit variieren die Austauschstromdichten des Ladungstransfers über den dargestellten Temperaturbereich um mehr als eine Dekade. Die Elektrodenreaktion wird somit durch die Absenkung der Temperatur stark verlangsamt. Etwas weniger stark sinken die Werte für metallisches Lithium. Doch auch hier ist die Hemmung des Ladungstransfers mit sinkender Temperatur beträchtlich und gleichzeitig Ausdruck eines thermisch aktivierten Prozesses.

Bei den in Tabelle 6 eingetragenen Werten handelt es sich um Mittelwerte. Über den gesamten Potentialbereich der Reaktion treten Schwankungen von bis zu 10 % auf. Wie auch in der Literatur berichtet, sinkt der Ladungstransferwiderstand mit zunehmenden Ladezustand des Graphits^{34,168} von 20-30 auf etwa 10-20 Ohm-cm². Entsprechend ist eine Zunahme der Austauschstromdichte zu verzeichnen. Eine Unterscheidung nach Ladezustand erscheint jedoch nicht zweckmäßig, da die Partikel der Kompositelektrode im Real-system selten einen einheitlichen Ladzustand haben. Für diesen Mischzustand erscheint die Verwendung eines Mittelwerts angemessener. Zudem erschwert die komplexe Stromdichteverteilung der Kompositelektrode die fehlerfreie Untersuchung der Einzelvorgänge, da stets lokale Unterschiede in den ablaufenden Prozessen vorliegen.

Tabelle 6 | Unkorrigierte Austauschstromdichten i_0 für MCMB/I-190.

	i_0 bezogen auf geom. OF (40 °C) [mA/cm ²]	i_0 bezogen auf geom. OF (25 °C) [mA/cm ²]	i_0 bezogen auf geom. OF (-10 °C) [mA/cm ²]
Interkalation ($i_{0,i}$)	0,9	0,4	0,035
Deinterkalation	1	0,45	0,03
Li-Plating ($i_{0,p}$)	0,08	0,05	0,009
Li-Stripping	0,16	0,08	0,017

Auch für metallisches Lithium sind Schwankungen in den gemessenen Werten bei Raumtemperatur zu verzeichnen, die aus Unterschieden in der aktiven Oberfläche der jeweiligen Zellen resultieren. Während der kathodischen Polarisation (Abscheidung/Plating) und der anodischen Polarisation (Auflösung/Stripping) kommt es zu einer Veränderung der wirksamen Oberfläche durch inhomogene Abscheidung und Auflösung der Lithium-Arbeitslektrode. Geringere Schwankungen (< 1 %) treten für Versuche bei -10 °C auf, da auch die Menge der transportierten Ladung pro Polarisationsvorgang abnimmt. Die morphologischen Veränderungen der Lithium-Oberfläche fallen somit ebenfalls geringer aus. Des Weiteren ist der Einfluss parasitärer Ströme durch Nebenreaktionen, zum Beispiel mit dem Elektrolyt, bei niedriger Temperatur schwächer.

Die Werte in Tabelle 6 vernachlässigen den entscheidenden Einfluss der elektrochemisch aktiven Oberfläche, sowohl für Graphit als auch für Lithium. Die Oberfläche der Lithium-

Elektrode ist zwar makroskopisch homogen, weist jedoch im Mikroskopischen eine Oberflächenrauigkeit auf. Zusätzlich führt die Heterogenität der SEI zu einer ungleichmäßigen Stromdichteverteilung über der Elektrode. Lokal entstehen Bereiche hoher Stromdichten, an denen die Redoxreaktion bevorzugt und fast ausschließlich abläuft. Aus diesem Grund erfolgt auch die Abscheidung und Auflösung metallischen Lithiums im Elektrolyt nicht gleichmäßig, sondern in Form von Dendriten. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächlich aktive Oberfläche nur einen Bruchteil hier verwendeten geometrischen Oberfläche ausmacht.

Unter der Annahme, dass nur etwa ein Zehntel der gesamten Oberfläche an der Reaktion an metallischem Lithium beteiligt ist¹⁶⁹, nimmt die Austauschstromdichte Werte an (Tabelle 7), die mit denen der Literatur vergleichbar sind^{170,171}. Werden die in Abschnitt 4.1.3 dargestellten Abweichungen der geometrischen Oberfläche von der realen, elektrochemisch aktiven Oberfläche berücksichtigt, ergibt sich auch für Graphit eine signifikante Korrektur der Austauschstromdichte zu geringeren Werten.

Die Korrektur der Werte aus Tabelle 6 verändert die Reaktionsbedingungen der Einzelprozesse deutlich. Die Austauschstromdichte für Interkalation ist bei 40 °C um einen Faktor 50 kleiner als die der Lithium-Abscheidung, womit die Einlagerung von Lithium in den Graphit deutlich langsamer abläuft als das Aufwachsen von Lithium. Diese Diskrepanz nimmt mit sinkender Temperatur deutlich zu, so dass bei -10 °C die Austauschstromdichte für Lithium-Abscheidung das 170-fache der Einlagerung beträgt. Sinkt das Elektrodenpotential auf Werte < 0 V gegen Lithium, übersteigt das Lithium-Plating die eigentlich erwünschte Interkalation beträchtlich und maskiert den Ladevorgang. Ein Großteil des Gesamtstromes wird dann durch Lithium-Abscheidung getragen (siehe Kapitel 4.5.1).

Tabelle 7 | Korrigierte Austauschstromdichten i_0 für MCMB/I-190.

	i_0 bezogen auf EAA (40 °C) [mA/cm ²]	i_0 bezogen auf EAA (25 °C) [mA/cm ²]	i_0 bezogen auf EAA (-10 °C) [mA/cm ²]
Interkalation ($i_{0,i}$)	0,0149	0,0066	0,0006
Deinterkalation	0,0165	0,0074	0,0005
Li-Plating ($i_{0,p}$)	0,80	0,50	0,10
Li-Stripping	1,60	0,80	0,17

Die Werte für Lithium wurden mit einem Faktor 10 korrigiert. Die Werte für Graphit entsprechend der EAA für MCMB/I-190 durch 68 cm² geteilt.

Insbesondere bei geringen Temperaturen sind Überspannungen durch kinetische Limitierungen stärker ausgeprägt und führen zu lokalen Potentialsprüngen unter Stromfluss. Die Erfüllung der thermodynamischen Voraussetzungen für Lithium-Abscheidung ist unter diesen sehr wahrscheinlich. Gleichzeitig läuft der Abscheidungsvorgang gegenüber der In-

terkalation deutlich schneller ab. Die kinetischen Voraussetzungen für starkes Plating sind somit ebenfalls erfüllt. Niedrige Temperaturen und hohe Ladeströme stellen nachweislich einen kritischen Fall des Einsatzes von Graphitanoden dar.

Die Dramatik dieses Verhaltens sollte jedoch relativiert werden. Da sich das metallische Lithium nicht ganzflächig auf dem Graphit abscheidet, ist die wirksame Oberfläche für das Lithium-Plating begrenzt (Abbildung 4.21 in Kapitel 4.5.2). Dennoch gilt: je größer die Unterschreitung des Lithium-Abscheidungspotentials desto größer ist die Anzahl der aktiven Bereiche in denen Lithium-Abscheidung auftritt, da die thermodynamischen Bedingungen für Keimbildung und -wachstum erfüllt sind.

4.3.3 Aktivierungsenergie der beobachteten Vorgänge

Thermisch aktivierte Prozesse sind gekennzeichnet durch eine exponentielle Abhängigkeit ihrer Kenngrößen von der Temperatur. Ein Logarithmieren der *Arrhenius*-Funktion führt zu einer Geradengleichung, aus deren Anstieg sich die Aktivierungsenergie des untersuchten Prozesses unabhängig von der Elektrodenoberfläche berechnen lässt (Gleichung 4.14). Je größer der Anstieg, desto stärker ist der Einfluss der Temperatur auf den Prozess. Abbildung 4.14 macht diesen Zusammenhang in der *Arrhenius*-Auftragung deutlich. Die graphisch ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

$$\begin{aligned}
 k &= k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} && k \dots \text{Geschwindigkeitskonstante} \\
 \ln k &= \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} && k_0 \dots \text{präexponentieller Faktor} \\
 y &= n - mx && m = -E_A \cdot R^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{4.14}$$

Alle untersuchten Elektrodenprozesse zeigen einen linearen Verlauf im untersuchten Temperaturbereich. Leichte Abweichungen können in den bereits oben genannten Messbedingungen begründet sein. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression (gestrichelte Linie) ist jedoch stets $> 0,99$.

Der Anstieg des Verlaufs von Lithium-Interkalation und -Deinterkalation ist nahezu identisch, wohingegen die Kurven der Lithium-Abscheidung und -Auflösung einen geringeren Anstieg aufweisen. Die damit verbundene geringere Temperaturabhängigkeit der Lithium-Abscheidung zeigte sich bereits im vorherigen Kapitel in einer zunehmenden Abweichung von Interkalation und Plating bei sinkender Temperatur. Eine aus der Literatur entnommene Kurve des Ladungstransfers an MCMB-10-28 von Osaka Gas (ermittelt aus Impedanzmessungen), zeigt einen parallelen Verlauf zu den hier ermittelten Kurven. Aufgrund der Verwendung geringerer Oberflächen zur Berechnung der Austauschstromdichten, sind diese zu höheren Ordinatenwerten verschoben.

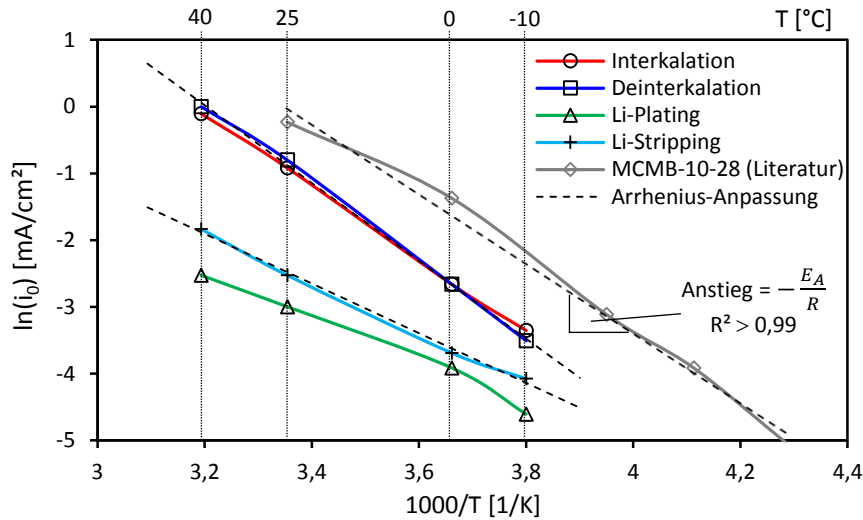


Abbildung 4.14 | Arrhenius-Auftragung der Elektrodenprozesse. Die gestrichelten Linien stellen den linearen Kurven-Fit dar. Für alle Prozesse ist das Bestimmtheitsmaß R^2 größer 0,99. Zum Vergleich wurden Werte aus der Literatur für die Deinterkalation an MCMB-10-28 eingefügt.

Tabelle 8 | Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse.

	E_A [kJ/mol]
Interkalation	45
Deinterkalation	48
Li-Plating	28
Li-Stripping	31
Deinterkalation (Lit.)	43

Die Aktivierungsenergien (Tabelle 8) für die Einlagerung und Auslagerung von Lithium sind analog zu den Geradenanstiegen nahezu identisch. Im Vergleich dazu ergibt sich für Lithium-Abscheidung und -Auflösung eine um etwa ein Drittel geringere Aktivierungsenergie. Beim Ladevorgang ist die Interkalation folglich stärker gehemmt als das Lithium-Plating. Da sowohl die Koordination des Lithium-Ions im Elektrolyt als auch der Aufbau der SEI vergleichbar mit Graphit sein sollten, kann die Wechselwirkung des Lithiums mit dem Wirtsmaterial als mögliche Ursache der thermodynamischen Bevorzugung definiert werden. Die Diffusion des Lithiums entlang der Graphitoberfläche bis zum Eintritt in das Wirtsmaterial an den prismatischen Ebenen und die zusätzliche Aufweitung der Graphenebenen, bedingen eine höhere Energiebarriere als die direkte Abscheidung des Lithiums auf bereits vorhandenem Lithium (siehe Kapitel 2.1.3). Diese Tatsache hat jedoch weitreichende Folgen für den Einsatz graphitischer Elektroden. Eine in diesem Umfang bevorzugte Kinetik der Lithium-Abscheidung macht die Kontrolle des Graphitelektroden-

Potentials (thermodynamische Limitierung) dieses Prozesses zu einer entscheidenden Herausforderung für Elektrodendesign und Batteriemanagementsystem.

Grundsätzlich wird erkennbar, dass die Lithium-Abscheidung deutlich schneller und weniger temperaturabhängig ist als die Interkalation. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen ist die Abscheidung metallischen Lithiums auf der Graphitelektrode nicht nur thermodynamisch, sondern auch kinetisch deutlich bevorzugt.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Untersuchungen zur Kinetik der Elektrodenprozesse offenbaren einen erheblichen Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten von Lithium-Interkalation und -Abscheidung an graphitischem Kohlenstoff. Unter Berücksichtigung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (EAA) anstelle der geometrischen Oberfläche zur Berechnung der Austauschstromdichte, ist die Li-Interkalation gegenüber der Li-Abscheidung wesentlich verlangsamt. Das hat zur Folge, dass bei simultanem Ablauf beider Prozesse, der eigentliche Ladevorgang durch eine Li-Abscheidung maskiert wird. Ein Teil des fließenden Elektrodenstromes wird dabei unerkannt durch das Aufwachsen metallischen Lithiums auf der Elektrode getragen (siehe Kapitel 4.5.1).

Bei niedrigen Temperaturen ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, da die Temperaturabhängigkeit des Platings geringer ausfällt als die der Interkalation. Dieser Zusammenhang geht aus Berechnungen der Aktivierungsenergien beider Prozesse hervor. Die geringere Aktivierungsenergie der Li-Abscheidung ist gleichbedeutend mit einer geringeren thermodynamischen Barriere für das Einsetzen und einer höheren Aktivität des Prozesses bei niedrigen Temperaturen. Mit sinkender Temperatur wird die Abscheidung metallischen Lithiums somit nicht nur thermodynamisch wahrscheinlicher, sondern übersteigt die Interkalation auch kinetisch sehr deutlich.

Für Abscheidungsvorgänge in der Galvanotechnik ist bekannt, dass die erstmalige Entstehung eines Keimes mit einer Kristallisationsüberspannung verbunden ist (siehe Kapitel 2.1.2). Dieser Vorgang stellt eine durch die Polarisationsmessungen nicht berücksichtigte Hürde für die Lithium-Abscheidung dar. In provozierten Abscheideversuchen in Kapitel 4.5.1 zeigt sich allerdings, dass die benötigten Überspannungen für Keimbildung im Vergleich zu den in der Batterie auftretenden Potentialsprüngen nur sehr gering sind. Bedingt durch die kinetische Bevorzugung der Lithium-Abscheidung gegenüber der Interkalation, ist eine kontinuierliche Schädigung der Zelle bei erfolgter Vorschädigung nahezu nicht vermeidbar.

Eine mögliche Ursache der deutlichen Unterschiede beider Prozesse lässt sich anhand der Prozessabfolge der Elektrodenreaktion erklären. In der Literatur wird sehr häufig die Desolvatisierung des Lithiums an der SEI als geschwindigkeitsbestimmender Schritt genannt. Bei der Verwendung des gleichen Elektrolyten für die Untersuchung von Lithium-

Abscheidung und -Interkalation, sollte die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang allerdings gleich sein, da das Lithium-Ion von den Elektrolytbestandteilen gleichermaßen koordiniert wird. Nach der Migration durch die SEI unterscheiden sich die beiden betrachteten Prozesse wesentlich. Die An- und Einlagerung des Lithiums in der Umgebung des Graphits ist mit einer höheren Aktivierungsenergie verbunden als die Abscheidung auf metallischem Lithium. Die Wechselwirkung mit dem Wirtsmaterial ist hierbei das ausschlaggebende Kriterium.

4.4 Verhalten unter Strombelastung

4.4.1 Zyklovoltammetrie - Einfluss der Beschichtungsdicke

Während des Stromflusses durch eine Halbzelle befindet sich das elektrochemische System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Es treten Reaktionslimitierungen und Überspannungen auf, die die Elektrodenreaktion beeinflussen und von der Höhe des fließenden Stromes abhängig sind. Eine Variation der Vorschubgeschwindigkeit (Vorschubrate) bei der Aufzeichnung von Zyklovoltammogrammen ermöglicht die Bewertung des Einflusses der Stromdichte auf die Elektrodenreaktion. Im Vergleich verschiedener Elektrodendicken und -materialien untereinander lässt sich ein Zusammenhang zwischen Elektrodenparametern und elektrochemischem Verhalten herstellen.

Die Untersuchungen wurden in Dreielektroden-Zellen bei Vorschubraten von 2; 5; 10; 20; 50 und 80 $\mu\text{V/s}$ zwischen 20 mV und 300 mV gegen Li^+/Li realisiert. Um Vergleiche zwischen Elektroden zu ermöglichen, wird der geflossene Strom auf die Menge an Aktivmaterial (abzüglich Binder und Leitruß) bezogen. Dieser spezifische Strom ist für MCMB-Elektroden verschiedener Beladungen bei 25 °C in Abbildung 4.15 dargestellt. Hierbei wird der Einfluss der Elektrodendicke auf die Zellperformance sichtbar. Der Verlauf zeigt für geringe Vorschubraten (2 – 20 $\mu\text{V/s}$ in Teilbild (a)) die für die Phasenumwandlungen erster Ordnung charakteristischen Strommaxima im CV. Bei Vorschubraten größer 20 $\mu\text{V/s}$ (Teilbild (b)) tritt jedoch eine starke Verzerrung der Stromantwort auf, bei der die einzelnen Extrema kaum noch zu trennen sind. Qualitativ ist dieser Effekt für alle Elektrodendicken gleichermaßen zu beobachten, da die Interkalation mit steigender Stromdichte nicht mehr diskret in den Interkalationsstufen stattfindet. Der Potentialvorschub ist so groß, dass Potentialbereiche der nächsten Phasenumwandlung erreicht werden, bevor die vorhergehende Umwandlung vollständig abgeschlossen ist. Die Einzelprozesse überlagern sich. Demnach würde bei abruptem Abschalten des Experiments eine sehr inhomogene Verteilung des Ladezustands der Partikel vorliegen.

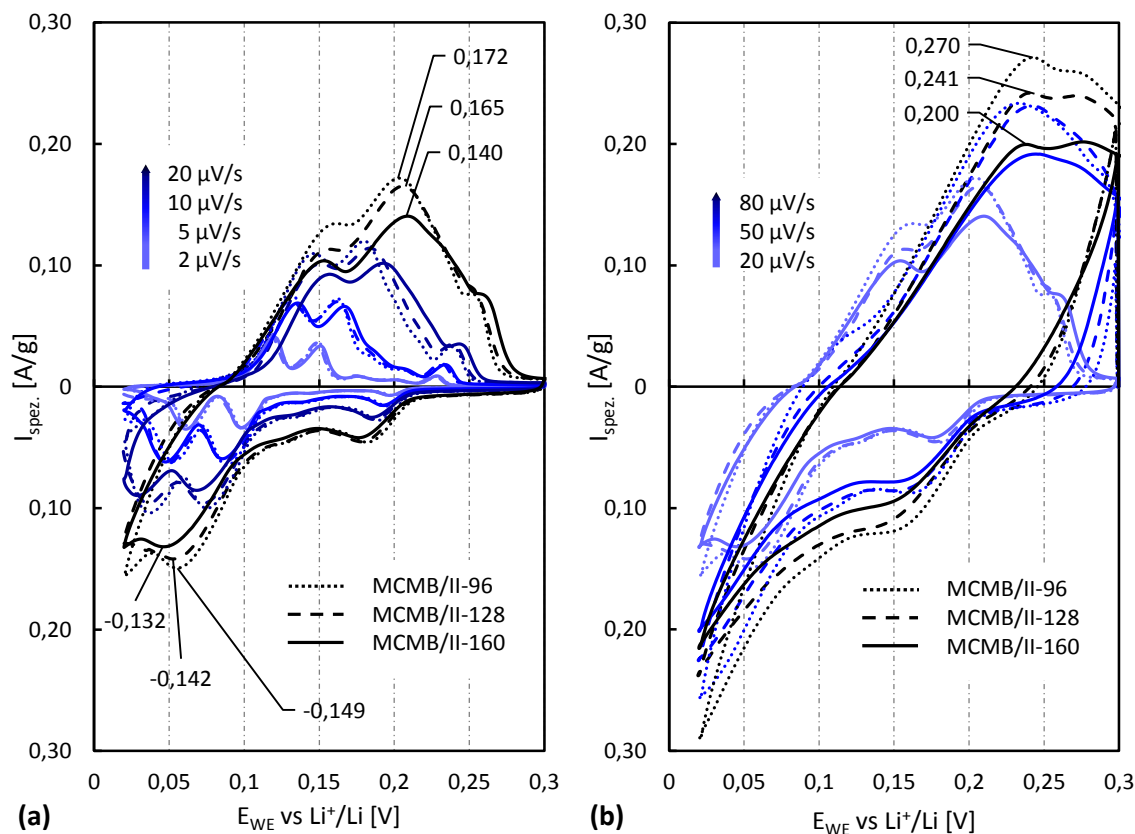


Abbildung 4.15 | Zyklovoltammetrie: Einfluss der Beschichtungsstärke der Elektroden. (a) CVs für 2 – 20 $\mu\text{V/s}$. Die Extremwerte des Stromes sind eingetragen. (b) CVs für 20 – 80 $\mu\text{V/s}$.

Im Vergleich verschiedener Elektroden bei gleichem Potentialvorschub sind die spezifischen Ströme und Potentialwerte der Extremwerte des Stroms (Peakpotentiale) für 2 $\mu\text{V/s}$ und 5 $\mu\text{V/s}$ nahezu unabhängig von der Elektrodendicke. Ab $\geq 5 \mu\text{V/s}$ hingegen unterscheiden sich die Peakpotentiale der CVs in Abhängigkeit von der betrachteten Elektrodendicke. Je dicker die Elektrode, desto stärker ist die Polarisierung und desto höher ist der Betrag der Potentialdifferenz kathodischer und anodischer Potentiale.

Noch deutlicher wird der Einfluss der Beladung bei qualitativer Betrachtung des spezifischen Stromes in Abbildung 4.15, der aufgrund der Verwendung des gleichen Aktivmaterials für alle Elektroden gleich sein sollte. Die Stromtragfähigkeit der Elektrode nimmt allerdings mit steigender Beladung ab. Dieses Phänomen verstärkt sich mit zunehmender Vorschubrate. Zu Vergleichszwecken können für die hier verwendeten Elektroden die Maximalwerte des Stromes in eine C-Rate umgerechnet werden, d.h. bei 5 $\mu\text{V/s}$ entspricht der Maximalstrom der Elektroden im Experiment $\approx 0,2 \text{ C}$; bei 20 $\mu\text{V/s}$ $\approx 0,5 \text{ C}$ und bei 80 $\mu\text{V/s}$ $\approx 1 \text{ C}$.

Eine Verringerung der Beladung um 20 % (160 m^2/g \rightarrow 128 m^2/g) hat eine Steigerung des spezifischen Interkalationsstroms um 7 % bzw. 11 % bei 20 $\mu\text{V/s}$ bzw. 80 $\mu\text{V/s}$ zur Folge. Wird die Beladung sogar um 40 % reduziert (160 m^2/g \rightarrow 96 m^2/g), ergibt sich eine Steige-

zung von 13 % bzw. 34 % für die gleichen Vorschubraten^{VII}. Ähnliche Werte ergeben sich für den Deinterkalationsvorgang. Dieser Unterschied ist beachtlich und gilt ebenso für die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführte Probe MCMB/II-185. Da für alle Elektroden die gleichen Diffusionskoeffizienten im Festkörper und vergleichbare Austauschstromdichten für die Elektrodenprozesse vorliegen, sollte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch die Diffusion des Elektrolyten (folglich der Lithium-Ionen) in den Poren des Aktivmaterialverbundes definiert sein. Mit zunehmender Elektrodendicke nimmt diese Massetransportlimitierung über den Querschnitt der Elektrode zu. Die Elektrodenperformance bei hohen Stromdichten wird daher vorrangig von der Einstellung der Aktivmassebelastung beeinflusst und kann nicht unmittelbar aus den thermodynamischen und kinetischen Kenndaten des Aktivmaterials abgeleitet werden. Die Ausprägung des Einflusses der Aktivmasse skaliert mit der Strombelastung. Da hohe Stromdichten einen erhöhten Massetransport bedürfen, ist die Massetransportlimitierung bei großen Strombelastungen der Elektrode besonders relevant.

4.4.2 Zykvoltammetrie - Einfluss des Aktivmaterials

Der Vergleich des Verhaltens unter Stromfluss ist für Elektroden verschiedener Aktivmaterialien bei nahezu gleicher Beladung in Abbildung 4.16 dargestellt. Sowohl qualitativ als auch quantitativ werden ähnliche Effekte wie bei der Gegenüberstellung verschiedener Aktivmassen sichtbar. SLP30 zeigt selbst bei hohen Vorschubraten eine deutlich bessere Auflösung der Interkalationsvorgänge, wie es auch bei den Untersuchungen zum Diffusionskoeffizienten der Fall ist (Kapitel 4.2.3). Im kathodischen Teil des CV ist noch bei 50 $\mu\text{V/s}$ die Solid-Solution-Umwandlung der Stage IV zu Stage III erkennbar, welche für MCMB nicht zu differenzieren ist.

Die spezifischen Ströme der SLP30-100 Elektrode sind merklich höher als die der MCMB Elektroden in Abbildung 4.15. Eine Variation des Aktivmaterials bei gleichem Flächengewicht führt hier zu einer Erhöhung des spezifischen Stroms um 40 % für den Entlade- und 15 % für den Ladevorgang bei 20 $\mu\text{V/s}$. Diese Steigerung übertrifft die erzielbaren Veränderungen durch Variation der Aktivmasse deutlich und entspräche einer Halbierung der Elektrodenbelastung. Ursache hierfür sollte bei geringen Vorschubraten ein größerer Diffusionskoeffizient für SLP30 und bei hohen Vorschubraten eine größere aktive Oberfläche für die Elektrodenreaktion sein. Der doppelt so große Partikeldurchmesser hat eine höhere Porosität der SLP30-Elektrode zur Folge, wodurch auch Massetransportlimitierungen im Elektrolyt geringer ausfallen sollten. Der Wahl des Aktivmaterials kommt somit eine ent-

^{VII} Im Vergleich der Stromminima für den kathodischen Ast des CV in der Stage III/II Umwandlung.

scheidende Bedeutung für die Elektrodenperformance zu, die in diesem Beispiel einen größeren Einfluss als das Flächengewicht der Elektrode hat.

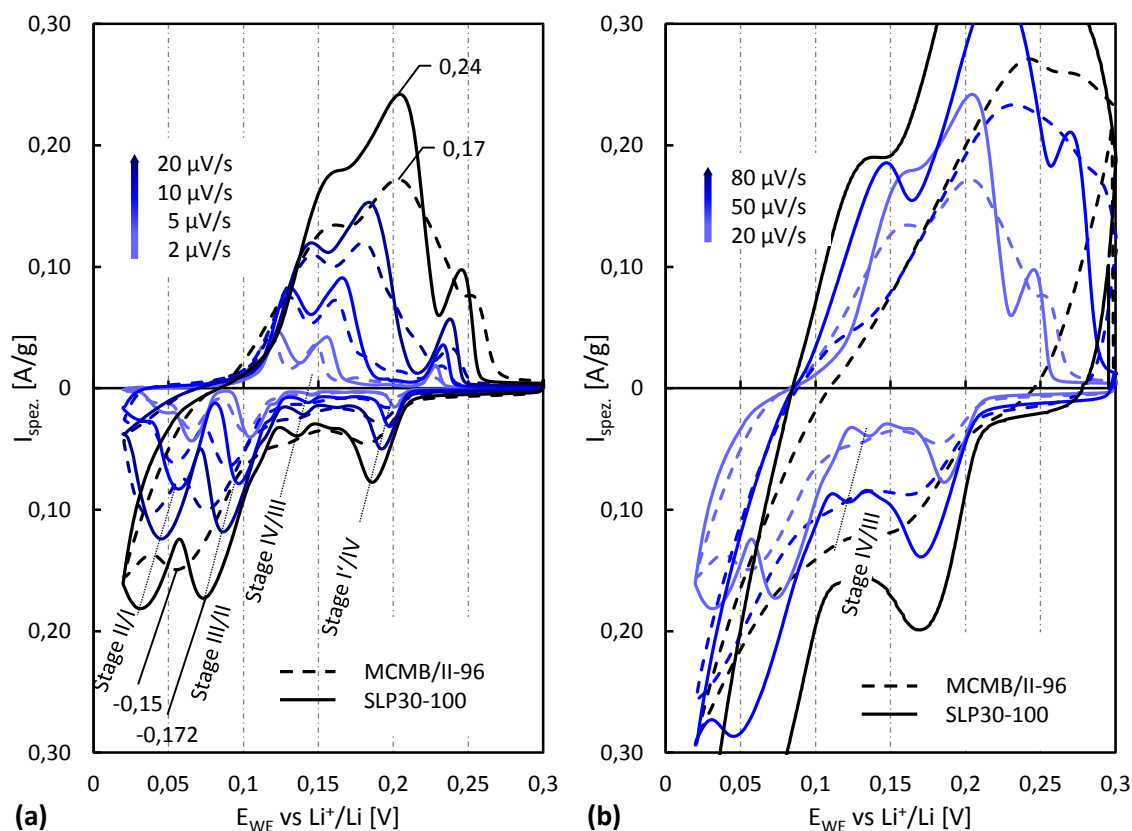


Abbildung 4.16 | Zyklovoltammetrie: Einfluss des Graphits. (a) CVs für 2 – 20 $\mu\text{V/s}$. Die Extremwerte des Stromes sind eingetragen. (b) CVs für 20 – 80 $\mu\text{V/s}$.

4.4.3 Zyklovoltammetrie - Einfluss der Temperatur

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Einflüsse auf den Anodenstrom sind in Abbildung 4.17 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt. Hierfür wurden die spezifischen Ströme auf das Maximum des kathodischen Stromes der jeweiligen Zelle bei 25 °C normiert, um eine bessere Abschätzung des Temperatureffekts zu ermöglichen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Modellelektrode MCMB/I-190, eine Elektrode geringerer Beladung (MCMB/II-160) für den Vergleich der Auswirkung des Flächengewichts und eine SLP30 Elektrode für den Vergleich der Auswirkung des Aktivmaterials abgebildet.

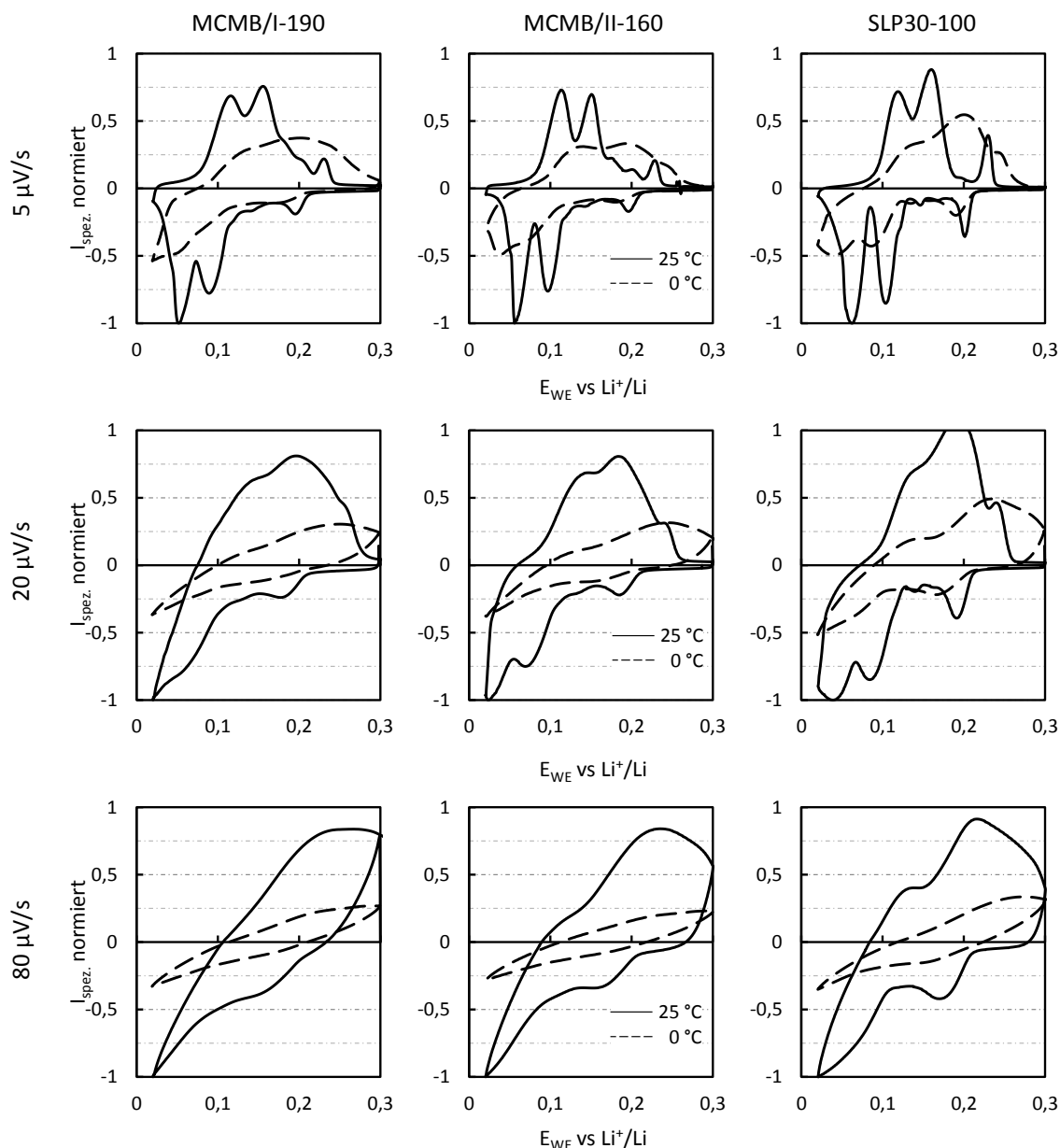


Abbildung 4.17 | Zyklovoltammetrie: Einfluss der Temperatur. Für $5 \mu\text{V/s}$, $20 \mu\text{V/s}$ und $80 \mu\text{V/s}$ von oben nach unten und MCMB/-190, MCMB/II-160 und SLP30-100 von links nach rechts.

Für alle Beschichtungsdicken und Graphite ist eine merkliche Abnahme des spezifischen Stromes bei Verringerung der Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linie) auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelte Linie) zu erkennen. Bei $5 \mu\text{V/s}$ halbiert sich der Ladestrom unabhängig von Dicke und Aktivmaterial (oberer Diagrammserie). Wiederholt sind die Charakteristika des Stagings für Elektroden mit geringerer Beladung deutlicher erkennbar. Mit zunehmender Vorschubrate sinkt der maximal fließende Anodenstrom bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis auf etwa 30 % des Wertes bei Raumtemperatur. Diese Abnahme ist für alle Elektroden nahezu identisch. Da die Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften des Aktivmaterials für die untersuchten Graphite gleich ist, ist der zu beobachtende Unterschied ein Effekt der Elektrodendicke. Während bei geringeren Vorschubraten der Ladevorgang diffusionslimitiert stattfindet, ist

bei höheren Vorschubraten ein Transport des Elektrolyten über den Elektrodenquerschnitt von Bedeutung. Für den Übergang der Diffusionslimitierung im Festkörper zur Diffusionslimitierung im Elektrolyt sollte eine kritische Stromdichte und Elektrodendicke vorliegen. Für SLP30-100 ist die kritische Stromdichte der Laborzellen zwischen $20 \mu\text{V/s}$ und $80 \mu\text{V/s}$ zu finden, da hier eine Abnahme des Stromes bei 0°C von 50 % auf 30 % des Raumtemperaturwertes stattfindet. Für die dargestellten MCMB Elektroden ist der Übergang des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes zwischen $5 \mu\text{V/s}$ und $20 \mu\text{V/s}$ zu finden. Im Vergleich von 190 und 160 g/m^2 ist kaum ein quantitativer Unterschied im Temperaturverhalten zu erkennen. Die kritische Elektrodendicke sollte dementsprechend niedriger sein. Für eine detaillierte Aufstellung der Grenzwerte müssten gezielten Untersuchungen mit einer starken Variation von Temperatur, Vorschubrate und Elektrodendicke durchgeführt werden. Diese übersteigen jedoch den Rahmen der hier vorliegenden Arbeit.

4.4.4 Stromratenfestigkeit

Obgleich sich die Zyklovoltammetrie sehr gut für Elektrodenvergleiche und die Bewertung geschwindigkeitsbestimmender Schritte eignet, bildet eine Belastung der Zelle mit konstantem Strom den realen Anwendungsfall besser ab. In Versuchen zur sogenannten Stromratenfestigkeit wird die Elektrode solange mit konstanter C-Rate (*engl.*: Constant Current – CC) geladen, bis das gewünschte Abschaltpotential erreicht ist. An dieser Stelle wird bei konstantem Potential solange weiter geladen, bis der Strom auf $C/20$ abfällt. Die Entladung erfolgt mit einem konstanten Strom von $0,2 C$, um stets den gleichen Ausgangszustand herzustellen. Diese Abfolge wird unter Steigerung des Ladestroms mehrfach wiederholt. Die lineare Abhängigkeit des *Ohm'schen* Spannungssprungs vom angelegten Strom ($U \sim I$) macht für die hier angewendeten hohen Stromraten eine IR-Kompensation notwendig.

Die Ergebnisse der Versuche bei 0°C und 25°C sind für Stromraten von $0,2 C$ bis $10 C$ in Abbildung 4.18 dargestellt. Im Vergleich der Werte bei Raumtemperatur ist erkennbar, dass bereits bei $0,5 C$ eine Abnahme der galvanostatischen Ladungsmenge für hohe Aktivmassen vorzufinden ist. Dass dies kein Effekt des eingesetzten Graphits ist, zeigt sich ab Stromraten von $1 C$. Hier unterscheiden sich auch die CC-Ladungsmengen der Elektroden des gleichen Graphits deutlich. Eine Reduzierung des Flächengewichts um 35 % (SLP30-100 zu SLP30-64) ist verbunden mit einer Steigerung der galvanostatischen Ladungsmenge um 25 %.

Bei geringen C-Raten läuft die Reaktion aktivierungskontrolliert ab. Die galvanostatische Kapazität (CC-Kapazität) der Elektroden ist vergleichbar. Mit steigender C-Rate nimmt die CC-Kapazität nach Durchlaufen einer kritischen C-Rate ab. Diese repräsentiert den Einfluss der Elektrodendicke. Nach der quasi-linearen Abnahme der Kapazität geht die

Kapazität mit zunehmender Stromdichte asymptotisch gegen ein Minimum. An diesem Punkt sind die Überspannungen für den Ablauf der Elektrodenreaktion so groß, dass eine Ladung bei konstantem Strom kaum noch möglich ist. Es ist davon auszugehen, dass es zu einer völligen Verarmung der aktiven Spezies an der Elektrodengrenzfläche durch Massentransportlimitierung kommt, die zu einem Einbruch des Elektrodenpotentials führen (siehe Abbildung 2.1 in Kapitel 2.1.2). Die verschiedenen Bereiche sind in Abbildung 4.18 (a) mit grau gepunkteten Linien markiert. Dabei zeigt sich eine Parallelverschiebung des linearen Zwischenbereichs zu höheren C-Raten für MCMB/I-190 zu SLP30-64. Ein Abbruch der stromkontrollierten Elektrodenreaktion ($< 10\%$ CC Kapazität) ist für MCMB/I-190 bereits bei 2 C zu finden, während SLP30-100 und SLP30-64 noch bis 5 C bzw. 10 C galvanostatische Ladeanteile über 10% aufweisen.

Die beschriebenen Effekte sind bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wesentlich ausgeprägter. SLP30-100 ist fast identisch mit MCMB/I-190 und bereits bei $0,5\text{ C}$ zu weniger als 10% galvanostatisch Ladefähig. Der Einfluss der Elektrodendicke wird bei dieser Temperatur noch einmal sehr deutlich. Die dünnere Elektrode SLP3-64 kann trotz der Verwendung des gleichen Aktivmaterials wie SLP30-100 durch eine Reduzierung des Flächengewichts um 35% noch bis zu 2 C galvanostatisch geladen werden.

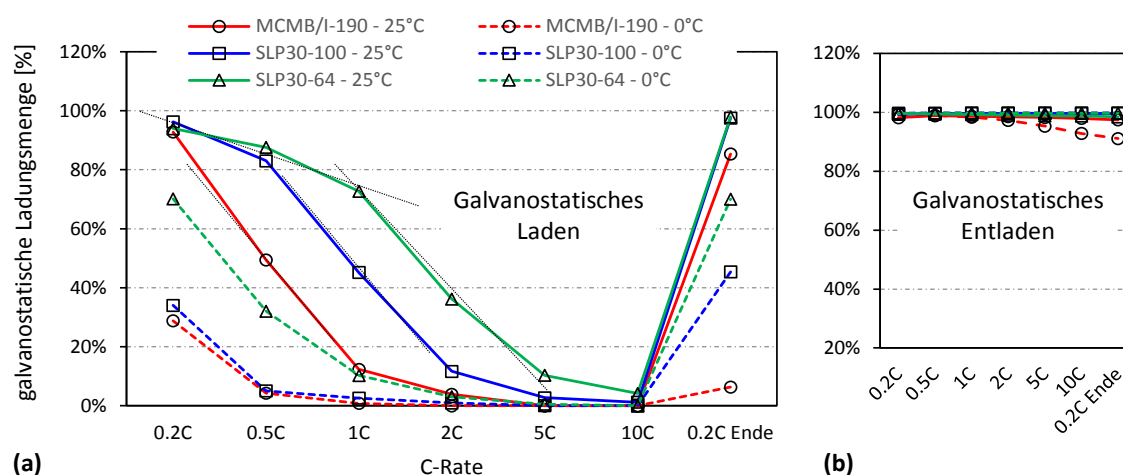


Abbildung 4.18 | Strombelastung unter Variation der C-Rate. (a) Galvanostatische Ladeanteile für $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. **(b)** Galvanostatische Entladeanteile der Proben aus (a).

Die hohen Potentialsprünge bei Starkstrombelastung unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wirken sich auch auf den Entladevorgang aus (Abbildung 4.18 (b)). Für MCMB/I-190 ist eine Abnahme der galvanostatischen Entladekapazität zu erkennen. Eine ex-situ Untersuchung der Zelle nach der elektrochemischen Charakterisierung ergab, dass sich metallisches Lithium auf dem Graphit abgeschieden hat. Obwohl das Abschaltpotential für den CC-Ladeschritt mit 20 mV oberhalb der Lithium-Abscheidung lag, waren die lokalen Potentialunterschiede so groß, dass ein Aufwachsen von Lithium-Metall möglich war. Trotz Bestimmung des Arbeits-

elektrodenpotentials mit einer Lithium-Referenz konnte im Potentialverlauf kein Anzeichen für einen solchen Vorgang gefunden werden.

Die Messungen zum elektrochemischen Verhalten der Elektroden konnten zeigen, dass in Abhängigkeit von der Stromdichte unterschiedliche Limitierungen der Reaktion auftreten. Während die Elektrodenreaktion bei sehr geringen Strömen aktivierungskontrolliert und diffusionskontrolliert (Festkörperdiffusion) ist, liegt bei moderaten bis höheren Strömen eine Mischung verschiedener Limitierungen vor. Sehr hohe Ströme führen zu einem vollständigen Erliegen der Elektrodenreaktion durch Massetransportlimitierung im Elektrolyt. Eine Verarmung der aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche führt zu einem starken Potentialabfall bei Stromfluss. Die kritischen Ströme für den Übergang der limitierenden Faktoren sind stark vom Aktivmaterial, der Elektrodendicke und der Temperatur abhängig. Für moderate Ströme hat das Aktivmaterial entscheidende Auswirkungen auf die Elektrodenperformance (siehe CV), wohingegen bei Hochstrombelastungen die Elektrodendicke den vorrangigen Einfluss darstellt (noch vor dem Aktivmaterial). Ein erhöhter Diffusionskoeffizient hat hier einen vergleichsweise geringen Effekt. Die kritischen Werte lassen sich jedoch nicht pauschalisieren und müssen stets experimentell ermittelt werden.

Zusammenfassung

Die Zyklovoltammetrie eignet sich sehr gut, um Effekte verschiedener Zeitkonstanten und deren Auswirkung auf die Phasenumwandlung zu beobachten. Die Strombelastung unter Variation der C-Rate (Rate Capability), wiederum, repräsentiert einen realen Anwendungsfall und lässt somit eine definiertere Einstellung von Zuständen zu. Der zeitliche Aufwand zur Durchführung der Rate Capability gegenüber der CV ist jedoch wesentlich erhöht, da mehrere Durchgänge und die stetig vollständige Ladung und Entladung mit C/20 einen deutlichen Zeitfaktor ausmachen. Das Elektrodenverhalten unter Stromfluss lässt sich hiermit jedoch hervorragend zum Vergleich von Aktivmaterialien, Temperatureinflüssen und Auswirkungen der Elektrodendicke beobachten.

Die hier genannten C-Raten unterscheiden sich allerdings von denen der Vollzellen. Ursache dafür ist unter anderem das Zellbalancing (Einstellen des Verhältnisses der Elektrodenkapazitäten), welches eine Überhöhung der Kapazität der Anode gegenüber der Kathode bedingt. Diese zusätzliche Anodenkapazität ist redundant und kann nicht vollständig für den Ladevorgang genutzt werden. Die C-Rate von Vollzellen wird daher auf die kapazitätsbestimmende Kathode bezogen. In Halbzellen ist die berechnete C-Rate somit geringer als die für Vollzellen verwendete. Zusätzlich tritt auf Grund des eingesetzten Whatman[®] Separators in der Laborzelle eine im Vergleich zum Separion[®] große Barriere für den Lithium-Transport auf.

4.5 Parasitäre Lithium-Abscheidung

4.5.1 Provozierte Abscheidung und Auflösung

Wie sich in den vorausgegangenen Kapiteln gezeigt hat, führen Massetransportlimitierungen und kinetische Hemmungen bei starken Strömen zu einer Verschiebung des Elektrodenpotentials, die eine kinetisch bevorzugte Abscheidung von Lithium auf dem Graphit hervorrufen können. Insbesondere dickere Elektroden sind aufgrund des längeren Weges für den Lithium-Ionen-Transport im Elektrolyten dafür anfällig. Die thermodynamischen Abscheidungsbedingungen für Lithium auf der Elektrodenoberfläche sollten jedoch nicht von der Elektrodendicke abhängig sein, da die Stromdichteverteilung hier als vergleichbar angenommen werden kann. Beim erstmaligen Auftreten von Lithium-Dendriten ist wie bei jeder Metallabscheidung eine Keimbildung auf der Oberfläche des Substrats notwendig. Diese ist verbunden mit einer Keimbildungs- beziehungsweise Kristallisationsüberspannung, wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, und wurde in dedizierten Überladeversuchen unter Verwendung von PITT untersucht. Kupferfolien wurden als Vergleichselektroden für die Abhängigkeit der Lithium-Abscheidung von der Oberflächenbeschaffenheit verwendet und im Voraus mit Salzsäure blank geätzt, um einen Einfluss der Oxidationsschicht zu minimieren.

Zur Erfassung des Abscheidungspotentials wurde das Arbeitselektrodenpotential in Dreielektroden-Zellen solange schrittweise herabgesetzt, bis keine vollständige Relaxation des Antwortstromes mehr erfolgte. Das eingefügten Strom-Zeit-Diagramm der Abbildung 4.19 zeigt bei diesem Potential ein erneutes Anwachsen des Stroms, der das Keimwachstum nach Erreichen der kritischen Keimgröße kennzeichnet. Infolgedessen tritt ein starkes Plating der Elektrode auf. Das zu diesem Zeitpunkt eingestellte Potential repräsentiert die maximale Kristallisationsüberspannung für Keimbildung.

Im Potential-Zeit-Diagramm der Abbildung 4.19 wird der Einfluss der Elektrodenoberfläche und der Temperatur deutlich. Während die gereinigte Kupferoberfläche erst bei -40 mV bzw. -81 mV gegen Li^+/Li für 25 °C und -10 °C Anzeichen für Lithium-Abscheidung zeigt, sind die graphitischen Elektroden anfälliger gegenüber Keimbildung und -wachstum. Die geringe Anzahl an Oberflächendefekten sowie die homogenere Stromdichteverteilung führen im Falle der Kupferfolie zu einer deutlich verzögerten Lithium-Abscheidung. Da die Graphitpartikel über eine hohe Anzahl von Störstellen an der Oberfläche verfügen, die auch für die SEI-Bildung und Interkalation von Bedeutung sind, tritt das Wachstum von Dendriten hier bei geringeren Potentialunterschreitungen auf. Eine Verfälschung der Ergebnisse durch die Abscheidung auf dem Kupferableiter der Graphitelektroden kann somit ausgeschlossen werden.

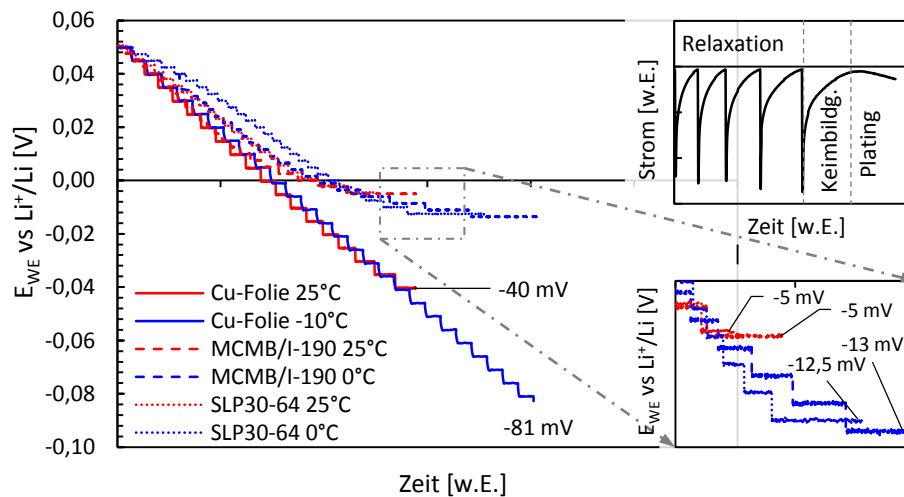


Abbildung 4.19 | Kristallisationsüberspannung für Lithium auf Kupfer und Graphit. Einschub oben rechts: Strom-Zeit-Verlauf bei einsetzendem Plating. Einschub unten rechts: Vergrößerung der Abscheidepotentiale auf den Graphiten.

Für die Referenzelektrode MCMB/I-190 findet bereits 5 mV unterhalb des Lithium-Redoxpotentials eine Abscheidung statt. Zwar führen niedrigere Temperaturen auch zu einer Verringerung des Startpotentials für Lithium-Abscheidung auf etwa -13 mV, gleichzeitig sind jedoch bei geringerer Temperatur die in der Zelle auftretenden Überpotentiale stärker. Die scheinbare Abscheidungshemmung wird somit wieder kompensiert. Die Elektrodendicke hat (der Übersichtlichkeit halber nicht im Diagramm dargestellt), wie vermutet, keine Auswirkung auf die Thermodynamik der Abscheidung. Für MCMB/II-160 tritt Keimwachstum bei -10 mV gegen Li^+/Li auf. MCMB/II-96 zeigt einen Keimbildungswiderstand bis circa -15 mV gegen Li^+/Li bei 0 °C. Diese Schwankungen liegen im Bereich der PITT-Schrittgröße und stellen keinen Elektrodeneffekt dar.

Auch für SLP30 startet das Lithium-Keimwachstum bereits bei einer Überspannung von maximal 5 mV und 12,5 mV bei 25 °C beziehungsweise 0 °C und unterscheidet sich nicht von den beobachteten Vorgängen an MCMB Elektroden.

Die Lithium-Auflösung wurde für alle Elektroden gleichermaßen bis +15 mV gegen Li^+/Li beobachtet. Unter der Annahme, dass bereits vorhandene Dendriten ein weiteres Plating begünstigen, wurden bis zu acht Überladeversuche in Folge durchgeführt. Vor jedem Überladevorgang fand eine vollständige Entladung der Zellen statt, das heißt bereits abgeschiedenes Lithium wurde vollständig entfernt, sofern es elektrisch kontaktiert war. Dabei zeigt sich, dass bereits geschädigte Elektroden rein thermodynamisch nicht anfälliger für Lithium-Abscheidung sind. Das Potential für das Einsetzen des Keimwachstums bleibt konstant. Grund dafür ist die in jedem Fall neu stattfindende Keimbildung auf der Elektrodenoberfläche. Da bei einer vollständig entladenen Zelle kein elektrochemisch aktives

Lithium mehr vorliegen sollte, kann auch keine Abscheidung auf bereits vorhandenem Lithium erfolgen. Es ist jedoch fest davon auszugehen, dass eine Vorschädigung durch Lithium-Abscheidung zu einer Veränderung der lokalen Stromdichteverteilung auf der Graphitoberfläche und folglich zu lokal begünstigten Abscheidebedingungen im realen Einsatz (Nicht-Gleichgewichtsbedingungen) führt.

4.5.2 Unterscheidung von Interkalation und Plating

Die Kapazitäten von Kathode und Anode in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien sind in der Regel so eingestellt, dass kritische Potentialbereiche der Graphitelektrode bei vollständiger Ladung durch einen Kapazitätsüberschuss derselben vermieden werden. Dieses „Zellbalancing“ bedingt, dass der Graphit bei komplett geladener Batterie nicht vollständig geladen ist. Erreicht die Anode das Nullpotential gegen metallisches Lithium $E_{Li^+/Li}$ (zum Beispiel durch einen Strompuls oder durch lokal stark inhomogene Stromdichteverteilung), laufen Li-Interkalation und Li-Abscheidung simultan an der Elektrode ab. Die Höhe der einzelnen Beiträge hängt vom Ladezustand, der Potentialauslenkung und von den kinetischen Kenngrößen des jeweiligen Prozesses ab. Smart et al.¹¹⁵ schlug zur theoretischen Beschreibung dieses Mischprozesses eine Anpassung der *Butler-Volmer*-Gleichung (2.19) durch Trennung des kathodischen Halbzellenvorgangs (Laden) in die Einzelanteile Interkalation und Plating vor, wie in Gleichung 4.15 beschrieben ist. Die Gesamtstromdichte i_{gesamt} der Zelle ergibt sich aus den Einzelanteilen für Interkalationsstromdichte i_i und Platingstromdichte i_p .

$$i_{gesamt} = i_{anodisch} + i_{kathodisch}$$

$$i_{gesamt,Laden} = i_{kathodisch} = i_{interkalation} + i_{plating} \quad (4.15)$$

$$i_i = i_{0,i} \cdot \exp\left\{-\frac{\alpha F}{RT}(E_{WE} - E_{SOC})\right\} \quad (4.16)$$

$$i_p = i_{0,p} \cdot \exp\left\{-\frac{\alpha F}{RT}(E_{WE})\right\}; @ E_{WE} \leq 0 \text{ V} \quad (4.17)$$

Mit den in der Literatur verwendeten Werten ergibt sich der in Abbildung 4.20 dargestellte Kurvenverlauf, der die Koexistenz von Interkalation und Plating während des Ladevorgangs zeigt. Dabei wurden jedoch sehr konservative und oberflächenunabhängige Werte der Einzelprozesse eingesetzt. Lithium-Abscheidung wurde stets deutlich langsamer als Lithium-Interkalation angenommen.

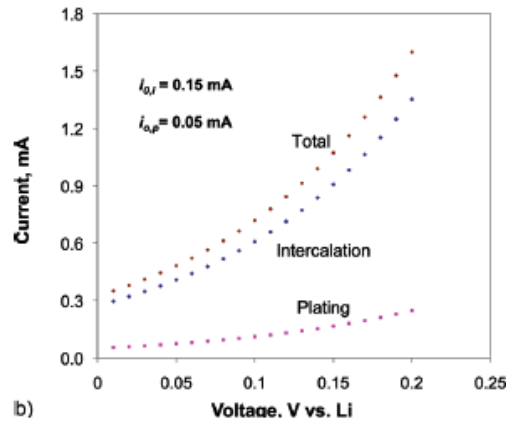


Abbildung 4.20 | Theoretische Aufteilung des Zellgesamtstroms aus Smart et al.¹¹⁵.

Im Folgenden werden die in Kapitel 4.3 ermittelten Austauschstromdichten verwendet, um das Verhältnis von Interkalation und Plating bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen zu berechnen. Nach Gleichung 4.16 wird die Interkalationsstromdichte durch die Austauschstromdichte für diesen Vorgang $i_{0,i}$ und die Potentialdifferenz zwischen Gleichgewichtspotential des anfänglichen Ladezustands E_{SOC} und aktuellem Elektrodenpotential E_{WE} bestimmt. Je niedriger der Ladezustand, desto höher die Differenz $E_{WE} - E_{SOC}$ und desto höher die Triebkraft für Interkalation.

Der Anteil des Platings ergibt sich aus Gleichung 4.17 und ist von der Austauschstromdichte $i_{0,p}$ abhängig. Hierfür wurde der unkorrigierte Wert aus Tabelle 6 verwendet, da davon auszugehen ist, dass sich Lithium nicht flächig auf dem Graphit aufwächst sondern, nur an einzelnen Punkten der Graphitoberfläche. Dies ist in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen einiger Graphitelektroden nach Lithium-Abscheidung mit PITT in Abbildung 4.21 erkennbar.

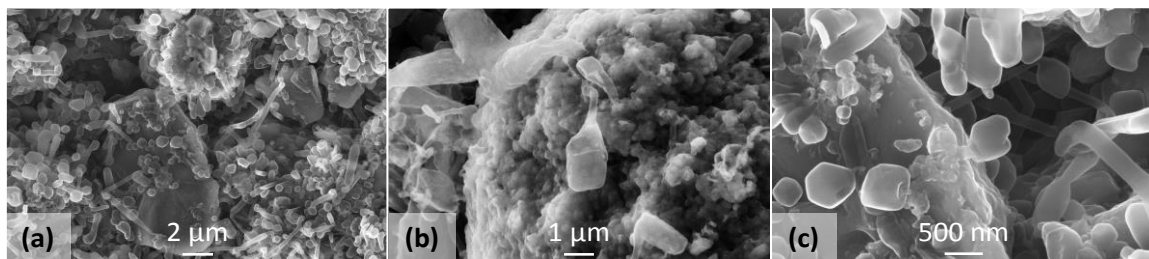


Abbildung 4.21 | Morphologie von Lithium-Abscheidungen auf Graphit. Kubische Li-Dendriten wachsen ausgehend von der Oberfläche des Graphits. Die Dendritbildung findet nur an bestimmten Stellen auf der Graphitoberfläche statt.

Die Austauschstromdichte für Lithium-Abscheidung ist somit bei 25 °C um das 7-fache und bei -10 °C um das 15-fache größer als die der Lithium-Interkalation. Zusätzlich wurden die in Kapitel 4.5.1 ermittelten Überspannungen für Keimbildung auf Graphit berücksichtigt.

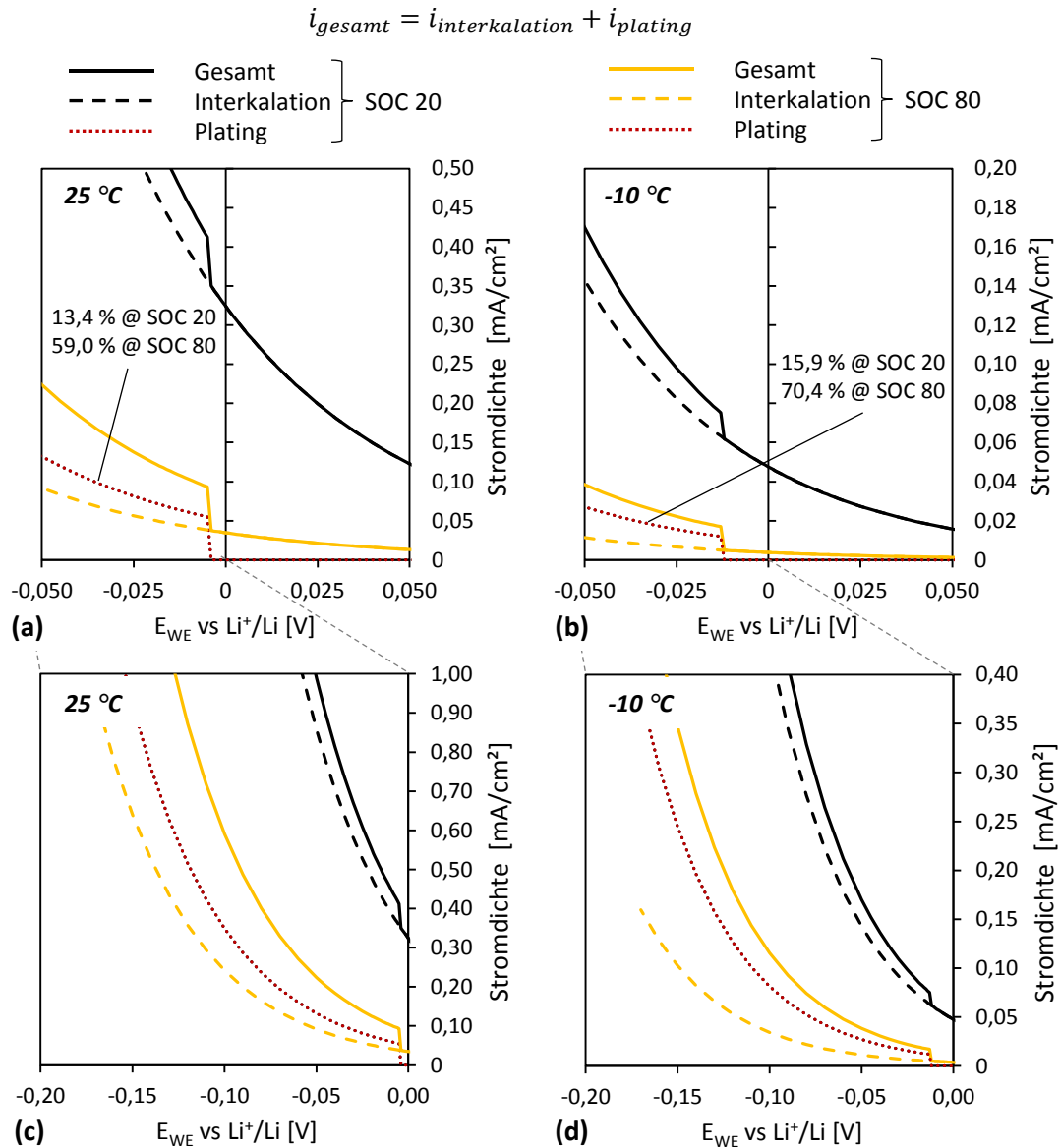


Abbildung 4.22 | Berechnete Aufteilung des Gesamtstroms in einer Graphitanode. (a) und (c) Darstellung des Verlaufes bei 25 °C für verschiedene Potentialbereiche. (b) und (d) Darstellung des Verlaufes bei -10 °C für verschiedene Potentialbereiche.

Die Ergebnisse der Berechnung des Gesamtstroms aus den Einzelprozessen sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Wie bereits aus Gleichung 4.17 hervorgeht, ist der absolute Wert des Platingstroms (gepunktete Linie) unabhängig vom Ladezustand der Graphitanode. Der relative Anteil am Gesamtstrom (durchgezogene Linie) hingegen variiert mit dem anfänglichen Gleichgewichtspotential des Graphits. Bei 25 °C beträgt der Beitrag des Platingstroms 13,4 % für einen Ladezustand von SOC20 (Abbildung 4.22 (a, c)). Ist der Graphit zu Beginn der Potentialauslenkung bereits zu 80 % geladen, wächst der Anteil der Lithium-Abscheidung sprunghaft auf 59 % des Gesamtstroms, sobald die Elektrode das Keimbildungspotential unterschritten hat. Eine Erniedrigung der Temperatur auf -10 °C führt zu einer Erhöhung des Platingstroms bei SOC20 auf 15,9 % (Abbildung 4.22 (b, d)),

was eine geringe Steigerung um 2,5 % im Vergleich zu Raumtemperatur darstellt. Liegt der Graphit hingegen bei SOC80 vor, beträgt der Anteil der Abscheidung bereits 70,4 %, was einem Anstieg von 11,4 % gegenüber 25 °C entspricht. Unter diesen Bedingungen findet eine unkontrollierte Lithium-Abscheidung statt.

Der Effekt der Temperaturänderung erscheint verhältnismäßig gering im Vergleich zum Effekt des Ladezustands. Es darf allerdings nicht vergessen werden, dass Unterschreitungen des Lithium-Abscheidopotentials verstärkt bei niedrigen Temperaturen auftreten. In Verbindung der kinetischen Begünstigung sind tiefe Temperaturen daher kritischer.

Nichtsdestotrotz ist der deutliche Beitrag der Lithium-Abscheidung zum Gesamtelektrodenprozess bei 25 °C bedenklich. In der Literatur wurde Lithium-Plating bisher fast ausschließlich für niedrige Temperaturen untersucht, da Plating hier thermodynamisch wahrscheinlicher ist. Es wird jedoch deutlich, dass ein Unterschreiten des Nullpotentials gegen Lithium zu einer starken Ausprägung ungewollten Platings führt. Die Bedingungen sind bei dicken Elektroden und großformatigen Elektroden durchaus gegeben. Problematisch ist die mangelnde Detektierbarkeit des Abscheidvorgangs. Es ist praktisch keine Unterscheidung der Anteile möglich, da nur der Gesamtstrom gemessen werden kann.

4.5.3 Stabilität von Lithium-Dendriten

In Kapitel 4.5.1 wurde zur Beschreibung des simultanen Ablaufs von Lithium-Abscheidung und Interkalation nur der Zeitabschnitt des reduktiven Stromflusses betrachtet. Geht man davon aus, dass dem Ladevorgang eine Relaxationsphase folgt, so besteht die Möglichkeit der Reinterkalation des Lithiums in den Graphit. Ähnlich einer Vorlithiierung durch direkten Kontakt von Lithium mit ungeladenem Graphit oder der Verwendung von stabilisiertem Lithium-Metall-Pulver (SLMP®) zur in operando Lithiierung¹⁷²⁻¹⁷⁴, erfolgt die Diffusion von Lithium in den Graphit freiwillig. Grund dafür sind die Unterschiede im chemischen Potential zwischen den Ausgangsmaterialien Lithium und Kohlenstoff ($\mu_{Li^0,C^0} = 0$) und dem Edukt Li_xC_6 ($\mu_{Li_xC_6}$), wie Abbildung 4.23 veranschaulicht. Die Differenz zwischen chemischem Potential des Wirtsmaterial und des Dendriten auf der Oberfläche $\Delta\mu_{OF}$, ermöglicht eine außenstromlose Interkalation.

$$\begin{aligned}\Delta\mu_i &= -z_iFE \\ \Delta\mu &= \mu_{End} - \mu_{Start}\end{aligned}\tag{4.18}$$

Nach Gleichung 4.18 ergeben sich folgende Werte für die Minima Zweiphasengebiete der PITT-Messungen:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{II/I} &= -7,7 \text{ kJ/mol}; \\ \Delta\mu_{III/II} &= -11,6 \text{ kJ/mol}; \\ \Delta\mu_{IV/III} &= -19,3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Je geringer der Ladezustand des Graphits, desto höher ist die Triebkraft des Lithiums in zwischen die Graphenlagen zu interkalieren. Da das Potential des Graphits gegen Lithium mit dem Ladezustand korreliert und mit abnehmendem SOC größer wird, ist die Wahrscheinlichkeit der Lithiumabscheidung bei niedrigen SOC allerdings ebenfalls geringer.

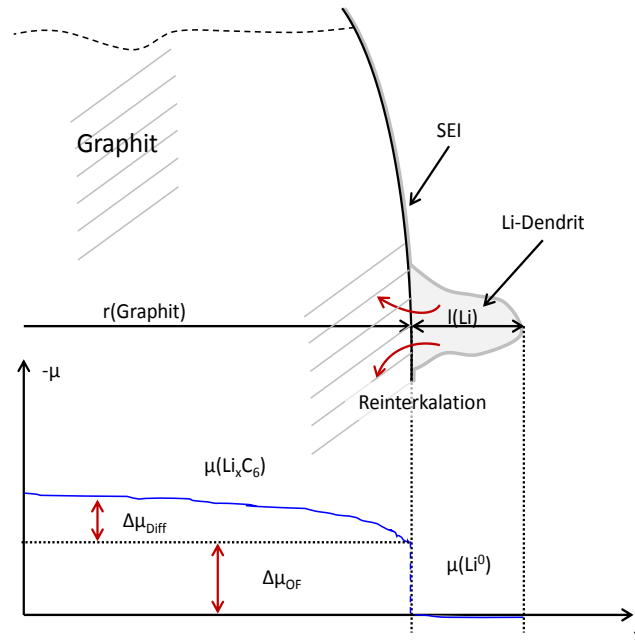


Abbildung 4.23 | Schema eines Lithium-Dendriten auf Graphit.

Der Vorgang der außenstromlosen Interkalation oder auch freiwilligen Auflösung von Lithium sollte diffusionskontrolliert und frei von anderen Einflüssen sein, da das metallische Lithium ohne Zwischenschicht (SEI) direkt auf dem Graphit aufliegt. Der Elektronentransfer hat im Falle des Platings bereits stattgefunden. Während der Reinterkalation sollte eine Veränderung des Elektrodenpotentials zu detektieren sein, da sich das erfassbare Mischpotential der Elektrode in Abhängigkeit der an der Potentialbildung beteiligten Komponenten einstellt.

Zur Beurteilung der Geschwindigkeit und der Effizienz der freiwilligen Auflösung von Lithium-Dendriten nach Belastung durch Strompulse wurde eine Belegarbeit im IFW angefertigt¹⁷⁵. Unter an den realen Einsatz im Elektrofahrzeug angelehnten Bedingungen (zum Beispiel kurzer, starker Strompuls beim rekuperativen Bremsen) war eine Untersuchung der Effekte nicht möglich, da das auftretende Plating in seinem Ausmaß zu gering für eine Nachweisbarkeit war. Daher wurden deutlich längere Pulse eingestellt, die das Beanspruchungsprofil einer Zelle in praxi nicht realitätsgetreu widerspiegeln, jedoch eine Aussage zu nachfolgender Interkalation ermöglichen. Mit Pulsströmen von 3 C wurden bei unterschiedlicher Pulsdauer bis zu 15 % SOC in den Graphit eingebracht und der Potentialtransient ausgewertet. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Reinterkalation sehr zügig

abläuft. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.24 zeigen, dass die nach dem Pulsen stattfindende Reinterkalation abgeschiedenen Lithiums zu einer teilweisen Auflösung von Lithium-Dendriten führt, die sich in einem Potentialplateau nach dem Abschalten des Stromes äußert.

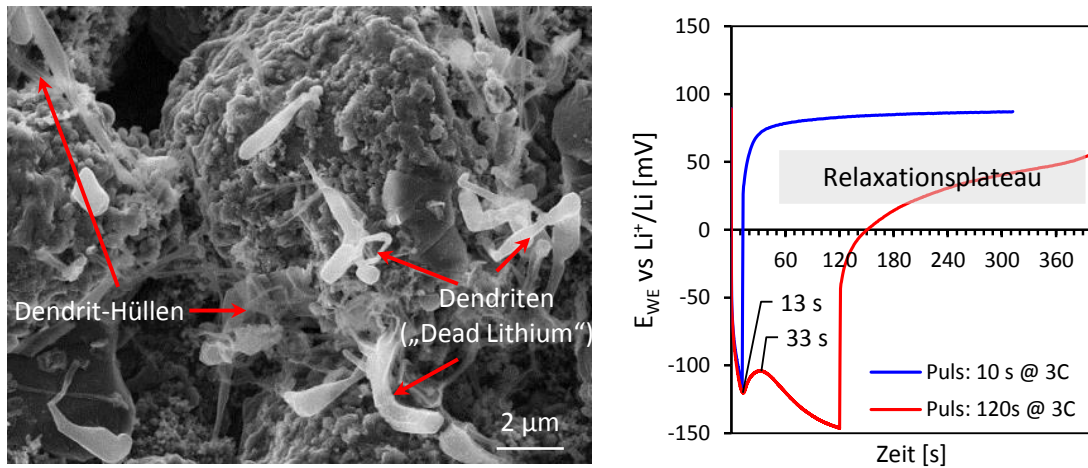


Abbildung 4.24 | Außenstromlose Interkalation von Lithium-Dendriten. Die REM-Aufnahme wurde an einer MCMB/I-190 Elektrode nach 120 s bei 3 C Ladestrom und 24 h Relaxation ohne weitere elektrochemische Beanspruchung gemacht. Der Potentialverlauf über der Zeit zeigt Unterschiede zwischen den Pulsdauern sowohl während des Pulses als auch danach.

Der daneben dargestellte Verlauf des Potentials während des Pulses und für die Relaxationsphase danach, zeigt ein deutliches Minimum bei 13 s und durchläuft ein Maximum nach 33 s. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das erste Minimum für die Nukleation von Lithium-Dendriten auf der Graphitoberfläche steht, die einer Kristallisationsüberspannung bedarf. Haben die Keime eine kritische Größe erreicht, sinkt das Potential wieder ab. Der weiter abfallende Verlauf kennzeichnet den parallelen Ablauf von Interkalation und Abscheidung. Bedingt durch den hohen Strom und die daraus resultierenden *Ohm'schen* und Konzentrationsüberspannungen, liegt das Potential der Graphitelektrode stets weit unter dem der Lithium-Abscheidung. Für sehr kurze Pulsdauern von ≤ 12 s konnte im Rasterelektronenmikroskop kein Lithium nachgewiesen werden. Eine fehlerfreie Quantifizierung der Anteile für Interkalation und Plating ist durch die Reinterkalation nicht möglich. Hinzu kommt, dass wie aus Abbildung 4.24 zu sehen, auch hier wieder ein Teil der Dendriten als „Dead Lithium“ auf der Elektrode verbleibt und die Ladungsbilanz verfälscht.

Es wird deutlich, dass die Quantifizierung durch die außenstromlose Reinterkalation weiter verkompliziert wird. Um genauere Aussagen zum Ablauf der freiwilligen Einlagerung von Lithium in Graphit treffen zu können, müsste ein vereinfachtes Modellsystem verwendet werden. Die Komplexität der Kompositelektrode macht sowohl die Versuchsdurchfüh-

rung als auch die Analyse äußerst schwierig. Die berechneten Werte für die Triebkraft der freiwilligen Interkalation weisen bereits darauf hin, dass bei geringen SOC ein Nachweis stattgefundenen Platings deutlich schwieriger ist, da die ohnehin in geringerer Menge auftretenden Dendriten verstärkt in den Graphit eindiffundieren sollten. Somit bleiben nur deren SEI-Rückstände bestehen, deren Detektion, wie gezeigt, eine Herausforderung darstellt. Ein neuer Ansatz zur Analyse der Abscheidungen wird im Kapitel 4.6 vorgestellt.

4.6 Osmiumtetroxid-Färbung graphitischer Anoden

Die Detektion von Lithium-Dendriten im Anschluss an eine elektrochemische Beanspruchung der Zelle hilft einzuschätzen, in welchen Grenzen eine Strombelastung der Elektrode zulässig ist und in welchem Ausmaß die Lithium-Abscheidung stattgefunden hat. Wie aus Kapitel 2.2.5 und 4.5.3 hervorgeht, stellt die Untersuchung der Lithium-Abscheidungen mittels Elektronenmikroskopie jedoch eine große Herausforderung dar^{90,176,177}. Der geringe Materialkontrast des Systems im Rasterelektronenmikroskop resultiert aus der Materialpaarung von Kohlenstoff, Lithium, Phosphor und Fluor. Das erschwert, insbesondere bei niedrigen Vergrößerungen, eine erschöpfende Detektion. Hinzu kommt eine unzureichende Stabilität der Komponenten unter Normalatmosphäre, die die Probenpräparation und den Probentransfer verkompliziert. Gleiches gilt für die Solid Electrolyte Interphase (SEI, Kapitel 2.2.3), deren organische Bestandteile überdies im Elektronenstrahl nicht stabil sind. Die in der Literatur dargestellte Charakterisierung der SEI erfolgt daher fast ausschließlich über spektroskopische Methoden.

Nach Gleichung 4.15 ist es grundsätzlich möglich, eine theoretische Bewertung des Anteils der Lithium-Abscheidung am fließenden Gesamtstrom vorzunehmen. In Vollzellen ist jedoch der Zeitpunkt des Auftretens der Lithium-Abscheidung kaum einschätzbar, da die Einzelelektrodenpotentiale aufgrund einer fehlenden Referenzelektrode nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können. Eine Verifizierung durch andere Verfahren ist daher sinnvoll und notwendig. In situ Methoden (NMR¹³⁷, REM) bieten nur bedingt Alternativen zur Untersuchung der Lithium-Dendriten in elektrochemischen Zellen und sind nicht auf reale Systeme übertragbar. Zur Beurteilung des Ausmaßes der Zellschädigung durch Lithium-Plating wird somit weitestgehend auf post mortem Analysen ausgewichen. Der Nachweis und die Quantifizierung der Lithium-Abscheidungen im Nachgang der elektrochemischen Belastung sind allerdings nicht trivial, selbst wenn der Potentialverlauf eindeutig auf eine Erfüllung der Abscheidungsbedingungen hinweist.

Obwohl sich der glänzende Charakter des metallischen Lithiums klar vom graphitischen Untergrund abheben sollte¹²⁹, waren Untersuchungen zur Verwendung eines hochauflösenden Stereomikroskops vom Typ VHX2000 nicht erfolgreich¹⁷⁵. Die Oberflächenrauigkeit

der Elektrode war zu gering, um ein dreidimensionales Abbild zu erzeugen. Auf der anderen Seite war die Rauigkeit zu groß, um die gesamte Elektrodenoberfläche für eine Analyse scharf zu stellen. Eine Analyse der Flächenverteilung der Li-Abscheidungen oder eine quantitative Auswertung durch nachträgliche Bildbearbeitung waren daher nicht möglich. Die Quantifizierung von Lithium-Abscheidung über die Bilanz der Entlade- und Ladekapazität hinaus, stellt nach wie vor ein ungelöstes Problem dar. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, welches durch eine Erhöhung des Materialkontrastes eine wesentlich verbesserte Detektion von Lithium-Abscheidungen auf Graphit aufweist und unter anderem die Möglichkeit der Quantifizierung des abgeschiedenen Lithiums mittels EDX oder Bildverarbeitung bietet.

Da sich die Problematik eines unzureichenden Materialkontrasts für elektronenmikroskopische Untersuchungen auch in der Polymerforschung stellt, ist hier bereits in den 60er Jahren¹⁷⁸ eine Methode entwickelt worden, die sich längst auch in der Biologie und Medizin als ein Standardverfahren (elektronen-) mikroskopischer Untersuchungen etabliert hat. Die selektive Reaktion von Osmiumtetroxid (OsO_4) mit Doppelbindungen des Probenmaterials¹⁷⁹⁻¹⁸⁴ wird zur Untersuchung von Polymerblends, Körpergewebe, Pflanzenzellen und auch der Verteilung von CMC-SBR^{VIII}-Bindern in Elektroden von LIBs verwendet.

Erstmals im Rahmen dieser Arbeit auf graphitische Anoden angewendet, erhöht die Kontrastierung mit OsO_4 (Kapitel 3.5) die Sichtbarkeit von SEI-Komponenten und Lithium-Dendriten im Elektronenmikroskop ganz wesentlich. In Abbildung 4.25 sind hochauflösende TEM-Aufnahmen von graphitischen Elektrodenpartikeln dargestellt. Während ohne Kontrastierung in Teilbild (a) hauptsächlich graphitische Charakteristika (Graphenlagen) zu sehen sind, zeigen die Aufnahmen behandelter Proben in den Teilbildern (b-d) eine deutliche Veränderung des Probenaussehens. Die den Graphit umgebende SEI ist von Osmium-reichen Nano-Kristalliten anderen Netzebenenabstands durchsetzt. Der Graphit selbst wurde bei der Kontrastierung nicht verändert, wie das Vorhandensein graphitischer Merkmale bei Änderung des Fokus an der gleichen Probe in Abbildung 4.25 (c) zeigt. Aus der Übersichtsaufnahme im Teilbild (d) geht die sichtlich koordinative Reaktion des Osmiumtetroxid mit den Bestandteilen der SEI hervor. Durchscheinende Bereiche sind gegenüber OsO_4 nahezu inert. Hier könnte es sich beispielsweise um LiF oder Li_2O handeln. Sehr dunkle Bereiche hingegen weisen auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Kontrastmittel hin und stellen höchstwahrscheinlich den organischen Teil der SEI (Polykarbonate, Alkykarbonate) dar. Die Kontrastierung elektrochemisch unbehandelter Graphitelektroden ergab keine merklichen Beiträge Osmium-haltiger Verbindungen in XPS Untersuchungen. Eine die Ergebnisse verfälschende Reaktion des Basismaterials mit Osmium-

^{VIII} CMC-SBR: **C**arboxyl **M**ethyl **C**ellulose – **S**tylene **B**utadiene **R**ubber. Bindersystem für LIBs

tetroxid kann daher ausgeschlossen werden. Durch die OsO_4 -Behandlung kann ein selektive Färbung der SEI erzielt werden.

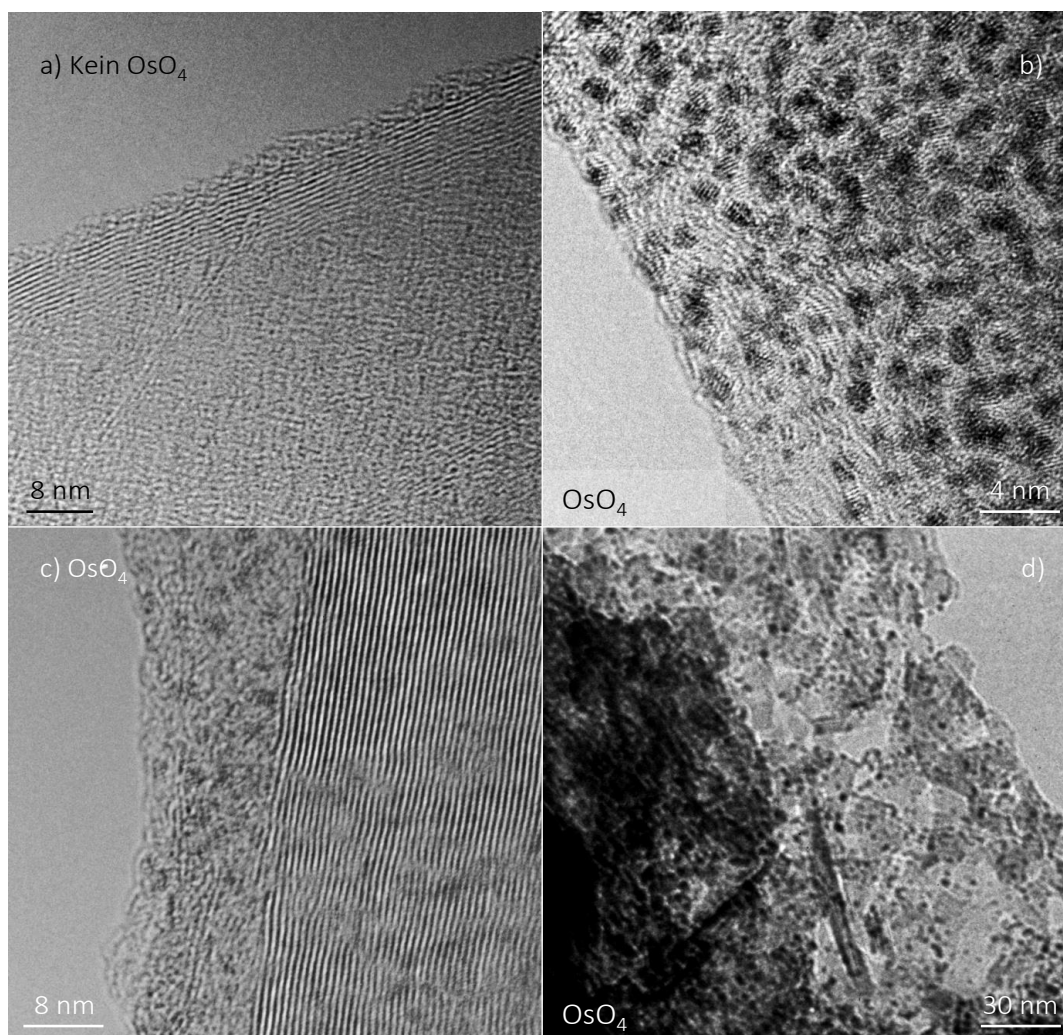


Abbildung 4.25 | TEM-Aufnahmen kontrastierter Graphitpartikel. (a) HR-TEM eines unbehandelten Graphits. **(b-d)** HR-TEM Aufnahmen zyklisierter und kontrastierter Proben. **(b)** Kristallite der Osmium-Reaktionsprodukte. **(c)** Graphitische Bereiche der Probe sind daneben erkennbar. **(d)** Selektive Reaktion des OsO_4 mit Bestandteilen der SEI.

Das Auftreten von metallischem Lithium auf graphitischen Elektroden ist stets verbunden mit dem Vorliegen einer SEI, die die Dendriten umgibt. Daher sollten auch Lithium-Abscheidungen gleichermaßen detektierbar sein wie die Reduktionsschicht selbst. Die Reaktion von Osmiumtetroxid mit metallischem Lithium fällt jedoch erheblich stärker aus als die Reaktion mit den organischen Bestandteilen der SEI. Zur Verdeutlichung wurde Lithium elektrochemisch auf Kupferfolie abgeschieden und durch einen Strom in entgegengesetzter Richtung zur Abscheidung teilweise wieder entfernt, bevor die Färbung erfolgte. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 4.26 ist zu sehen, dass auf der Probe SEI-Hüllen - d.h. die SEI elektrochemisch entfernter Dendriten - neben ver-

bliebenen Dendriten („Dead Lithium“) vorliegt. Das elementare Lithium tritt sehr ausgeprägt hervor und ist deutlich von der Kupferfolie und den SEI-Hüllen zu unterscheiden. Auffällig ist die nahezu unveränderte Morphologie des abgeschiedenen Lithiums, die eine nachträgliche Interpretation der Wachstumsmodi und -richtungen zulässt. Auch die Abschätzung der Größe entstandener Lithium-Abscheidungen ist somit möglich. Eine Volumenausdehnung ist aufgrund der Reaktion jedoch sehr wahrscheinlich und muss berücksichtigt werden.

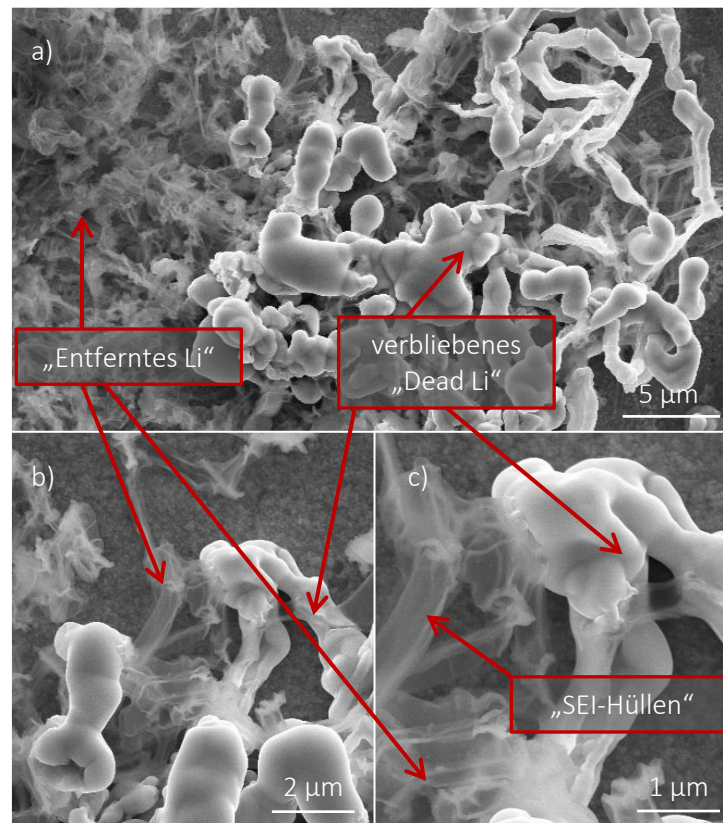


Abbildung 4.26 | Lithium-Dendriten auf Kupferfolie nach OsO_4 -Behandlung. Erscheinungsbild der Dendriten nach dem Abscheiden und elektrochemischen Entfernen des Lithiums auf der Kupferfolie. (a-c) elektrochemisch inaktives Lithium („Dead Lithium“) ist in direkter Nachbarschaft mit entferntem Lithium (b) zu finden, dessen SEI-Hüllen (c) mit Osmium reagiert haben.

Die kontrastierten SEI-Hüllen heben sich ebenfalls sichtlich von der Kupferbasis ab und reproduzieren das morphologische Erscheinungsbild der ursprünglichen Dendriten. Sowohl der geringere Materialkontrast im Vergleich zu gefärbtem metallischen Lithium als auch die anscheinende Transparenz der Strukturen in Abbildung 4.27 (c) zeigen, dass es sich nicht um Artefakte handelt. Die Dendrit-Rückstände konnten bereits im Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden, sind jedoch ohne Staining wesentlich schwieriger zu detektieren, wie in Abbildung 4.27 verdeutlicht wird. Die Ausdehnung der Rückstände ist wesentlich geringer, was zum einen auf eine Schrumpfung beim Entfernen des Lithiums

und zum anderen auf die fehlende Ausdehnung bei der verstärkten Reaktion mit OsO_4 zurückgeführt werden kann. Die Hüllen lassen ebenso gut erkennen, dass die Dendriten nicht in runder Form wachsen, sondern rechteckige Geometrien aufweisen. Dies spiegelt die kubisch raumzentrierte Kristallstruktur des Lithiums wieder und ist auch in Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sehr feiner Dendriten zu erkennen (siehe Abbildung 4.21).

Das simultane Auftreten von Dendriten und Dendrithüllen trotz gleicher elektrochemischer Historie der Probe demonstriert, wie auch bei der Reinterkalation, die Komplexität der parasitären Lithium-Abscheidungen. Anhand der REM-Bilder ist kaum erklärbar, warum ein Großteil der Dendriten auf der Kupferelektrode verbleibt. Augenscheinlich sind alle Dendriten in Kontakt mit dem Kupferableiter. Möglicherweise – dies wird aus dem unmittelbaren Übergang von Dendriten zu SEI-Hüllen in Abbildung 4.26 ersichtlich – verlieren die Dendriten den elektrischen Kontakt nicht ausschließlich beim Wachstum durch mechanische Interaktion und Abschervvorgänge, sondern auch während der elektrochemischen Auflösung. Die eintretende Volumenkontraktion kann zu einer teilweisen Dekontaktierung führen und eine weitere Auflösung verhindern. Beginnt die Auflösung in der Mitte eines Dendriten, der nur von einer Seite elektrisch mit dem Ableiter verbunden ist, so kommt die Lithium-Auflösung der anderen Seite schnell zum Erliegen und hinterlässt elektrochemisch inaktives Lithium.

Die verschiedenen Auflösungsmechanismen werden insbesondere durch die mehrdimensionale Verflechtung der Dendriten verkompliziert. Im idealen Fall erfolgt sowohl die Abscheidung als auch die Auflösung an der Stelle der höchsten Stromdichte, was der Spitze des Dendriten entspräche. Liegt stärkeres Plating vor, kommt es zur dargestellten Wechselwirkung und zum Zusammenwachsen der Dendriten, wodurch die Stromdichteverteilung noch heterogener wird. An vielen Stellen der Dendriten können die Bedingungen für die elektrochemische Auflösung des Lithiums erfüllt werden. Eine Dekontaktierung durch lokale Durchtrennung des elektrischen Pfades ist die Folge. Ist das Lithium einmal elektrochemisch inert, ist eine Auflösung auch bei weiterem Zyklieren höchst unwahrscheinlich. Vielmehr verursacht der Überstand eine Veränderung der Stromdichteverteilung und trägt zum Verlust aktiven Lithiums bei. Das Vorhandensein inaktiver Lithium-Rückstände führt jedoch nicht zu einer Veränderung des Abscheidopotentials, da keine Verringerung der Kristallisationsüberspannung auftritt. Dieser Zusammenhang wurde elektrochemisch in Abbildung 4.19 des Kapitels 4.5.1 gezeigt.

Eine verbesserte Nachweisbarkeit beider Arten von Lithium-Abscheidungen auf graphitischen Elektroden geht aus Abbildung 4.27 hervor. Während in den Teilbildern (a-d) die Detektion mittels Variation der elektronenmikroskopischen Einstellungen (Beschleunigungsspannung, Apertur, Arbeitsabstand) darstellt, zeigen die Bilder (e-h) die Möglichkei-

ten, die sich aus der Färbung mit Osmium und einem zusätzlichen Einsatz von EDX ergeben. Auch wenn die Lithium-Dendriten in Teilbild (b) recht deutlich hervortreten, nimmt die Erkennbarkeit durch Überlagerung von Kanteneffekten bei geringeren Vergrößerungen, wie in Teilbild (d) dargestellt, merklich ab. Behandelte Elektroden ermöglichen eine wesentlich einfachere Unterscheidung der hellen Dendriten vom Basisgraphit, wie in Teilbild (g) gezeigt.

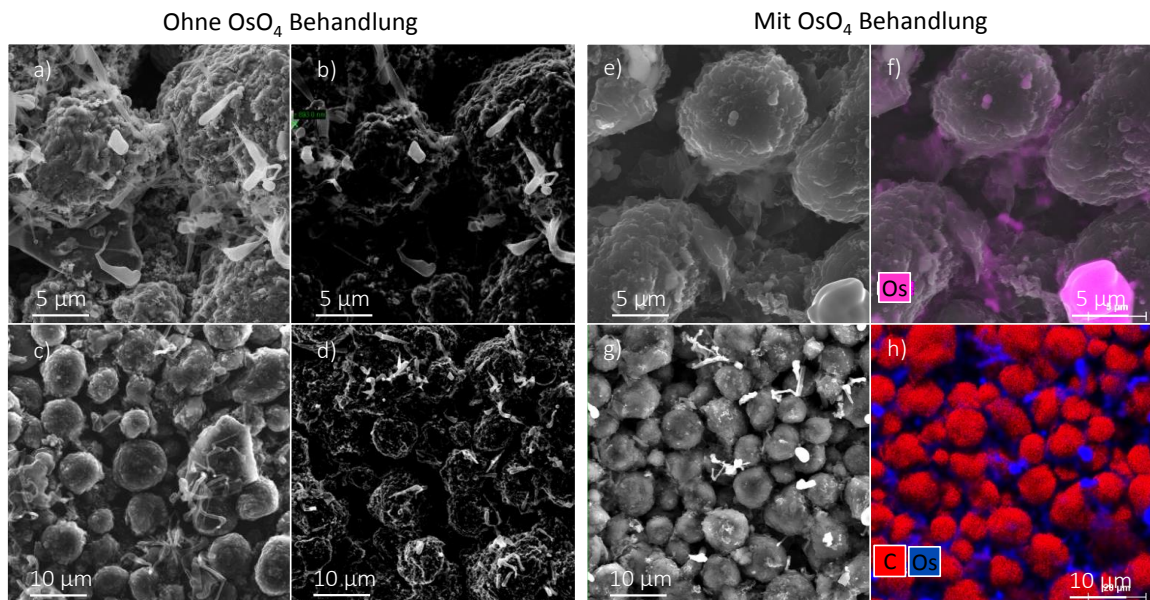


Abbildung 4.27 | Nachweisbarkeit von Lithium auf graphitischen Elektroden. (a-d) ohne Osmium-Färbung. (e-h) mit Osmium-Färbung. (h) EDX Element Mapping von (g).

Da Graphit ebenfalls von einer Elektrolytreaktionsschicht umgeben ist und nicht den Materialkontrast von Kupfer bietet, ist die erreichbare Hervorhebung von SEI-Hüllen prinzipiell begrenzt (Teilbild (e)). Die gekoppelte Verwendung von EDX eignet sich hervorragend, um selbst nach der Kontrastierung kaum sichtbare Rückstände von entfernten Lithium-Dendriten zu detektieren (Teilbild (f)). Somit bietet die Methode die Möglichkeit, die Ursachen veränderter Auflösung näher zu untersuchen und einen Zusammenhang mit dem Einfluss der Elektrodenmorphologie herzustellen.

Die Betrachtung des Elektrodenquerschnitts durch Probenpräparation mit Focused Ion-Beam nach starker Alterung und Bedampfung mit OsO_4 verdeutlicht, dass die Abscheidung von Lithium bei Weitem nicht auf die Oberfläche der Elektrode beschränkt ist. Große, teilweise das Porenvolumen verstopfende Dendriten befinden sich innerhalb der Elektrode. Im Kontext der Problematik des Massentransports in der Porosität der Elektrode, ist diese Blockierung der freien Diffusionspfade als äußerst kritisch zu bewerten. Lithium-Abscheidung führt somit nicht nur durch den Verlust von aktiver Spezies und Elektrolyt zu einer Alterung, sondern beschleunigt den Alterungsprozess durch eine Verstärkung der

Limitierungen und Überpotentiale des Lade- und Entladevorgangs.

Aus den Querschnittsuntersuchungen ist weiterhin erkennbar, dass die Dicke der SEI über den Elektrodenquerschnitt nicht konstant ist und Veränderungen während der Zyklierung unterliegt. Details zu den (Querschnitts-)Untersuchungen können der zugehörigen Veröffentlichung entnommen werden¹⁸⁵.

Es wird deutlich, dass der Einsatz der OsO₄-Färbung auch für nicht-ideale Systeme wie graphitische Kompositelektroden eine außerordentlich gute Detektion ermöglicht. Darüber hinaus zeigte sich eine wesentliche Stabilisierung der Proben an Luft und im Elektronenstrahl. Auch die filigranen SEI-Hüllen veränderten ihre Form während der Beobachtung nicht, was auf eine fixierende Wirkung der Reaktion mit Osmiumtetroxid ähnlich der Fixierung von biologischem Gewebe hinweist. Die Probenhandhabung und die Untersuchbarkeit werden somit erleichtert.

Die Methode des OsO₄-Stainings wurde in dieser Arbeit entwickelt und hat sich als sehr wirkungsvoll für die elektronenmikroskopische Untersuchung von Lithiumdendriten und SEI herausgestellt. Ein genaueres Verständnis der Reaktionsmechanismen, sowie Detailstudien zur SEI-Analytik sind Ziel einer begonnenen Dissertation am KIT in Karlsruhe.

4.7 Oberflächenmodifikation mit Zinn

4.7.1 Mit Zinn beschichtete Elektroden

Da die elektrochemischen Vorgänge an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt stattfinden, ist es naheliegend, durch Oberflächenmodifikation des Aktivmaterials oder der Elektrode einen direkten Einfluss auf die Elektrodenreaktion zu nehmen. So können zum Beispiel Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten oder die Exfolierung des Graphits in Propylenkarbonat-Lösungsmittel verhindert werden¹⁸⁶, ohne die intrinsischen Eigenschaften des Aktivmaterials zu verändern. Für eine Verbesserung der Tieftemperaturperformance wurde in den Studien von Nobili et al. eine dünne Beschichtung der Elektroden mit Metallen (Ag, Cu, Sn, etc.; 50 – 100 Å) vorgestellt, die eine deutliche Verbesserung der reversiblen Kapazität durch Optimierung der Grenzflächenkinetik zur Folge hatte^{187,188}. Zinn mit einer Dicke von < 100 nm stellte sich als besonders wirkungsvoll heraus, da es im Vergleich zu den anderen getesteten Metallen auch Verbindungen mit Lithium eingeht^{109,189}. Die Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), mit der die Beschichtung aufgebracht wurde, stellt einen gut beherrschbaren Prozess dar und lässt sich problemlos auf großformatige Elektroden sheets anwenden.

Um die in der Literatur beschriebenen Verbesserungen des elektrochemischen Verhaltens auch für weitaus dickere Elektroden und unter Verwendung anderer Graphite zu evaluie-

ren, wurden Elektroden vom Typ MCMB/I-190 mit 50 nm und 100 nm Zinn beschichtet. Makroskopisch wiesen die Elektroden eine hellere Farbgebung als der unbeschichtete Graphit auf. Die mikroskopischen Unterschiede der Beschichtungsdicke sind in den raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.28 (a-d) erkennbar.

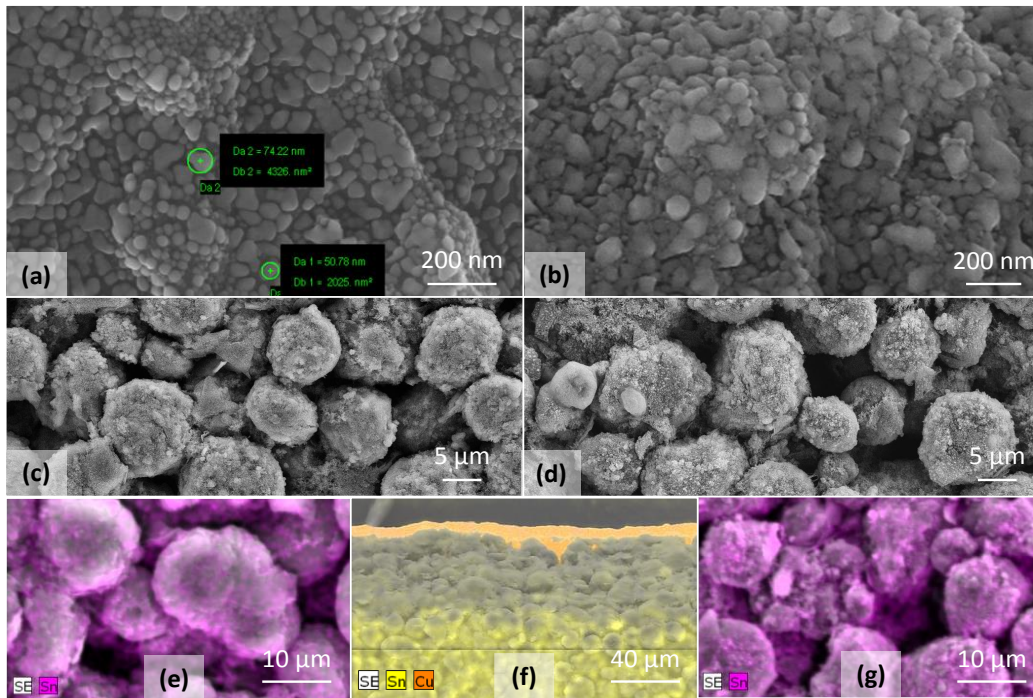


Abbildung 4.28 | REM-Aufnahmen der Zinn-Beschichtung der MCMB/I-190 Elektrode. (a), (c) und (e) 50 nm Zinn. (b), (d), (g) 100 nm Zinn. (a)-(d) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. (e)-(g) EDX Element Mappings. (f) Schräge Ansicht des Elektrodenquerschnitts mit Zinn, Graphit und Kupferableiter.

Während eine Zinn-Schicht von 50 nm eine gleichmäßige Bedeckung mit Zinn-Inseln zwischen 50 nm und 80 nm Durchmesser zeigt, erscheint die Beschichtung für 100 nm wesentlich inhomogener mit deutlichen Aggregationen der Abscheidung. EDX-Mappings in Abbildung 4.28 (e) und (f) bestätigen diesen Trend und zeigen Bereiche stärkerer Zinnakkumulation. Während 100 nm dicke Schicht eine beinahe geschlossene Bedeckung erzeugt, scheint die Schicht für 50 nm nicht durchgängig. Da die freien Bereiche zwischen den Zinn-Inseln in Abbildung 4.28 (a) sehr gering sind, sollte dies das elektrochemische Verhalten kaum beeinflussen. Für beide Beschichtungsdicken zeigte sich im Querschnitt eine eindeutige Trennung von Oberflächenschicht, Aktivmaterial und Kupferableiter, wie in Abbildung 4.28 (f) zu sehen ist.

Mittels EDX wurde ein Zinn-Gehalt von ≈ 0.9 Masseprozent für 50 nm und ≈ 9 Masseprozent für 100 nm Zinn in den aufgeführten Mappings festgestellt. Dies kann jedoch nicht den realen Werten entsprechen und ist ein Artefakt der Eindringtiefe des EDX, die nur die

oberen etwa 5 μm der Probe erfasst. Geht man von einer planaren geometrischen Oberfläche und einer geschlossenen Schicht mit einer Höhe von 50 nm aus, so ergibt sich für die Dichte von Zinn ($7,31 \text{ g/cm}^3$) eine Masse von 0,041 mg, was etwa 0,4 m.-% entspräche. Daraus resultiert eine zusätzliche Kapazität von etwa 1,25 % (0,042 mAh pro Elektrode bei 990 mAh/g für Zinn). Die Beschichtung hat somit keinen nennenswerten Einfluss auf den erfassten Ladezustand der Zellen.

Impedanzmessungen im unformierten Zustand ergaben im Vergleich zu unbeschichteten Elektroden keine Unterschiede der aktiven Oberfläche. Auch der Standard-Formiervorgang zeigte keine Zinn-Redox-Charakteristika in der galvanostatischen Zyklierung. Nach der Formierung ist keine wesentliche Veränderung der Beschichtung erkennbar (Abbildung A 2). Zinn konnte in EDX-Untersuchungen weiterhin an der Oberfläche detektiert werden. Die Verwendung der Elektroden in weiteren Experimenten ist somit möglich.

4.7.2 Elektrochemische Aktivität der Zinn-Beschichtung

Eine Verbesserung der Elektrodeneigenschaften durch die Zinn-Beschichtung ist nur denkbar, wenn ein elektrischer Kontakt zu den Graphitpartikeln besteht. Da Zinn im Potentialbereich zwischen 900 mV und 400 mV nichtstöchiometrische Verbindungen mit Lithium bildet, sollte ein Lithiierungsvorgang beobachtbar sein. Unter Verwendung der für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eingesetzten Potentialschrittmethode PITT, wird die Legierungsbildung des Zinns erkennbar. Im Verlauf der differentiellen Kapazität (Kapazität pro Potentialschritt) einer frischen Elektrode in Abbildung 4.29 (a) treten Maxima auf, die die sich bildenden Lithium-Zinn-Verbindungen repräsentieren.

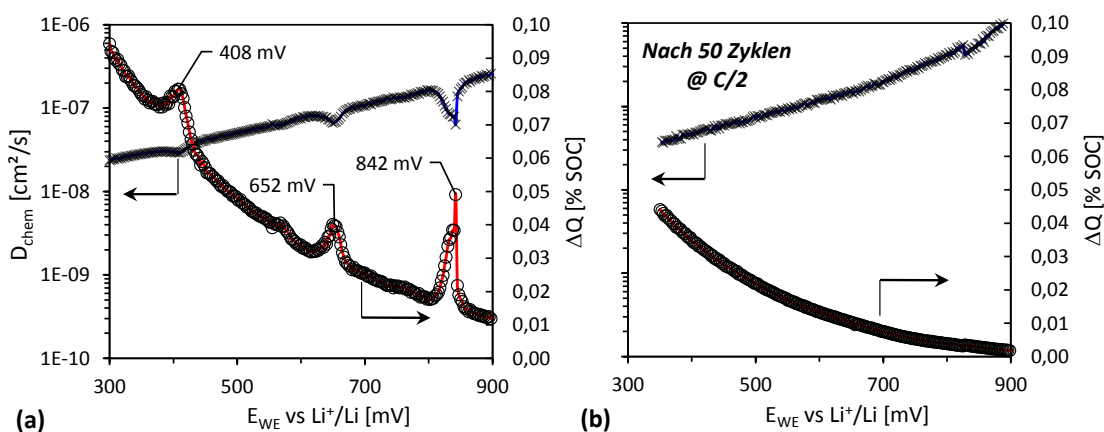


Abbildung 4.29 | Differentielle Kapazität und Diffusionskoeffizient bei Sn-Beschichtung

(a) Juvenile Probe mit deutlichen Charakteristika der Zinn-Lithiierung. (b) Probe nach 50 Zyklen bei 25 °C und 0,5 C. Die Lithiierung des Zinns ist nicht mehr zu erkennen.

Bei 842 mV bildet sich $\text{Li}_{0,4}\text{Sn}$, welches mit fortschreitenden Ladevorgang (652 mV) zu

$\text{Li}_{2,3}\text{Sn}$ umgewandelt wird und schließlich die maximale Lithiumstöchiometrie für Zinn $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ bei ~ 410 mV erreicht¹⁹⁰. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass das auf der Graphitelektrode abgeschiedene Zinn elektrochemisch aktiv und ein Teil der Elektrodenreaktion ist.

Für die Diffusion von Lithium in metallischem Zinn werden 10^{-8} cm^2/s angegeben¹⁹¹, für $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ wird ein Diffusionskoeffizient von 10^{-10} cm^2/s in der Literatur genannt. Der für die Zinn-Beschichtung auf Graphit ermittelte Wert liegt im Bereich von 10^{-8} cm^2/s und ordnet sich damit gut in die berichteten Ergebnisse ein. Jedoch handelt es sich bei der Lithiierung von Zinn nicht um eine topotaktische Interkalationsreaktion sondern vielmehr um einen Legierungsmechanismus. Der in Kapitel 4.2.1 dargestellte Ansatz nach Weppner und Huggins ist auf dieses System somit prinzipiell nicht anwendbar. Da die Diffusion des Lithiums in der 50 nm dicken Zinnschicht im Vergleich zum Graphit als schneller angenommen werden kann, wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen angestellt. Die Lebensdauer moderner Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist auf mehrere Tausend Zyklen angesetzt. Eine Oberflächenbeschichtung sollte deshalb über eine hohe Stabilität verfügen und keine Degradation aufweisen. Der Verlauf von Potentialschrittmessungen einer beschichteten Elektrode nach 50 Zyklen bei 0,5 C in Abbildung 4.29 (b) zeigt jedoch ein anderes Verhalten. Es sind keine für die Zinn-Lithiierung markanten Bereiche mehr beobachtbar. Eine fehlende elektrochemische Antwort lässt vermuten, dass die Zinn-Beschichtung durch die Zyklisierung passiviert wurde und nicht mehr an der Elektrodenreaktion direkt teilnimmt. In post-mortem Untersuchungen der zyklisierten Proben, konnte mittels EDX nachgewiesen werden, dass das Zinn auf der Elektrodenoberfläche verbleibt, jedoch sichtlich in der SEI eingebettet ist (Abbildung 4.28 (a-h)). Die definierte Zinn-Struktur aus Abbildung 4.28 ist nicht mehr erkennbar. Vielmehr liegen die Zinn-Inseln elektrisch isoliert in der SEI vor. Die Volumenausdehnung von bis zu 300 % beim Lithieren und De-Lithieren des Zinns¹⁹² hat eine kontinuierliche Reaktion mit dem Elektrolyt zur Folge. Obwohl Strukturen im Nanometer-Bereich weniger anfällig für die klassische Problematik der Zerstörung infolge mechanischer Spannungen bei Volumenausdehnung sind¹⁹³, führt die stetige Reaktion mit dem Elektrolyt durch Volumenänderung des Aktivmaterials zu einer Degradierung der Zinn-Beschichtung innerhalb weniger Zyklen. Nicht eindeutig geklärt ist, in welchem Zustand das Zinn auf der Elektrode verbleibt und in welchem Maße es die Reaktion beeinflusst. Eine Grenzflächen verbessernde Wirkung muss jedoch angezweifelt werden.

Die vorangegangene Zyklisierung erfolgte in einem Potentialfenster zwischen 20 mV und 1500 mV. Es ist denkbar, dass eine Zyklisierung unterhalb des Aktivitätsbereiches des Zinns (< 400 mV gegen Lithium) eine geringere Degradierung zur Folge hat. Dieser Zusammenhang wurde allerdings nicht weiter untersucht, da die genaue Einstellung des Anodenpotentials in einer Vollzelle ohnehin nicht möglich ist.

Obleich die Oberflächenbeschichtung nicht elektrochemisch stabil ist, lässt sich aus den gewonnenen Resultaten schlussfolgern, dass die Potentialschrittmethode sehr gut für den Nachweis der elektrochemischen Aktivität von Oberflächenbeschichtungen - auch geringen Masseanteils - geeignet ist.

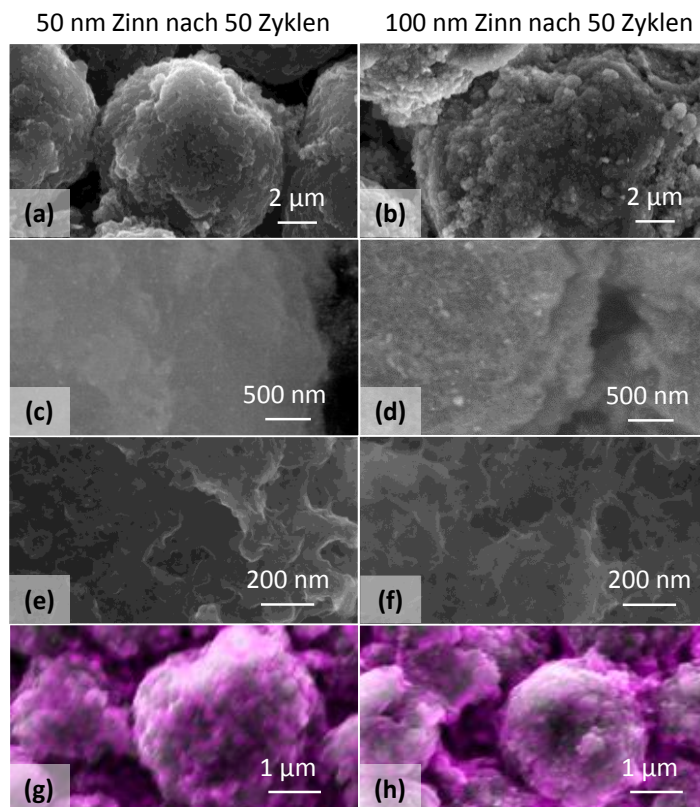


Abbildung 4.30 | REM-Aufnahmen der Zinn-Beschichtung nach der Zyklisierung. Zinn kann weiterhin auf der Elektrode detektiert werden, die Oberflächenmorphologie aus Abbildung 4.28 ist jedoch nicht mehr erkennbar. (c) und (d): Rückstreuungsbilder. (g) und (h): EDX Element Mappings.

4.7.3 Einfluss der Zinn-Beschichtung auf die Elektrodenreaktion

Die Auswirkungen der Elektrodendicke auf das elektrochemische Verhalten einer Elektrode sind sehr ausgeprägt, wie bereits in Kapitel 4.4 gezeigt wurde. Durch die Reduzierung des Flächengewichts kann eine deutliche Steigerung der Stromtragfähigkeit erzielt werden. Eine Verringerung der Aktivmasse ist jedoch immer mit einer Erhöhung des Anteils inaktiver Komponenten im Gesamtsystem verbunden. Die Oberflächenbeschichtung bietet hierbei die Möglichkeit der Verbesserung der Elektrodeneigenschaften ohne das Gesamtsystem wesentlich verändern zu müssen. Der Einfluss der Zinnbeschichtung auf das Elektrodenverhalten unter Strombelastung ist in Abbildung 4.31 im Vergleich zur Modellelektrode für eine Auswahl von Vorschubraten dargestellt.

Eine mit zunehmender Vorschubrate stärker werdende Veränderung der CV-Kurven ist

erkennbar. Die Beschichtung mit Zinn äußert sich durch höhere spezifische Ströme bei gleicher Vorschubrate (Abbildung 4.31 (b)). Bei $5 \mu\text{V/s}$ kann eine Steigerung um 6 % beziehungsweise 12 % für 50 nm und 100 nm Zinn erzielt werden. Widersprüchlich dazu ist jedoch eine teilweise größere Polarisierung der Elektrode, die sich in einer positiven Verschiebung des Peakpotentials für anodische Ströme und eine negative Verschiebung des Peakpotentials für kathodische Ströme äußert. Eine Verbesserung der Reaktionskinetik sollte hingegen zu einer entgegengesetzten Veränderung führen. Dieser Effekt ist nicht konsistent beobachtbar. Auch das Ausmaß der Steigerung der Stromtragfähigkeit bei hohen Vorschubraten von 24 % für 100 nm Zinn und $80 \mu\text{V/s}$ ist mit einer Oberflächenbeschichtung kaum zu erklären, insbesondere wenn der Transport der aktiven Spezies in den Poren der Elektrode als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet wird. Hinzu kommt, dass die Oberflächenbeschichtung nur etwa 2 % der gesamten elektrochemisch aktiven Oberfläche betrifft. Anders als in den Zyklovoltammogrammen der Literatur^{109,189} kann weder eine Verschmälerung der Einzel-Extrema festgestellt werden, noch eine deutliche Verringerung der Differenz zwischen Reduktions- und Oxidationspotential der Reaktionen.

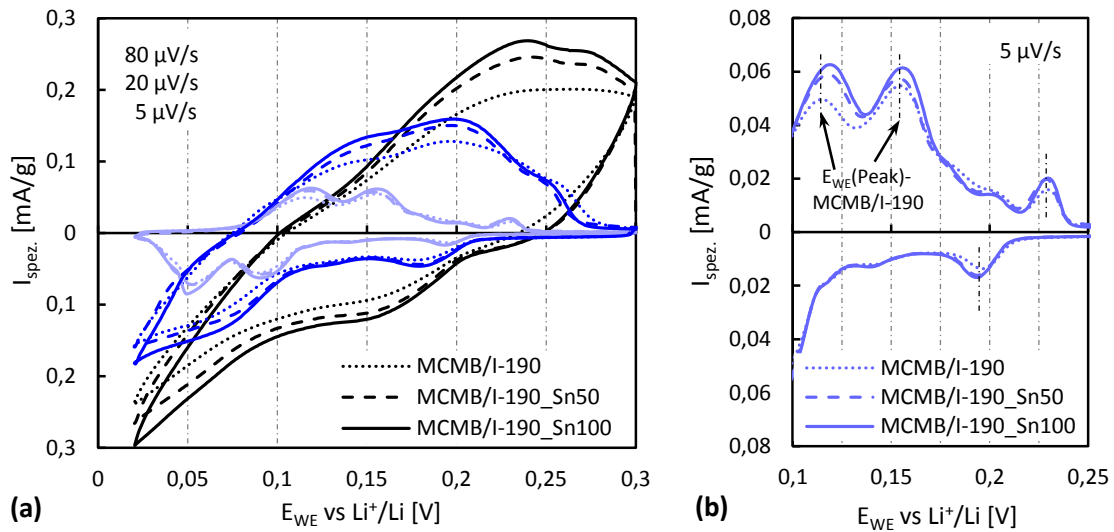


Abbildung 4.31 | Abhängigkeit der Stromantwort von der Oberflächenbeschichtung. (a) Übersichtsdarstellung für 5, 20 und $80 \mu\text{V/s}$. Die Unterschiede in den Peakströmen und den zugehörigen Potentialen ($E_{\text{WE(Peak)}}$) werden mit steigender Vorschubrate größer. (b) Ausschnitt aus (a) bei $5 \mu\text{V/s}$ verdeutlicht den Einfluss der Beschichtung.

In der Gegenüberstellung von Effekten der Zinn-Beschichtung und der Verringerung des Flächengewichts (Abbildung 4.32) zeigt sich, dass die Oberflächenbehandlung zu einer Verbesserung der Elektrodenperformance führt, ohne den Anteil an inaktiven Bestandteilen der Zelle zu erhöhen. Andere Parameter, wie das Verhalten bei Zyklierung und Degradierung der Zinnbeschichtung sind jedoch ebenso ausschlaggebende Kriterien für eine ganzheitliche Einschätzung der Zweckmäßigkeit der Oberflächenmodifikation. Ein realer Einfluss der Zinnbeschichtung auf die Stromtragfähigkeit bleibt insbesondere für dicke

Elektroden aufgrund des geringen Anteils der Beschichtung an der Gesamtoberfläche fraglich. Die genaue Wirkung der Zinnbeschichtung auf der Elektrode wurde auch in den Veröffentlichungen nicht endgültig geklärt.

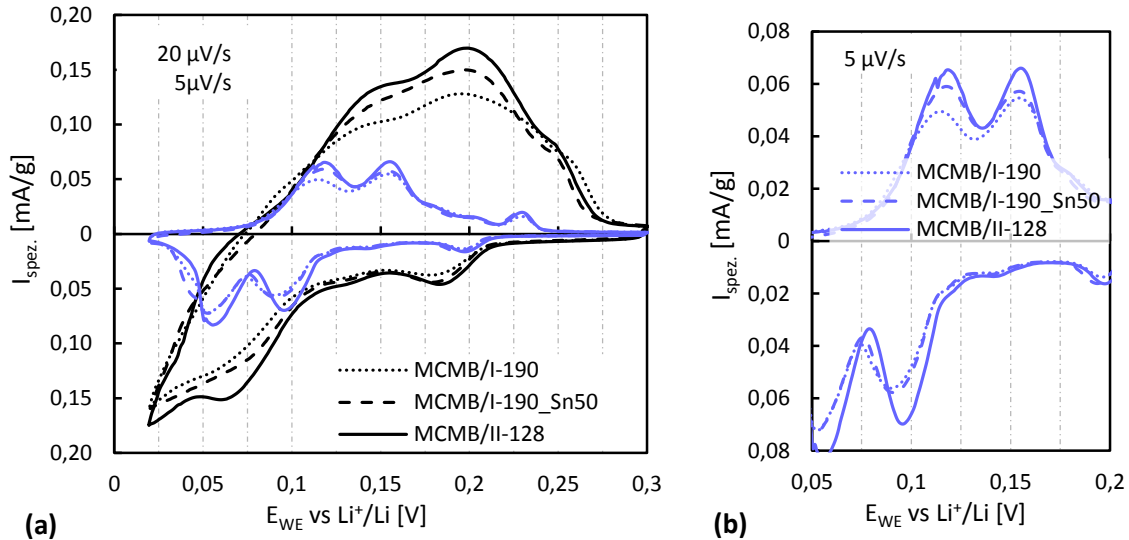


Abbildung 4.32 | Abhängigkeit der Stromantwort von der Masse und OF-Beschichtung (a) Übersichtsdarstellung für den Vergleich des Einflusses von Aktivmasse und Oberflächenbeschichtung. **(b)** Ausschnitt aus (a) verdeutlicht die Unterschiede bei 5 $\mu\text{V/s}$.

Da Graphit bereits über eine sehr gute Leitfähigkeit verfügt, besteht der Einfluss der Beschichtung möglicherweise in einer veränderten elektronischen Struktur der SEI, die eine bessere Reaktionskinetik zur Folge hat. Andererseits sollte eine erhöhte Leitfähigkeit der SEI zu einer Verringerung der elektrischen Isolation führen und eine dickere SEI durch stärkere Reaktion mit dem Elektrolyt hervorrufen. Das wiederum hätte einen erhöhten Ladungstransferwiderstand zur Folge und würde die Verbesserungen zu Nichte machen.

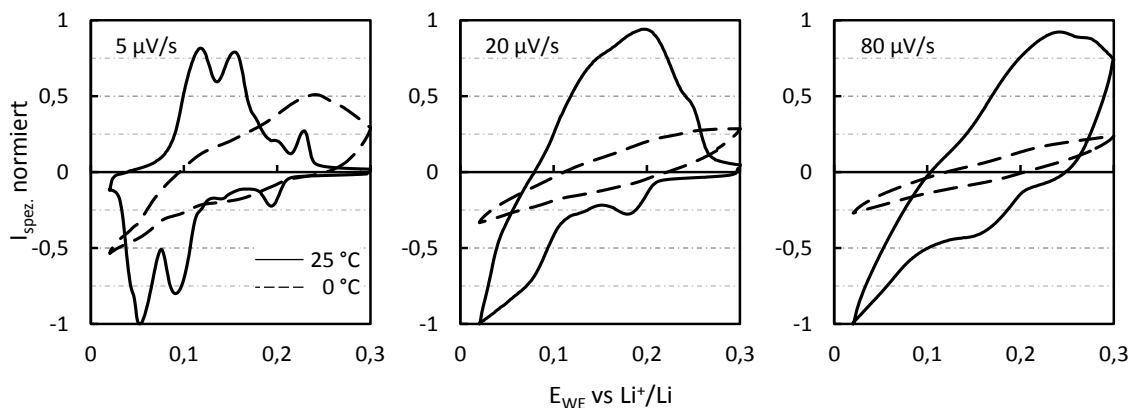


Abbildung 4.33 | Temperaturvergleich der zinnbeschichteten Elektroden im CV. Beispielhaft für die 50 nm dicke Beschichtung mit steigender Vorschubrate von links nach rechts. Siehe im Vergleich dazu Abbildung 4.19.

Auch im Temperaturvergleich der Abbildung 4.33, zeigt die Zinnbeschichtung keine Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens. Die Abnahme des normierten Stromes entspricht den in Abbildung 4.17 (Kapitel 4.4.3) dargestellten Werten anderer Elektroden. Auch bei geringen Vorschubraten ist ein positiver Effekt der Oberflächenmodifikation nicht zu erkennen.

Da die Keimbildung von Lithium-Abscheidungen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auftritt, sollte sich die Beschichtung der Oberfläche mit Zinn auf die Kristallisationsüberspannung auswirken. Analog zu den in Abbildung 4.19 aufgeführten Elektroden, sind die Potentialschritt-Untersuchungen zur Keimbildung von Lithium für zinnbeschichteten Elektroden in Abbildung 4.34 dargestellt. Ein erhöhter Widerstand gegen Keimbildung ist dabei nicht zu erkennen. Die Erhöhung der Kristallisationsüberspannung um 2 mV (Teilbild (b)) gegenüber unbeschichteten Elektroden ist vernachlässigbar klein. Die Dicke der Zinn-Beschichtung hat keinen Einfluss auf die Abscheidungsbedingungen.

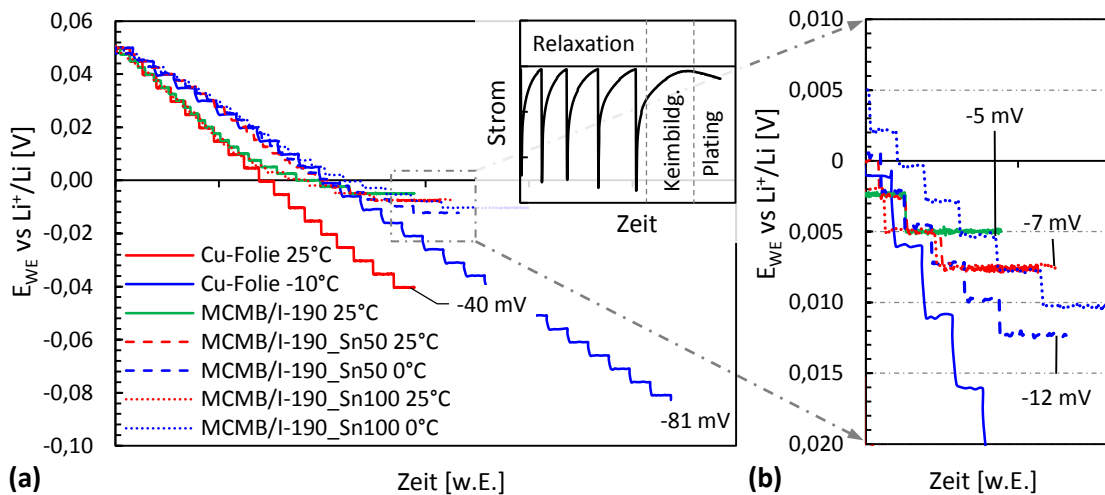


Abbildung 4.34 | Kristallisationsüberspannung für Li bei Zinnbeschichtung. (a) Übersichtsdarstellung. (b) Ausschnitt aus (a).

Auf Basis der hier vorgenommenen Untersuchungen ist eine Zinn-Beschichtung nicht von ausschlaggebendem Vorteil für das elektrochemische Verhalten der vorgestellten Elektrode und dürfte angesichts der mangelhaften Langzeitstabilität keinen Weg in die kommerzielle Anwendung finden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Kontext praxisrelevanter Fragestellungen zum Einsatz verschiedenartiger graphitischer Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien wurde ein ganzheitliches Konzept für die Bewertung von Material- und Elektrodenkennwerten entwickelt. Dabei wurde die Übertragbarkeit von Grundlagenuntersuchungen an Anodenmaterialien auf reale Systeme beurteilt und die Auswirkung experimenteller Parameter auf die Gültigkeit gewonnener Resultate diskutiert. Es wurden sowohl methodische als auch analytische Ansätze entwickelt und vorgestellt, die die Anforderungen an die Untersuchung von Performance und Degradation kommerzieller Elektroden erfüllen. Die Ergebnisse der Arbeit stellen somit erfolgreich einen Zusammenhang zwischen Theorie und Praxis her.

Untersuchungen zur grundsätzlichen Eignung verschiedener Elektrodenmaterialien (MCMB und SLP30) und Flächengewichte ($190 \text{ g/m}^2 \rightarrow 64 \text{ g/m}^2$) ergaben, dass die verwendeten Elektroden mit Flächengewichten $< 100 \text{ g/m}^2$ nur über eine ungenügende elektrochemische Stabilität verfügen. Erhöhte irreversible Verluste konnten hier auch im dritten Zyklus der anfänglichen Formierung beobachtet werden. Für den Einsatz dieser Elektroden ist eine weitere Testung, zum Beispiel anderer Elektrolyte, notwendig.

Die elektrochemisch aktive Oberfläche EAA (oder innere Oberfläche) der Elektroden konnte mittels Impedanz bestimmt werden und stellt einen wichtigen Elektrodenkennwert dar. Sie unterscheidet sich deutlich von der spezifischen Oberfläche (SSA) und der Active Surface Area (ASA), die Materialkennwerte darstellen, und ändert sich nichtproportional mit der Aktivmasse der Elektroden. Eine Extrapolation des elektrochemischen Verhaltens der Elektroden bei Veränderung des Flächengewichts ist daher nicht möglich. Des Weiteren führt die Verwendung von SSA, ASA oder geometrischer Elektrodenoberfläche zu einer Fehleinschätzung der ermittelten Stromdichten. Die Verwendung der elektrochemisch aktiven Oberfläche zur Berechnung flächenbezogener Elektrodenströme wird daher empfohlen.

Als maßgebliche intrinsische Eigenschaft des Aktivmaterials wurde der chemische Diffusionskoeffizient für Lithium in Graphit bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Potentialschrittmethode PITT - unabhängig von der Elektrodendicke - repräsentative Gleichgewichtskennwerte liefert. Eine Bestimmung am Realsystem ist somit möglich. Kinetische und thermodynamische Effekte der Phasenumwandlungen der Graphit-Interkalationsverbindungen sind differenzierbar, treten aufgrund der nicht-ideal dünnen Elektroden jedoch weniger deutlich hervor als in der Literatur beschrieben.

Der chemische Diffusionskoeffizient des Modellmaterials MCMB beträgt im Minimum $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($-10 \text{ }^\circ\text{C}$) beziehungsweise $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($40 \text{ }^\circ\text{C}$). SLP 30 weist einen um eine Zehnerpotenz höheren Diffusionskoeffizienten auf, der auf die Struktur des Graphits zurückgeführt werden kann (höhere Kristallinität). Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten fällt für den betrachteten Temperaturbereich von $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $40 \text{ }^\circ\text{C}$ für beide Materialien geringer aus als in der Literatur gezeigt. Eine überproportional starke Abnahme ist nicht erkennbar. Die deutlich sinkende Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien bei niedrigen Temperaturen kann ihren Ursprung somit nicht allein in der Abnahme des Diffusionskoeffizienten haben.

Für die Verwendung des Diffusionskoeffizienten in Batteriemodellen muss, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, auf die Überlagerung von Phasenumwandlungen geachtet werden, die zu einer schwer interpretierbaren Veränderung des Verlaufes des Diffusionskoeffizienten führt. Die auftretenden Minima des Diffusionskoeffizienten stellen die Bewegung einer Phasengrenze zwischen höher- und niedriger-lithierter Phase dar und sollten in Modellrechnungen nur mit Vorsicht eingesetzt werden.

Die Untersuchung des Einflusses der Elektrodendicke (Flächengewicht) auf das elektrochemische Verhalten zeigte, dass der Diffusion des Elektrolyten in der Porosität des Materials eine mit zunehmender Dicke größer werdende Bedeutung zukommt. Trotz erhöhten Flächengewichts sinkt der gravimetrische Strom mit steigender C-Rate, was einer verringerten Stromtragfähigkeit gleich kommt. Der Massetransport in tiefere Regionen der Elektrode ist eingeschränkt und führt zu einem Anstieg der Konzentrationsüberspannung, die schließlich auch zu günstigen Bedingungen für die Lithium-Abscheidung führen kann. Die Elektrodenperformance wird somit maßgeblich durch das Elektrodendesign (Porosität, Tortuosität, Elektrodendicke, etc.) bestimmt und kann nicht unmittelbar aus den thermodynamischen und kinetischen Kenndaten des Aktivmaterials abgeleitet werden. Diese stellen nur die theoretischen Grenzwerte dar. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektrodenreaktion lässt sich nicht pauschalisieren und variiert in Abhängigkeit von Temperatur, Flächengewicht und Stromdichte. Der von der Elektrodendicke unabhängige Diffusionskoeffizient des Aktivmaterials ist folglich nicht der entscheidende Parameter für die Elektrodenperformance bei hohen Strömen. Die höhere elektrochemisch aktive Oberfläche des SLP30 sorgt im Vergleich zu MCMB für eine bessere gravimetrische Stromtragfähigkeit bei erhöhter Stromdichte.

Zur Beurteilung der Grenzflächenkinetik von Lithium-Interkalation und -Abscheidung wurden die Austauschstromdichten der Elektrodenprozesse bestimmt. Im Vergleich zur Li-Einlagerung ist die Austauschstromdichte der Lithium-Abscheidung, unter Verwendung der EAA, bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ um das 10-fache höher. Das Aufwachsen metallischen Lithiums ist gegenüber der Li-Interkalation somit kinetisch bevorzugt. Unterschreitet das Anodenpo-

tential lokal das Nullpotential gegen Lithium, nimmt die Lithium-Abscheidung einen beträchtlichen Anteil am Ladevorgang ein. Die Aufteilung des Zellstroms in Interkalations- und Platingstrom ist stark vom Ladezustand des Graphits und von der Einsatztemperatur abhängig. Da höher lithiierte Graphitinterkalationsverbindungen nahe des Lithium-Redoxpotentials liegen, ergibt sich aus theoretischen Berechnungen für SOC 80 ein Anteil von 59% des Platingstroms am Gesamtstrom der Zelle, wohingegen lediglich $\approx 13\%$ des Stromes bei SOC 20 und $25\text{ }^\circ\text{C}$ durch Lithium-Abscheidung getragen werden. Elektrodenkanten stellen, aufgrund der dort vorliegenden stark inhomogenen Stromdichteverteilung, besonders betroffene Gebiete dar. Abweichungen des lokalen Elektrodenpotentials vom mittleren Potential führen zu latenten Lithium-Abscheidungen, die gerade wegen ihres Auftretens auch bei moderaten Temperaturen einen Ausgangspunkt für eine beschleunigte Alterung der Zellen darstellen. Rein kinetisch ist die Betroffenheit der Anode bei höheren Temperaturen größer als bei niedrigen Temperaturen. Die thermodynamischen Bedingungen (Abscheidungspotential) werden jedoch bei niedriger Temperatur eher erfüllt.

Die *Arrhenius*-Auftragung der Austauschstromdichten ergab eine niedrigere Aktivierungsenergie für Lithium-Abscheidung (28 kJ/mol) im Vergleich zur Interkalation (44 kJ/mol), was ein weniger verzögertes Einsetzen von Lithium-Plating zur Folge hat. Eine geringere Temperaturabhängigkeit lässt die Kinetik des Lithium-Platings mit sinkender Temperatur weniger deutlich abnehmen als die Kinetik der Interkalation. Der Effekt des anteilig sehr hohen Platingstroms verstärkt sich somit bei Verringerung der Temperatur. Größere Austauschdichten und geringere Aktivierungsenergien sollten die Unterdrückung von Lithium-Abscheidung in den Fokus von Zelldesign und Elektrodenauswahl rücken lassen.

Ein Hindernis für das Aufwachsen metallischen Lithiums ist die erforderliche Bildung stabiler Keime auf dem Graphit unmittelbar vor der Li-Abscheidung, die jedoch nur einer geringen Hemmung unterliegt. In potentiodynamischen Abscheideversuchen wurden hierfür Kristallisationsüberspannungen zwischen 5 mV ($25\text{ }^\circ\text{C}$) und 12 mV ($0\text{ }^\circ\text{C}$) gemessen. Diese waren für alle verwendeten Graphite und Elektroden nahezu gleich. Lediglich eine gereinigte Kupferfolie, wie sie als Stromsammler an der Anode eingesetzt wird, weist höhere Überspannungen für Keimbildung auf. Eine Homogenisierung der Stromdichteverteilung bei gleichzeitiger Reduzierung der Oberflächendefekte führt zu 40 mV ($25\text{ }^\circ\text{C}$) und 80 mV ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) hohen Überspannungen für die Abscheidung metallischen Lithiums. Grundsätzlich sollte Lithium-Deposition am Ableiter somit nicht auftreten. Da jedoch Potentialsprünge von $> 40\text{ mV}$ im realen Einsatz durchaus zu erwarten sind, stellt die Keimbildung keinen ausreichenden Widerstand für Lithium-Plating dar.

Der Entladevorgang an der Anode ist verbunden mit einer elektrochemischen Auflösung von Lithium-Abscheidungen, die theoretisch vollständig ablaufen sollte. Post mortem Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop ergaben jedoch, dass, insbesondere bei Li-

Dendriten komplexer Geometrie, eine bevorzugte Auflösung von Bereichen, die eine elektrische Verbindung zum Ableiter gewährleisten, auftritt. Der restliche Dendrit wird dekontaktiert und steht für die reversible elektrochemische Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Dadurch erhöhen sich die ohnehin hohen irreversiblen Verluste bei der Abscheidung und Auflösung von metallischem Lithium auf Graphit.

Die Auflösung von Lithium kann jedoch auch ohne äußeren Zwang erfolgen. Eine Abscheidung von metallischem Lithium bei teilgeladener Graphitanode hat eine freiwillige Reinterkalation des Lithiums zur Folge. Die Triebkraft dafür resultiert aus dem Unterschied zwischen dem chemischen Potential des Lithiums und der Graphitinterkalationsverbindung. Im Rasterelektronenmikroskop konnten leere Dendrit-Hüllen nachgewiesen werden, wie sie auch bei der erzwungenen Auflösung von Lithium-Abscheidungen unter Stromfluss auftreten. Die Reinterkalation ist jedoch nicht vollständig reversibel und führt gleichermaßen zu Verlusten der aktiven Spezies. Die post mortem Detektion und Quantifizierung von Abscheidungen wird durch die teilweise Reinterkalation zusätzlich erschwert.

Ein Großteil der Arbeit widmete sich der Entwicklung einer Methode zur verbesserten Detektion und Quantifizierung von Lithium-Dendriten. Osmiumtetroxid (OsO_4) wurde erstmalig für die Färbung (Kontrastierung) der Graphitelektroden eingesetzt. Eine bevorzugte Reaktion des OsO_4 -Dampfes mit metallischem Lithium führte zu einer erheblichen Zunahme der Sichtbarkeit von Lithium-Abscheidungen auf der Elektrodenoberfläche. Die Menge detektierten Osmiums korreliert mit der des Lithiums und kann ebenso wie mikroskopische Hell-Dunkel-Aufnahmen zur Quantifizierung von Lithium-Abscheidungen genutzt werden. Auch über den Querschnitt der Elektrode konnten signifikante Mengen abgeschiedenen Lithiums nachgewiesen werden, die zu einer teilweisen Blockierung der Porosität der Kompositelektrode führen. Das hat eine Verstärkung der Massentransport-Problematik dicker Elektroden zur Folge.

Die selektive Reaktion der Osmiumsäure mit ungesättigten Doppelbindungen ermöglicht es, die organischen Bestandteile der SEI im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Damit ist zum einen die Visualisierung der SEI und ihrer morphologischen Entwicklung über die Lebensdauer der Batterie denkbar. Erste Querschnittsaufnahmen an gealterten Graphitelektroden deuteten auf Unterschiede in der Dicke und Morphologie der SEI innerhalb der Elektrode hin. Zum anderen können durch die selektive Reaktion des Osmiums leere Dendrit-Hüllen (SEI der Dendriten) hervorgehoben werden. Damit werden Bereiche der Elektrode zugänglich, an denen Lithium-Dendriten durch Reinterkalation oder elektrochemische Auflösung wieder verschwunden sind. Eine Lokalisierung von Stellen bevorzugter Lithium-Abscheidung ist denkbar.

Zusätzlich zur verbesserten Nachweisbarkeit im Elektronenmikroskop stellt die Bedampfung mit OsO_4 eine Möglichkeit dar, das Probenmaterial sowohl an Luft als auch im Elektronenstrahl zu stabilisieren, was das Probenhandling maßgeblich vereinfacht.

Eine in der Literatur zur Verbesserung der Grenzflächenkinetik aufgebrachte Oberflächenmodifikation mit Zinn wurde an einer MCMB Elektrode nachgestellt. Die Beschichtung mit 50 nm beziehungsweise 100 nm Zinn war jedoch elektrochemisch nicht stabil und führte zu keiner Verbesserung der Eigenschaften der realen Elektrode. Trotz der nachgewiesenen elektrochemischen Aktivität der Oberflächenbeschichtung konnten die Effekte der Literatur nicht beobachtet werden.

Auch wenn eine Übertragbarkeit von Grundlagenuntersuchungen auf reale Systeme in bestimmten Grenzen möglich ist, stellt die Verwendung von Elektroden in der Praxis andere Anforderungen an die Elektrodenkennwerte als der Einsatz im Labormaßstab. Praxisnahe Untersuchungen bedürfen einer kritischen Beurteilung der experimentellen Parameter, da Stromdichteverteilung, Kapazitäten und Massetransportbedingungen kommerzieller Elektroden in den Laborzellen nur schwer abzubilden sind. Nichtsdestotrotz ist die Durchführung von Experimenten im Labormaßstab insbesondere unverzichtbar, um Einzelelektrodenprozesse zu analysieren und potentialgenaue Messungen unter Verwendung von Referenzelektroden durchzuführen. Eine zusätzliche Überprüfung der so erlangten Kennwerte unter realen Einsatzbedingungen ist jedoch absolut notwendig.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse verdeutlichen den engen Zusammenhang zwischen Material- und Elektrodeneigenschaften und den Betriebsbedingungen einer Lithium-Ionen-Batterie, was in Abbildung 5.1 noch einmal dargestellt wird. Diese Komplexität der Vorgänge sollte auch beim Design von graphitischen Elektroden berücksichtigt werden, um Degradationseffekte a priori zu vermeiden zu können. Systematische Untersuchungen zum Zyklieverhalten und zum Einfluss des Elektrolyts stellen eine sinnvolle Ergänzung der hiesigen Thematik dar. Hierdurch könnte ein umfassenderes Verständnis der physiko-chemischen Prozesse und deren Auswirkung auf die Elektrodenperformance erlangt werden. Weitere Elektrodenkennwerte wie Tortuosität, Porosität und Kalandriergrad sollten den Kern weiterer Experimente bilden.

Die Methode der Osmium-Färbung kann für eine verbesserte Untersuchbarkeit der SEI weiterentwickelt werden. Zur Quantifizierung von Lithium-Abscheidung sollten weitere systematische Untersuchungen durchgeführt werden, die auch andere Elektrodenmaterialien einschließen. Eine Aufklärung der Reaktionsmechanismen des Osmiumtetroxids im Zusammenhang mit der Elektrode stellt einen wesentlichen Bestandteil zum verbesserten Einsatz der Technik dar und ist in den Fokus weiterer Experimente zu rücken.

Mit dem hier vorgestellten ganzheitlichen Ansatz zur Beurteilung der Elektrodenperformance, ordnet sich diese Arbeit in den Kontext der Energiespeicherforschung und -entwicklung am Beispiel kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien ein, die sowohl für Elektrofahrzeuge als auch für stationäre Energiespeicher eingesetzt werden können.

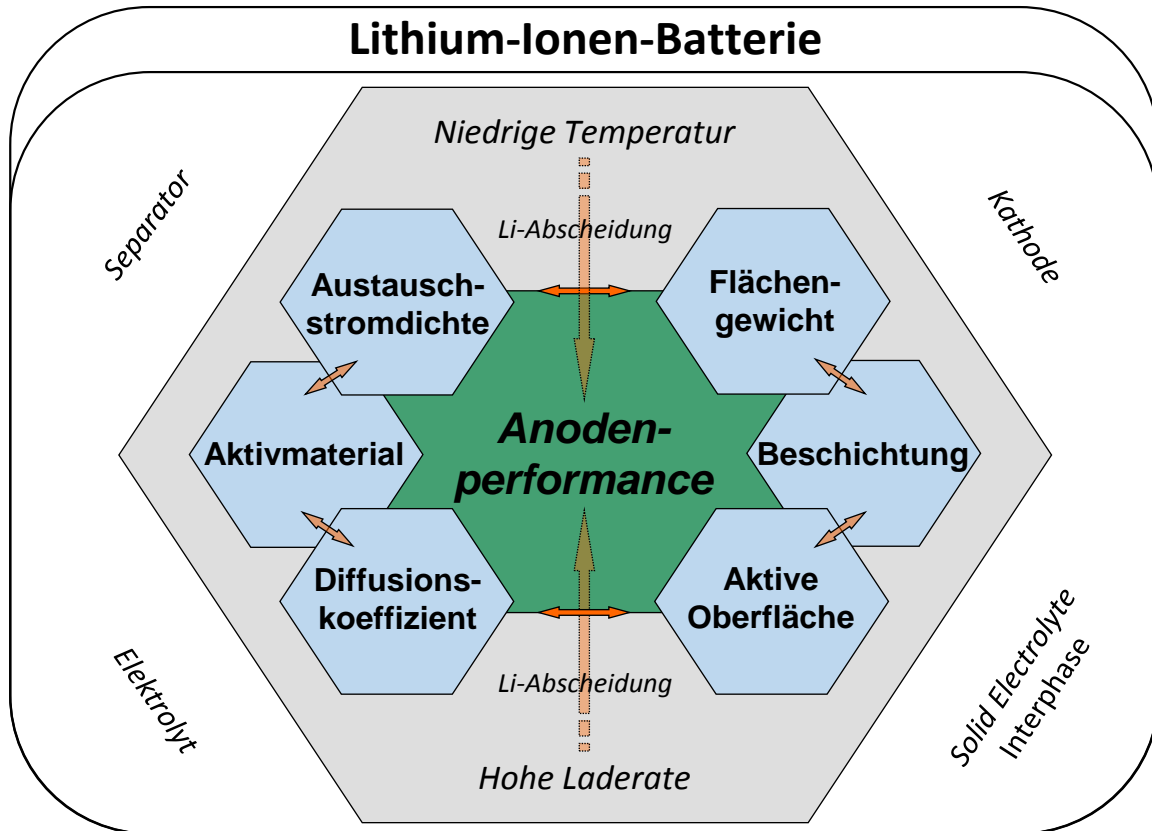


Abbildung 5.1 | Schema der Einflussfaktoren auf die Anodenperformance.

Anhang

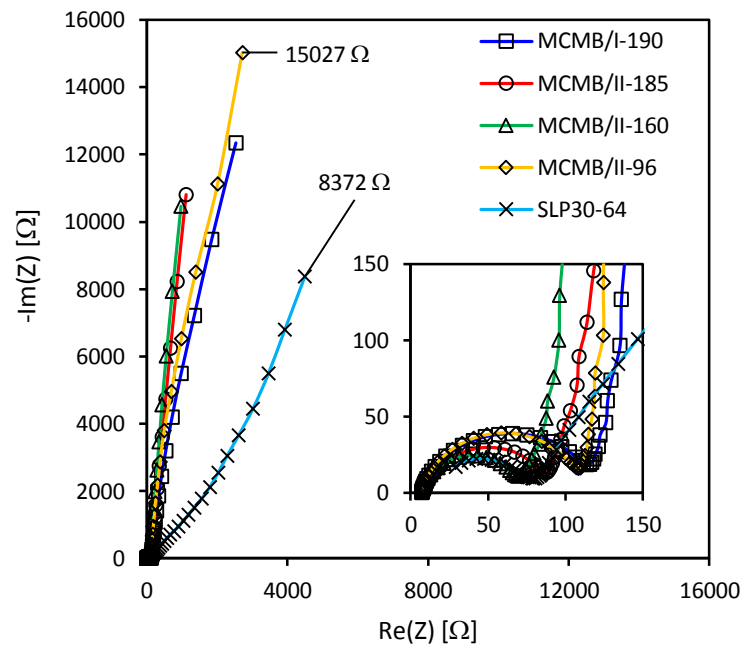


Abbildung A 1 | Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche mittels Impedanz.

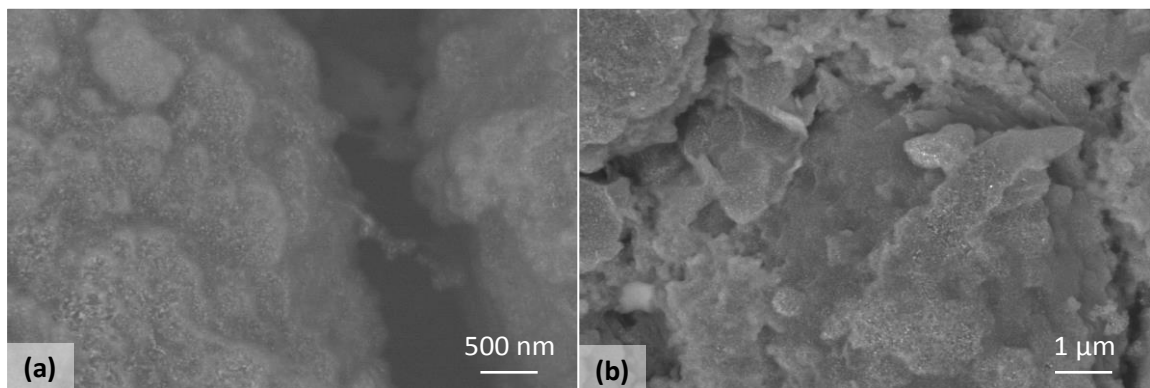


Abbildung A 2 | REM-Aufnahmen der Zinnelektroden nach der Formierung. Beide Aufnahmen mit Rückstreuelektronen-Detektor. Die Zinnbeschichtung ist durch den Materialkontrast gut erkennbar. (a) MCMB/I-190 Elektrode mit 50 nm Zinn. (b) Selbe Elektrode mit 100 nm Zinn.

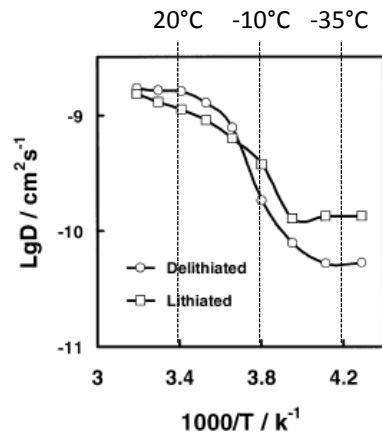


Abbildung A 3 | Arrhenius-Auftragung des Diffusionskoeffizienten nach Zhang et al.⁹⁷ Unterhalb von 0 °C erfolgt eine starke Abnahme des Diffusionskoeffizienten verbunden mit einer Diskrepanz zwischen Interkalation und Deinterkalation.

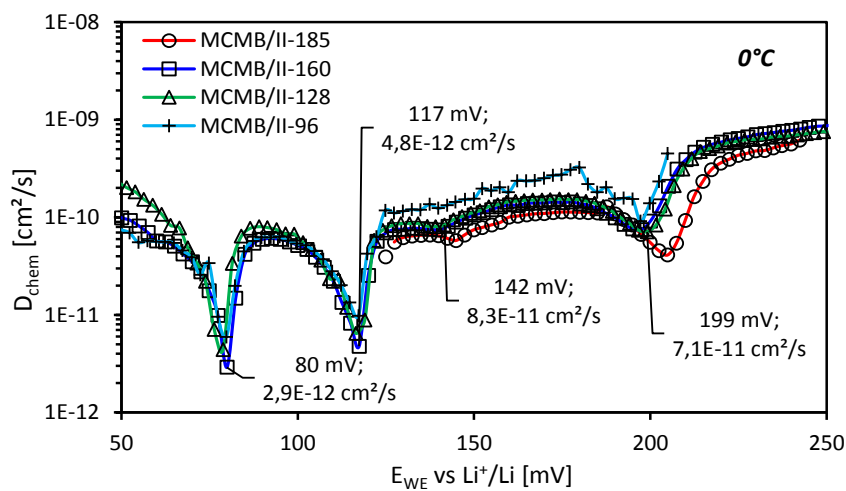


Abbildung A 4 | Diffusionskoeffizienten der MCMB Elektroden verschiedener Elektrodendicken. Alle Werte wurden bei 0 °C und reduktiver Polarisation ermittelt.

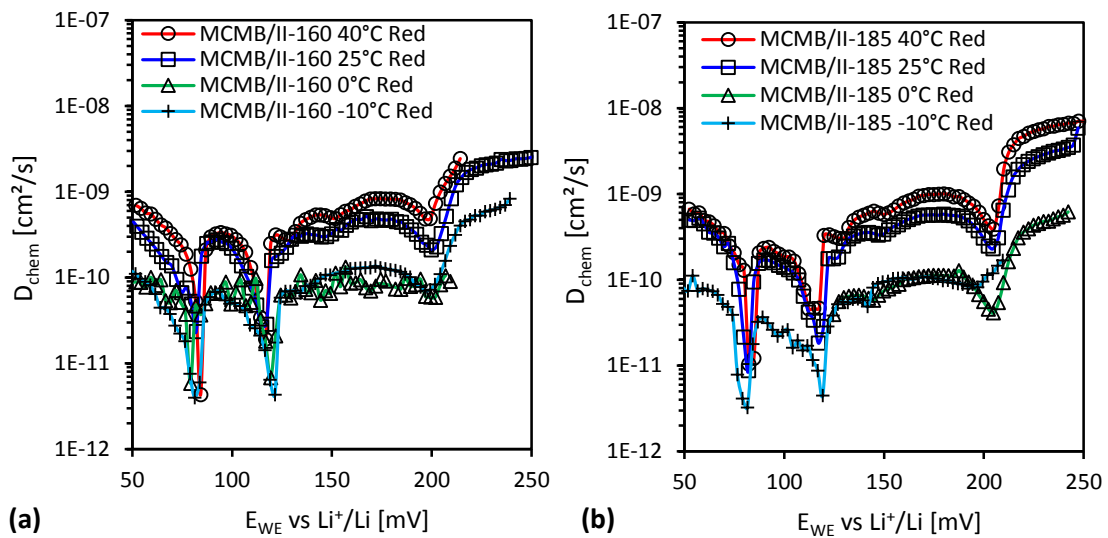


Abbildung A 5 | Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dicker MCMB Elektroden.

Alle Werte wurden bei 25 °C und reduktiver Polarisation ermittelt

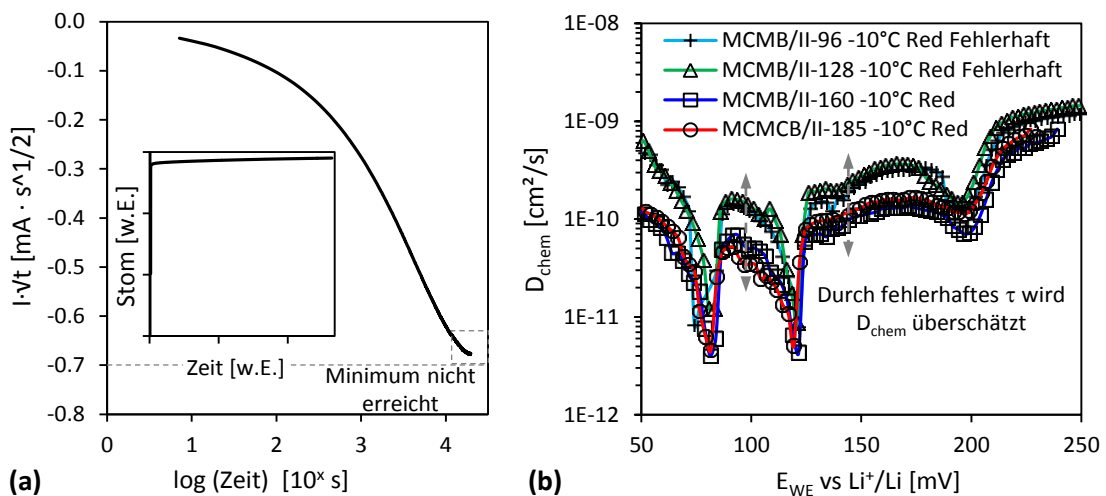


Abbildung A 6 | Fehlerhafte Ermittlung des Diffusionskoeffizienten. (a) Verlauf des Cottrell-Parameters erreicht das Minimum für die Bestimmung der Diffusionszeitkonstante τ nicht. Im Strom-Zeit-Verlauf des gleichen Potentialschrittes (eingeschobenes Diagramm) zeigt keine Auffälligkeit. (b) Die Diffusionskoeffizienten werden dadurch als zu hoch berechnet.

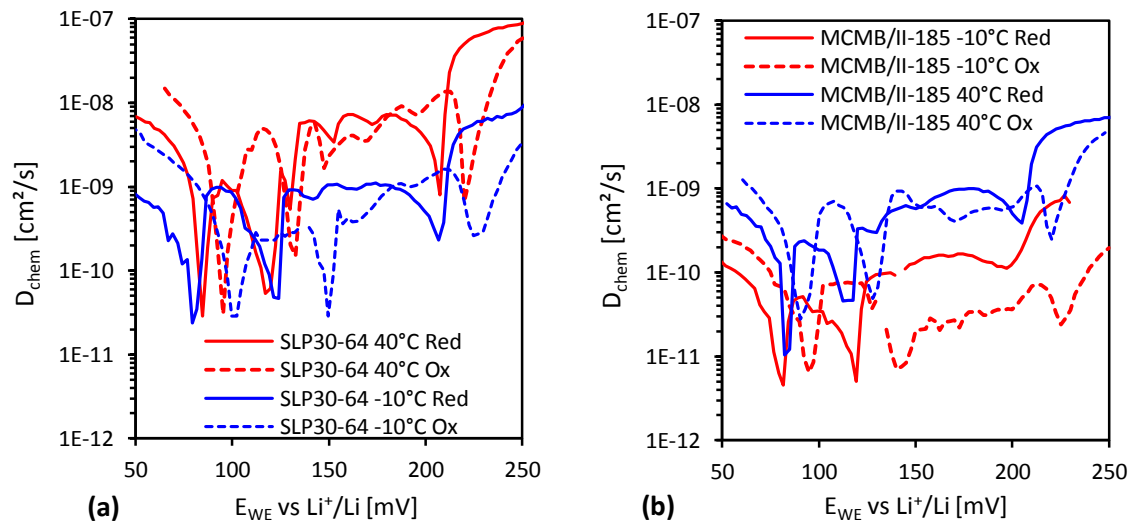


Abbildung A 7 | Potentialhysterese der Interkalation und Deinterkalation für verschiedene Materialien/Elektrodendicken.

Tabelle A 1 | Potentiale und Potentialdifferenzen der Diffusionsminima für Interkalation und Deinterkalation.

Material	T	$\Delta E_{WE} (I/II)$			$\Delta E_{WE} (II/III)$			$\Delta E_{WE} (IV/I')$			$\Delta E_{WE} (SS-I)$		
		$E_{WE}(\text{Red})$	$E_{WE}(\text{Ox})$	ΔE_{WE}	$E_{WE}(\text{Red})$	$E_{WE}(\text{Ox})$	ΔE_{WE}	$E_{WE}(\text{Red})$	$E_{WE}(\text{Ox})$	ΔE_{WE}	$E_{WE}(\text{Red})$	$E_{WE}(\text{Ox})$	ΔE_{WE}
MCMB/II-185	40 °C	82,3	90,4	8,1	112,4	127,9	15,5	202,5	220,3	17,8	150,0	170,3	20,3
	25 °C	82,4	93	10,6	112,5	133	20,5	202,5	222,9	20,4	145,0	170,4	25,4
	0 °C	79,8	-	-	117,3	-	-	197,5	-	-	-	-	-
	-10 °C	81,6	94,9	13,3	119,3	140,1	20,8	197	225,2	28,2	147,9	-	-
MCMB/II-160	40 °C	84,2	92,3	8,1	114,2	127,1	12,9	196,7	219,6	22,9	146,9	172,0	25,1
	25 °C	82	-	-	114,7	-	-	199,7	-	-	144,7	-	-
	0 °C	79,9	93,1	13,2	117,4	138	20,6	197,5	220,4	22,9	140,1	165,4	25,3
	-10 °C	81,3	94,5	13,2	121,5	144,6	23,1	196,6	227,1	30,5	141,6	167,1	25,5
MCMB/II-96	40 °C	79,9	90,2	10,3	112,4	127,7	15,3	199,9	220,2	20,3	147,4	170,1	22,7
	25 °C	82	95,1	13,1	117,1	135,1	18	202,2	225,1	22,9	144,7	172,6	27,9
	0 °C	81,9	95	13,1	121,8	142,5	20,7	204,4	227,3	22,9	141,9	169,9	28,0
	-10 °C	76,6	97,1	20,5	121,6	147,1	25,5	196,8	229,3	32,5	141,8	-	-
SLP30-64	40 °C	84,6	95,2	10,6	117,2	132,7	15,5	207,2	220,1	12,9	149,9	170,1	20,2
	25 °C	79,9	98,3	18,4	120,1	138,2	18,1	205,1	225,7	20,6	147,7	170,6	22,9
	0 °C	81,8	102,3	20,5	121,8	147,4	25,6	206,8	227,3	20,5	141,9	167,3	25,4
	-10 °C	79,2	102,2	23	121,5	149,7	28,2	206,7	227,3	20,6	141,7	-	-
SLP30-100	40 °C	-	92,5	-	-	129,9	-	-	217,4	-	-	164,9	-
	25 °C	80	95,6	15,6	117,5	133,1	15,6	205,1	218	12,9	145,2	160,6	15,4
	0 °C	81,7	99,9	18,2	124,2	144,7	20,5	209,3	224,7	15,4	144,3	162,2	17,9
	-10 °C	82,2	100,4	18,2	122,5	147,7	25,2	207,6	225,3	17,7	142,1	-	-

Literaturverzeichnis

1. Chu, S. & Majumdar, A.: Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **488**, 294–303 (2012).
2. Wagner, B. & Looß, A.: Energieforschung - Neue Wege für die Energiewende. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn, 2013.
3. Dröschel, B.: Stromspeicherung erweitert - Batteriegroßspeicher "LESSY." ARGE SOLAR e.V. - Beratung für Energie und Umwelt, Saarbrücken, 2014.
4. A123 Energy Solutions: Smart Grid Battery Storage. [Online] <http://www.a123energy.com/smart-grid-storage.htm> (28.04.2014).
5. Referat Öffentlichkeitsarbeit des BMU: Erneuerbar mobil - Marktfähige Lösungen für eine klimafreundliche Elektromobilität. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin, 2013.
6. Deffke, U.: Elektromobilität – Das Auto neu denken. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn, 2013.
7. Die Bundesregierung: Regierungsprogramm Elektromobilität. Berlin, 2011.
8. Kraftfahrt-Bundesamt: Fahrzeugzulassungen (FZ) in Deutschland 2013. Flensburg, 2014.
9. Tesla Motors: Tesla Motors - Gigafactory. *Blog* [Online] <http://www.teslamotors.com/blog/gigafactory> (27.04.2014).
10. Scrosati, B. & Garche, J.: Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* **195**, 2419–2430 (2010).
11. Oxis Energy: Lithium Sulfur Battery Technology by Oxis Energy. [Online] <http://www.oxisenergy.com> (28.04.2014).
12. Sion Power: Sion Power - The Rechargeable Battery Company. [Online] <http://www.sionpower.com/product.html> (28.04.2014).
13. Besenhard, J. & Fritz, H.: Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR₄⁺ salts. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **53**, 329–333 (1974).
14. Huggins, R. A.: Advanced Batteries: Materials Science Aspects. Springer Science+Business Media, New York, 2009. ISBN: 9780387764238.
15. McNaught, A. D. & Wilkinson, A.: IUPAC Compendium of Chemical Terminology (The "Gold Book"). 2. Edition. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2014. ISBN: 0-9678550-9-8.
16. Hamann, C. & Vielstich, W.: Elektrochemie. 4. Edition. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. ISBN: 3527310681.
17. Plieth, W.: Electrochemistry for Materials Science. 1. Edition. Elsevier B.V., Amsterdam, 2008. ISBN: 0444527923.

18. Doh, C.-H., Han, B.-C., Jin, B.-S. & Gu, H.-B.: Structures and Formation Energies of Li_xC_6 ($x=1-3$) and its Homologues for Lithium Rechargeable Batteries. *Bull. Korean Chem. Soc.* **32**, 2045–2050 (2011).
19. Wang, Z., Selbach, S. M. & Grande, T.: Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite. *RSC Adv.* **4**, 4069–4079 (2014).
20. Yazami, R. & Reynier, Y.: Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite. *J. Power Sources* **153**, 312–318 (2006).
21. Avdeev, V. & Savchenkova, A.: Intercalation reactions and carbide formation in graphite-lithium system. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 947–949 (1996).
22. Gileadi, E.: Physical Electrochemistry. Fundamentals, Techniques and Applications. 1. Edition. Wiley-VCH, Weinheim, 2012. ISBN: 978-3-527-31970-1.
23. Park, J.-H. & Sudarshan, T. S.: Chemical Vapor Deposition. 2. Edition. ASM International, 2001.
24. Lee, H.-H., Wan, C.-C. & Wang, Y.-Y.: Identity and thermodynamics of lithium intercalated in graphite. *J. Power Sources* **114**, 285–291 (2003).
25. Wertheim, G., Attekum, P. Van & Basu, S.: Electronic structure of lithium graphite. *Solid State Commun.* **33**, 1127–1130 (1980).
26. Holze, R.: Leitfaden der Elektrochemie. B. G. Teubner, Stuttgart; Leipzig, 1998. ISBN: 3519035472.
27. Jow, T. R., Marx, M. B. & Allen, J. L.: Distinguishing Li^+ Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **159**, A604–A612 (2012).
28. Zarrin, H. *et al.*: Effects of Diffusive Charge Transfer and Salt Concentration Gradient in Electrolyte on Li-ion Battery Energy and Power Densities. *Electrochim. Acta* **125**, 117–123 (2014).
29. Xu, K. & von Cresce, A.: Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries. *J. Mater. Chem.* **21**, 9849–9864 (2011).
30. Yamada, Y., Iriyama, Y., Abe, T. & Ogumi, Z.: Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film. *Langmuir* **25**, 12766–12770 (2009).
31. Xu, K., Lam, Y., Zhang, S. S., Jow, T. R. & Curtis, T. B.: Solvation Sheath of Li^+ in Nonaqueous Electrolytes and Its Implication of Graphite/Electrolyte Interface Chemistry. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7411–7421 (2007).
32. Von Cresce, A. & Xu, K.: Preferential Solvation of Li^+ Directs Formation of Interphase on Graphitic Anode. *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, A154–A156 (2011).
33. Colclasure, A. M., Smith, K. a. & Kee, R. J.: Modeling detailed chemistry and transport for solid-electrolyte-interface (SEI) films in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **58**, 33–43 (2011).

34. Mendoza-Hernandez, O. S. *et al.*: State of Charge Dependency of Graphitized-Carbon-Based Reactions in a Lithium-ion Secondary Cell Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **131**, 168–173 (2014).
35. Brett, C. & Brett, A.: *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford Universtiy Press, New York, 1993. ISBN: 0198553889.
36. Wenzel, D. H.: Elektrochemie - Das Verhalten der Spannungsquelle. *TU Clausthal* [Online] http://www.iee.tu-clausthal.de/fileadmin/downloads/Scripte/3_Elektrochemie2_111119.pdf (20.08.2014).
37. Xu, Y. *et al.*: The determination of the kinetic parameters of electrochemical reaction in chemical power sources: A critical review. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6366–6380 (2010).
38. Bruce, P. G. & Saidi, M. Y.: The mechanism of electrointercalation. *J. Electroanal. Chem.* **322**, 93–105 (1992).
39. Xu, K. & von Wald Cresce, A.: Li⁺-solvation/desolvation dictates interphasial processes on graphitic anode in Li ion cells. *J. Mater. Res.* **27**, 2327–2341 (2012).
40. Winter, M. & Besenhard, J.: Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **10**, 725–763 (1998).
41. Besenhard, J. O.: *Handbook of Battery Materials*. 2. Edition. Wiley-VCH, Weinheim, 2011. ISBN: 9783527326952.
42. Takamura, T. & Brodd, R. J. *in*: *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. (eds. Barsukov, I. V., Johnson, C. S., Doninger, J. E. & Barsukov, V. Z.) *Carbonaceous Materials for Batteries*. Springer, Amsterdam, 2006.
43. Nazri, G.-A. & Pistoia, G.: *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer Science+Business Media, New York, 2003. ISBN: 9780387926742.
44. Levi, M. D. & Aurbach, D.: The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media .1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling. *J. Electroanal. Chem.* **421**, 79–88 (1997).
45. Funabiki, A., Inaba, M., Abe, T. & Ogumi, Z.: Stage Transformation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds Caused by Electrochemical Lithium Intercalation. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2443–2448 (1999).
46. Billaud, D., Henry, F. X., Poincare, H. & Nancy, I.: Structural studies of the stage III lithium – graphite intercalation compound. *Solid State Commun.* **124**, 299–304 (2002).
47. Woo, K. & Kamitakahara, W.: Effect of in-plane density on the structural and elastic properties of graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 182–185 (1983).
48. Billaud, D., Henry, F., Lelaurain, M. & Willmann, P.: Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 775–781 (1996).
49. Reynier, Y., Yazami, R. & Fultz, B.: XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite–lithium electrode. *J. Power Sources* **165**, 616–619 (2007).

-
50. Levi, M. & Aurbach, D.: The application of electroanalytical methods to the analysis of phase transitions during intercalation of ions into electrodes. *J. Solid State Electrochem.* **11**, 1031–1042 (2007).
 51. Levi, M. D., Markevich, E., Wang, C. & Aurbach, D.: Chronoamperometric measurements and modeling of nucleation and growth, and moving boundary stages during electrochemical lithiation of graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.* **600**, 13–22 (2007).
 52. Levi, M. D., Markevich, E. & Aurbach, D.: Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. *Electrochim. Acta* **51**, 98–110 (2005).
 53. Levi, M. & Aurbach, D.: Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes. *J. Phys. Chem. B* **101**, 4641–4647 (1997).
 54. Levi, M.: Frumkin intercalation isotherm - a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochim. Acta* **45**, 167–185 (1999).
 55. Levi, M. & Aurbach, D.: in Characterization of Materials. *Potentiostatic Galvanostatic Intermittent Titration Tech.* 2. Edition. 2012.
 56. Wang, Q., Li, H., Huang, X. & Chen, L.: Determination of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads with Potential Relaxation Technique. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A737–A741 (2001).
 57. Dahn, J.: Phase diagram of Li_xC_6 . *Phys. Rev. B* **44**, 9170–9177 (1991).
 58. Yao, T., Ozawa, N., Aikawa, T. & Yoshinaga, S.: Analysis of layered structures of lithium-graphite intercalation compounds by one-dimensional Rietveld method. *Solid State Ionics* **175**, 199–202 (2004).
 59. Qi, Y. & Harris, S. J.: In Situ Observation of Strains during Lithiation of a Graphite Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A741–A747 (2010).
 60. Hahn, M. *et al.*: A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, A151–A154 (2008).
 61. Sethuraman, V. A., Hardwick, L. J., Srinivasan, V. & Kostecki, R.: Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *J. Power Sources* **195**, 3655–3660 (2010).
 62. Sethuraman, V. A., Van Winkle, N., Abraham, D. P., Bower, A. F. & Guduru, P. R.: Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes. *J. Power Sources* **206**, 334–342 (2012).
 63. Takami, N., Satoh, A., Hara, M. & Ohsaki, T.: Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 371–379 (1995).
 64. Dahn, J., Fong, R. & Spoon, M.: Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. *Phys. Rev. B* **42**, 6424–6432 (1990).
-

65. Dell’Era, A. & Pasquali, M.: Comparison between different ways to determine diffusion coefficient by solving Fick’s equation for spherical coordinates. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 849–859 (2008).
66. Levi, M. D., Gamolsky, K., Aurbach, D., Heider, U. & Oesten, R.: Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway. *J. Electroanal. Chem.* **477**, 32–40 (1999).
67. Peled, E.: The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047–2051 (1979).
68. Vetter, J. *et al.*: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **147**, 269–281 (2005).
69. Verma, P., Maire, P. & Novák, P.: A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **55**, 6332–6341 (2010).
70. Buqa, H. *et al.*: SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **153**, 385–390 (2006).
71. Kim, S.-P., Van Duin, A. C. T. & Shenoy, V. B.: Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *J. Power Sources* **196**, 8590–8597 (2011).
72. Zheng, M.-S. *et al.*: Formation and Influence Factors of Solid Electrolyte Interphase Film on the Negative Electrode Surface in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2207–A2210 (2005).
73. Zhang, S., Xu, K. & Jow, T.: EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochim. Acta* **51**, 1636–1640 (2006).
74. Andersson, A. M. & Edström, K.: Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1100–A1109 (2001).
75. Park, G., Nakamura, H., Lee, Y. & Yoshio, M.: The important role of additives for improved lithium ion battery safety. *J. Power Sources* **189**, 602–606 (2009).
76. Ota, H., Sakata, Y., Inoue, A. & Yamaguchi, S.: Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1659–A1669 (2004).
77. Aurbach, D. *et al.*: On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **47**, 1423–1439 (2002).
78. Möller, K.-C. *et al.*: In situ characterization of the SEI formation on graphite in the presence of a vinylene group containing film-forming electrolyte additives. *J. Power Sources* **119-121**, 561–566 (2003).
79. Lee, H. *et al.*: SEI layer-forming additives for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite 5V Li-ion batteries. *Electrochem. Comm.* **9**, 801–806 (2007).
80. Joho, F., Novák, P., Haas, O., Monnier, A. & Fischer, F.: Influence of Graphite Surface Modifications on Lithium Intercalation Properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect.* **310**, 383–388 (1998).

-
81. Eshkenazi, V., Peled, E., Burstein, L. & Golodnitsky, D.: XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials. *Solid State Ionics* **170**, 83–91 (2004).
 82. Bernardo, P., Dentzer, J., Gadiou, R. & Märkle, W.: Influence of graphite surface properties on the first electrochemical lithium intercalation. *Carbon N. Y.* **49**, 4867–4876 (2011).
 83. Fu, L. J. *et al.*: Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sci.* **8**, 113–128 (2006).
 84. Spahr, M. E. *et al.*: Overpotentials and solid electrolyte interphase formation at porous graphite electrodes in mixed ethylene carbonate–propylene carbonate electrolyte systems. *Electrochim. Acta* **55**, 8928–8937 (2010).
 85. Lee, S. & Pyun, S.: The effect of electrolyte temperature on the passivity of solid electrolyte interphase formed on a graphite electrode. *Carbon N. Y.* **40**, 2333–2339 (2002).
 86. Andersson, A. M. & Henningson, A.: Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy. *J. Power Sources* **119-121**, 522–527 (2003).
 87. Dedryvère, R. *et al.*: Characterization of lithium alkyl carbonates by X-ray photoelectron spectroscopy: experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. B* **109**, 15868–15875 (2005).
 88. Smith, A. J., Burns, J. C., Zhao, X., Xiong, D. & Dahn, J. R.: A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A447–A452 (2011).
 89. Bryngelsson, H., Stjerndahl, M., Gustafsson, T. & Edström, K.: How dynamic is the SEI? *J. Power Sources* **174**, 970–975 (2007).
 90. Lee, J. T. *et al.*: Comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full Li-ion battery cells using X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and electron microscopy. *Carbon N. Y.* **52**, 388–397 (2013).
 91. Zheng, T., Gozdz, A. S. & Amatucci, G. G.: Reactivity of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4014–4018 (1999).
 92. Tasaki, K., Goldberg, A., Lian, J. & Walker, M.: Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A1019–A1027 (2009).
 93. Cho, H.-M., Choi, W.-S., Go, J.-Y., Bae, S.-E. & Shin, H.-C.: A study on time-dependent low temperature power performance of a lithium-ion battery. *J. Power Sources* **198**, 273–280 (2012).
 94. Balbuena, P. & Wang, Y.: *Lithium-Ion Batteries: Solid-electrolyte interphase*. Imperial College Press, London, 2004. ISBN: 1860943624.
 95. Callister, W. D.: *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7 .Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006. ISBN: 9780471736967.
 96. Levi, M. D., Wang, C., Aurbach, D. & Chvoj, Z.: Effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.* **562**, 187–203 (2004).
 97. Zhang, S.: Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells. *Electrochim. Acta* **48**, 241–246 (2002).
-

98. Levi, M. D., Wang, C., Gnanaraj, J. S. & Aurbach, D.: Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions. *J. Power Sources* **119-121**, 538–542 (2003).
99. Yu, P., Popov, B., Ritter, J. & White, R.: Determination of the lithium ion diffusion coefficient in graphite. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 8–14 (1999).
100. Liu, P. & Wu, H.: Diffusion of lithium in carbon. *Solid state ionics* **92**, 91–97 (1996).
101. Sleigh, A. & von Sacken, U.: Unusual cycling behaviour of disordered carbons in Li/C cells. *Solid State Ionics* **57**, 99–102 (1992).
102. Persson, K. *et al.*: Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1176–1180 (2010).
103. Funabiki, A., Inaba, M., Abe, T. & Ogumi, Z.: Influence of defects on the phase-boundary movement in a stage transformation of lithium-graphite intercalation compounds. *Carbon N. Y.* **37**, 1591–1598 (1999).
104. Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B. & Sastry, A. M.: A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **195**, 7904–7929 (2010).
105. Levi, M. D., Aurbach, D. & Maier, J.: Electrochemically driven first-order phase transitions caused by elastic responses of ion-insertion electrodes under external kinetic control. *J. Electroanal. Chem.* **624**, 251–261 (2008).
106. Churikov, A. V.: Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates. *Electrochim. Acta* **48**, 3677–3691 (2003).
107. Gireaud, L., Grugeon, S., Laruelle, S., Yrieix, B. & Tarascon, J.-M.: Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach. *Electrochem. commun.* **8**, 1639–1649 (2006).
108. Abraham, D., Heaton, J. & Kang, S. H.: Investigating the low-temperature impedance increase of lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A41–A47 (2008).
109. Nobili, F., Mancini, M., Dsoke, S., Tossici, R. & Marassi, R.: Low-temperature behavior of graphite–tin composite anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **195**, 7090–7097 (2010).
110. Li, J. *et al.*: Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO₄/Li and graphite/Li half cells. *Electrochim. Acta* **59**, 69–74 (2011).
111. Zhang, S., Xu, K. & Jow, T. R.: The low temperature performance of Li-ion batteries. *J. Power Sources* **115**, 137–140 (2003).
112. Tang, M., Albertus, P. & Newman, J.: Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A390 (2009).
113. Doyle, K. P., Lang, C. M., Kim, K. & Kohl, P. A.: Dendrite-Free Electrochemical Deposition of Li–Na Alloys from an Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1353–A1357 (2006).
114. Seong, I. W., Hong, C. H., Kim, B. K. & Yoon, W. Y.: The effects of current density and amount of discharge on dendrite formation in the lithium powder anode electrode. *J. Power Sources* **178**, 769–773 (2008).

-
115. Smart, M. C. & Ratnakumar, B. V.: Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A379–A389 (2011).
116. Park, G., Gunawardhana, N. & Nakamura, H.: The study of electrochemical properties and lithium deposition of graphite at low temperature. *J. Power Sources* **199**, 293–299 (2012).
117. Gunawardhana, N. *et al.*: Suppression of lithium deposition at sub-zero temperatures on graphite by surface modification. *Electrochem. Comm.* **13**, 1116–1118 (2011).
118. Honbo, H., Takei, K., Ishii, Y. & Nishida, T.: Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding. *J. Power Sources* **189**, 337–343 (2009).
119. Park, G., Gunawardhana, N., Nakamura, H., Lee, Y. & Yoshio, M.: Suppression of Li deposition on surface of graphite using carbon coating by thermal vapor deposition process. *J. Power Sources* **196**, 9820–9824 (2011).
120. Crowther, O. & West, A. C.: Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A806–A811 (2008).
121. Brissot, C., Rosso, M., Chazalviel, J. N. & Lascaud, S.: Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells. *J. Power Sources* **81**, 925–929 (1999).
122. Ding, F. *et al.*: Effects of Carbonate Solvents and Lithium Salts on Morphology and Coulombic Efficiency of Lithium Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1894–A1901 (2013).
123. Park, M. S. *et al.*: A highly reversible lithium metal anode. *Sci. Rep.* **4**, 3815–3822 (2014).
124. Suo, L., Hu, Y.-S., Li, H., Armand, M. & Chen, L.: A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat. Commun.* **4**, 1481–1489 (2013).
125. Smart, M., Whitacre, J., Ratnakumar, B. & Amine, K.: Electrochemical performance and kinetics of $\text{Li}_{1+x}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ cathodes and graphite anodes in low-temperature electrolytes. *J. Power Sources* **168**, 501–508 (2007).
126. Smart, M. C., Ratnakumar, B. V. & Surampudi, S.: Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 486–492 (1999).
127. Smart, M. C., Ratnakumar, B. V. & Surampudi, S.: Electrolytes for Li-ion cells in low temperature applications. *Fourteenth Annu. Batter. Conf. Appl. Adv. Proc. Conf. (Cat. No.99TH8371)* 55–60 (1999). ISBN: 0-7803-4967-9.
128. Kehrwald, D., Shearing, P. R., Brandon, N. P., Sinha, P. K. & Harris, S. J.: Local Tortuosity Inhomogeneities in a Lithium Battery Composite Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1393–A1399 (2011).
129. Harris, S. J., Timmons, A., Baker, D. R. & Monroe, C.: Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes. *Chem. Phys. Lett.* **485**, 265–274 (2010).
130. Orsini, F. & Pasquier, A. Du: In situ scanning electron microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries. *J. Power Sources* **76**, 19–29 (1998).
-

131. Stark, J. K., Ding, Y. & Kohl, P. A.: Dendrite-Free Electrodeposition and Reoxidation of Lithium-Sodium Alloy for Metal-Anode Battery. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1100–A1105 (2011).
132. Stark, J. K., Ding, Y. & Kohl, P. A.: Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal: Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium. *J. Electrochem. Soc.* **160**, D337–D342 (2013).
133. Ding, F. *et al.*: Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4450–4456 (2013).
134. Aurbach, D. & Cohen, Y.: The application of atomic force microscopy for the study of li deposition processes. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3525–3532 (1996).
135. Sagane, F., Shimokawa, R., Sano, H., Sakaebe, H. & Iriyama, Y.: In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface. *J. Power Sources* **225**, 245–250 (2013).
136. Harry, K. J., Hallinan, D. T., Parkinson, D. Y., Macdowell, A. A. & Balsara, N. P.: Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes. *Nat. Mater.* **13**, 69–73 (2014).
137. Bhattacharyya, R. *et al.*: In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nat. Mater.* **9**, 504–510 (2010).
138. Nikolowski, K.: In situ Strukturuntersuchungen an Li(Ni,Co)O₂ als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Dissertation Technische Universität Darmstadt, 2007.
139. Thoss, F.: Amorphe, Al-basierte Anodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien. Dissertation Technische Universität Dresden, 2013.
140. Herklotz, M.: Elektrochemische und strukturelle Untersuchungen von Li₃Cr₂(PO₄)₃ als Hochvoltkathodenmaterial in Lithiumionenbatterien. Dissertation Technische Universität Dresden, 2013.
141. Cahn, R. W.: Concise encyclopedia of materials characterization. 2. Edition. Elsevier Science & Technology Books, Oxford (UK), 2005. ISBN: 9780080445472.
142. Parker, M. A. & Vesely, D.: Contrast enhancement and polymer identification in the electron microscope by the formation and staining of unsaturated double bonds. *Microsc. Res. Tech.* **24**, 333–339 (1993).
143. Dees, D. W., Jansen, A. N. & Abraham, D. P.: Theoretical examination of reference electrodes for lithium-ion cells. *J. Power Sources* **174**, 1001–1006 (2007).
144. Klink, S. *et al.*: The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells. *Electrochem. Comm.* **22**, 120–123 (2012).
145. Abraham, D. P., Poppen, S. D., Jansen, A. N., Liu, J. & Dees, D. W.: Application of a lithium–tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells. *Electrochim. Acta* **49**, 4763–4775 (2004).
146. Laine, N., Vastola, F. & Walker Jr, P.: The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction. *J. Phys. Chem.* **67**, 2030–2034 (1963).

-
147. Hoffman, W. P.: The importance of active surface area in the heterogeneous reactions of carbon. *Carbon N. Y.* **29**, 769–776 (1991).
148. Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J. B. & Pis, J. J.: Active surface area of carbon materials determined by different methods. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **144**, 209–216 (2002).
149. Ehrburger, P., Pusset, N. & Dziedzic, P.: Active surface area of microporous carbons. *Carbon N. Y.* **30**, 1105–1109 (1992).
150. Ng, S. H. *et al.*: Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries. *Carbon N. Y.* **47**, 705–712 (2009).
151. Béguin, F. *et al.*: Correlation of the irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons. *Carbon N. Y.* **43**, 2160–2167 (2005).
152. Novák, P. *et al.*: The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation. *J. Power Sources* **174**, 1082–1085 (2007).
153. Béguin, F. *et al.*: A better understanding of the irreversible lithium insertion mechanisms in disordered carbons. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 211–217 (2004).
154. Spahr, M. E. *et al.*: Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion. *J. Power Sources* **153**, 300–311 (2006).
155. Bard, A. J. & Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001. ISBN: 0471043729.
156. Weppner, W. & Huggins, R. A.: Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **8**, 269–311 (1978).
157. Deiss, E.: Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li⁺ insertion electrodes measured with PITT. *Electrochim. Acta* **47**, 4027–4034 (2002).
158. Vorotyntsev, M. a., Levi, M. D. & Aurbach, D.: Spatially limited diffusion coupled with ohmic potential drop and/or slow interfacial exchange: a new method to determine the diffusion time constant and external resistance from potential step (PITT) experiments. *J. Electroanal. Chem.* **572**, 299–307 (2004).
159. Montella, C.: Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT - A simple formulation. *Electrochim. Acta* **51**, 3102–3111 (2006).
160. Montella, C.: Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics. *J. Electroanal. Chem.* **518**, 61–83 (2002).
161. Jansen, A. N., Clevenger, J. A., Baebler, A. M. & Vaughey, J. T.: Variable temperature performance of intermetallic lithium-ion battery anode materials. *J. Alloys Compd.* **509**, 4457–4461 (2011).
162. Wang, C., Appleby, A. & Little, F.: Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A754–A760 (2002).
163. Huang, C. & Sakamoto, J.: The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2893–2896 (2000).
-

164. Levi, M., Levi, E. & Aurbach, D.: The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media .2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion. *J. Electroanal. Chem.* **421**, 89–97 (1997).
165. Buqa, H., Goers, D., Holzapfel, M., Spahr, M. E. & Novak, P.: High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A474–A481 (2005).
166. Bio-logic Science Instruments: Application Note: Ohmic Drop - Effect on measurements. Bio-logic, Claix, 2010.
167. Bio-logic Science Instruments: Application Note: Ohmic Drop - Suitable use of the ZIR techniques? Bio-logic, Claix, 2010.
168. Dokko, K. *et al.*: Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode.: Part II. Disordered carbon. *Electrochim. Acta* **47**, 933–938 (2001).
169. Munichandraiah, N., Scanlon, L. G., Marsh, R. A., Kumar, B. & Sircar, A. K.: Determination of the exchange current density of the Li redox reaction in polymer electrolytes by galvanostatic linear polarization of symmetrical cells. **379**, 495–499 (1994).
170. Bonino, F., Scrosati, B., Selvaggi, A., Evans, J. & Vincent, C. A.: Electrode processes at the lithium-polymer electrolyte interface. *J. Power Sources* **18**, 75–81 (1986).
171. Munichandraiah, N., Scanlon, L. G. & Marsh, R. A.: Surface films of lithium: an overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **72**, 203–210 (1998).
172. Li, Y. & Fitch, B.: Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP. *Electrochem. commun.* **13**, 664–667 (2011).
173. Nam, K.-W., Ma, S.-B., Yoon, W.-S., Yang, X.-Q. & Kim, K.-B.: Novel concept of pseudocapacitor using stabilized lithium metal powder and non-lithiated metal oxide electrodes in organic electrolyte. *Electrochem. commun.* **11**, 1166–1169 (2009).
174. Yakovleva, M., Fitch, K. B., Li, Y. & Gao, Y.: Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP™) – Material and Application Technologies for High Energy Li-ion Batteries. FMC Lithium, 26th IBS&E, 2009.
175. Ruda, J.: Stabilität von Lithiumabscheidungen auf kohlenstoffbasierten Anoden in Lithium-Ionen Batterien. Belegarbeit Technische Universität Dresden, 2014.
176. Nie, M. *et al.*: Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1257–1267 (2013).
177. Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S. & Cui, Y.: Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources* **189**, 1132–1140 (2009).
178. Kato, K.: Osmium tetroxide fixation of rubber latices. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **14**, 219–220 (1966).
179. Scala, C., Cenacchi, G., Apkarian, R. P., Preda, P. & Pasquinelli, G.: Correlative light microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy of osmium-macerated biological tissues. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **39**, 508–510 (1990).

-
180. Voigt, T., Dauber, W., Bensemam-Ryvkin, I. & Härtel, X.: Increasing membrane contrast by means of imidazole-osmium post-fixation as exemplified by skeletal muscle fiber. *Microsc. Res. Tech.* **58**, 121–124 (2002).
181. Di Scipio, F., Raimondo, S., Tos, P. & Geuna, S.: A simple protocol for paraffin-embedded myelin sheath staining with osmium tetroxide for light microscope observation. *Microsc. Res. Tech.* **71**, 497–502 (2008).
182. Sperling, L. H.: in *Interpenetrating Polymer Networks : An Overview*. (eds. Klempner, D., Sperling, K. H. & Utracki, L. A.) *Interpenetr. Polym. Networks* 239. American Chemical Society, 1994.
183. Baltá Calleja, F. J., Giri, L., Michler, G. H. & Naumann, I.: Kinetics of chlorosulfonation and OsO₄ attack in the interlamellar regions of low and high density polyethylene studied by microhardness. *Polymer (Guildf)*. **38**, 5769–5773 (1997).
184. Sue, H. J., Garcia-Meitin, E. I., Burton, B. L. & Garrison, C. C.: A novel staining technique for studying toughening mechanisms in saturated acrylic rubber-modified polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **29**, 1623–1631 (1991).
185. Zier, M. *et al.*: Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO₄. *J. Power Sources* **266**, 198–207 (2014).
186. Mauger, A. & Julien, C.: Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends. *Ionics (Kiel)*. **20**, 751–787 (2014).
187. Nobili, F., Dsoke, S., Mancini, M., Tossici, R. & Marassi, R.: Electrochemical investigation of polarization phenomena and intercalation kinetics of oxidized graphite electrodes coated with evaporated metal layers. *J. Power Sources* **180**, 845–851 (2008).
188. Mancini, M. *et al.*: Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper. *J. Power Sources* **190**, 141–148 (2009).
189. Nobili, F. *et al.*: Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior. *J. Power Sources* **198**, 243–250 (2012).
190. Song, S. & Baek, S.: Electrochemical thin film studies of Sn metals for rechargeable lithium batteries. *ECS Trans.* **11**, 71–78 (2008).
191. Pridatko, K. I.: Electrochemical insertion of lithium in thin tin films. *Russ. J. Electrochem.* **42**, 63–70 (2006).
192. Beaulieu, L. Y., Beattie, S. D., Hatchard, T. D. & Dahn, J. R.: The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied By In Situ AFM. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A419–A424 (2003).
193. Liu, X. H. *et al.*: In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures. *Adv. Energy Mater.* **2**, 722–741 (2012).
194. Xu, K., von Cresce, A. & Lee, U.: Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li⁺ desolvation at electrolyte/graphite interface. *Langmuir* **26**, 11538–11543 (2010).
-

195. Winter, M., Novak, P. & Monnier, A.: Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 428–436 (1998).
196. Besenhard, J. O. & Fritz, H. P.: The Electrochemistry of Black Carbons. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **22**, 950–975 (1983).

Symbole und Abkürzungen

α	Transferkoeffizient
χ	Inneres Potential
η	Überspannung
η_{ac}	Aktivierungsüberspannung
η_c	Konzentrationsüberspannung
$\eta_{crys.}$	Kristallisationsüberspannung
$\eta_{diff.}$	Diffusionsüberspannung
η_{Ω}	Ohm'sche Überspannung
φ	Galvani-Potential
$\tilde{\mu}_i$	Elektrochemisches Potential der Komponente i
μ_{Li}^A	Chemisches Potential des Lithiums in der Anode
μ_{Li}^K	Chemisches Potential des Lithiums in der Kathode
μ_i^0	Chemisches Potential der Komponente i unter Standardbedingungen.
μ_i^α	Chemisches Potential der Phase α
v	Vorschubrate bei der Zyklovoltammetrie
v_{net}	Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion
τ_d	Diffusionszeitkonstante
ψ	Oberflächenpotential
A	Elektrodenoberfläche
a_i	Aktivität der Komponente i
c	Konzentration
$C_{meas.}$	Ermittelte Doppelschichtkapazität der Elektrode
$C_{theor.}$	Theoretische Doppelschichtkapazität
D	Diffusionskoeffizient
d	Partikeldurchmesser
D_0	Temperaturunabhängiger präexponentieller Faktor
d_{90}	Mittlere Partikelgröße von 90 % der Partikel in der Mischung
D_{ap}	Scheinbarer Diffusionskoeffizient
D_{chem}	Chemischer Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenpotential der Einzelelektrode

E_0	Elektromotorische Kraft
E_A	Aktivierungsenergie
E_{CE}	Gegenelektrodenpotential
$E_{eq.}$	Gleichgewichtspotential
$E_{meas.}$	Gemessenes Elektrodenpotential
$E_{vs. Li^+/Li}$	Elektrodenpotential gegen Potential des Lithium-Redoxpaares
E_{WE}	Arbeitselektrodenpotential
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz
G	Freie Energie
ΔG_r	Freie Reaktionsenthalpie
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
$i_{0,i}$	Austauschstromdichte für Interkalation
$i_{0,p}$	Austauschstromdichte für Abscheidung (<i>Plating</i>)
i_{gesamt}	Gesamtstromdichte
i_i	Stromdichte der Lithium-Interkalation
I_p	Extremwert des Stroms (<i>Peakstrom</i>) bei der Zyklovoltammetrie
i_p	Stromdichte der Lithium-Abscheidung (<i>Platingstromdichte</i>)
$I_{spez.}$	Spezifischer Strom (bezogen auf die Masse des Aktivmaterials)
k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	Präexponentieller Faktor
m	Geradenanstieg
p	Druck
ΔQ	Differenz der geflossenen Ladung
R	Allgemeine Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß einer Regression
R_{ct}	Ladungstransferwiderstand
SOC100	Maximale Elektrodenkapazität
T	Absolute Temperatur
t	Zeit
z	Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

AES	Augerelektronenspektroskopie
ASA	Aktive Oberfläche (<i>engl.</i> : Active Surface Area)
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller
CE	Gegenelektrode (<i>engl.</i> : Counter Electrode)
CV	Zyklovoltammetrie (<i>engl.</i> : Cyclic Voltammetry)
DEC	Diethylkarbonat (<i>engl.</i> : Diethyl Carbonate)
EAA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (<i>engl.</i> : Electrochemically Active Area)
EC	Ethylenkarbonat (<i>engl.</i> : Ethylen Carbonate)
GCPL	Galvanostatisches Zyklieren mit vorgegebenen Potential-Limits
GIC	Graphitinterkalationsverbindungen (<i>engl.</i> : Graphite Intercalation Compounds)
IEE	Ionen-Einlagerungselektroden (<i>engl.</i> : Ion Insertion Electrodes)
Li ₂ CO ₃	Lithiumkarbonat
Li ₂ O	Lithiumoxid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiF	Lithiumfluorid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
MCMB	Mesocarbon Microbead
NaOH	Natriumhydroxid-Lauge
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Außenstromloses Potential (<i>engl.</i> : Open Circuit Potential)
OsO ₄	Osmiumtetroxid
PCGA	Potentiodynamic Cycling with Galvanostatic Acceleration
(P)EIS	(Potentialkontrollierte) Elektrochemische Impedanzspektroskopie
PITT	Potentialschritt-Methode (<i>engl.</i> : Potentiostatic Intermittent Titration Technique)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> : Physical Vapour Deposition)
RE	Referenzelektrode (<i>engl.</i> : Reference Electrode)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SOC	Ladezustand (<i>engl.</i> : State of Charge)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
WE	Arbeitselektrode (<i>engl.</i> : Working Electrode)
w.E.	Wahllose Einheit (Achsenbeschriftung)
XPS	Photoelektronenspektroskopie

Veröffentlichungen und Beiträge

M. Klose, K. Pinkert, **M.Zier**, M. Uhlemann, F. Wolke, T. Jaumann, P. Jehnichen, D. Wadewitz, L. Giebeler, J. Eckert. Hollow Carbon Nano-Onions with Hierarchical Porosity Derived from Commercial Metal Organic Framework. *CARBON* (2014). *Accepted*

M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, J. Thomas, D. Goers, T. Scherer, M. Klose, H. Ehrenberg, J. Eckert. Lithium dendrite and SEI investigation using OsO₄. *Journal of Power Sources* **266**, 198-207 (2014).

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.134

K. Pinkert, F. Budig, M. Oschatz, L. Borchardt, M. Klose, **M. Zier**, W. Nickel, L. Giebeler, S. Oswald, S. Kaskel, J. Eckert. Role of Surface Functional Groups in Ordered Mesoporous Carbide-Derived Carbon/Ionic Liquid Electrolyte Double-Layer Capacitor Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2922-2928 (2014).

DOI: 10.1021/am4055029

M. Klose, I. Lindemann, C. Bonatto Minella, K. Pinkert, **M. Zier**, L. Giebeler, P. Nolis, M. Dolores Baró, S. Oswald, O. Gutfleisch, H. Ehrenberg and J. Eckert. Unusual oxidation behavior of light metal hydride by tetrahydrofuran solvent molecules confined in ordered mesoporous carbon. *Journal of Materials Research* **29**, 55-63 (2014).

DOI: 10.1557/jmr.2013.199

M. Zier, F. Scheiba, H. Ehrenberg, J. Eckert. Analysis of the Electrochemical Characteristics of Lithium Deposition and Dissolution on Carbon Based Anodes. Oral presentation at the *64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)* 2013, September 9-13, Queretaro, Mexico.

M. Zier, F. Scheiba, H. Ehrenberg, J. Eckert. In-depth investigations on the interfacial kinetics of graphite anodes at different temperatures. Poster presented at *Spring Meeting of the Materials Research Society (MRS Spring Meeting)* 2013, April 01-05, San Francisco, United States.

Gewinner des Dresdner Barkhausen-Poster-Preises 2013

2013 MRS Spring Meeting "Best Poster" Nominee

2013 MRS On Demand Poster Recording:

(<http://www.prolibraries.com/mrs/?select=session&sessionID=1448>)

Danksagung

Zweifelsohne hätte ich diese Arbeit nicht allein durchführen und anfertigen können. Deshalb möchte ich mich abschließend bei allen Unterstützern bedanken.

An erster Stelle gilt mein Dank **Prof. Helmut Ehrenberg** und **Prof. Jürgen Eckert** für die Bereitstellung des Themas und der Rahmenbedingungen zur Durchführung der Dissertation als auch für die eingehende Begutachtung der schriftlichen Arbeit. Herrn **Dr. Frieder Scheiba** danke ich herzlich für die kontinuierliche fachliche Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen. Die kritischen Diskussionen zu Experimenten und Ergebnissen waren stets eine sehr große Hilfe und ermöglichten die Erarbeitung neuer Denkansätze.

Besonderen Dank möchte ich auch meinem Projektpartner, der **Li-Tec Battery GmbH**, aussprechen, der sich bei der Bearbeitung dieses äußerst interessanten Themas vertrauensvoll auf mich verlassen hat. Insbesondere bedanke ich mich bei **Dr. Jörg Kaiser** und **Dr. Denny Thiemig** für das entgegengebrachte Vertrauen und die problemlose Kommunikation. Für die thematische und fachliche Betreuung gebührt **Dr. Dietrich Goers** mein herzlichster Dank. Die regelmäßigen Diskurse ermöglichten mir interessante Einblicke in die Thematik und gaben mir unbezahlbare Motivation für die Bewerksstellung der Aufgabenstellung. Auch für die Tatsache, dass ich mich vom ersten Moment an in der Abteilung der Forschung und Entwicklung sehr gut einbringen durfte und konnte, danke ich allen Mitarbeitern.

Maßgeblich zur Erreichung des jetzigen Status beigetragen haben die Mitarbeiter der **Batterie Gruppe** des Instituts für Komplexe Materialien am IFW Dresden. Den Kollegen **Dr. Lars Giebeler**, **Ronny Buckan** und **Anne Voidel** einen herzlichen Dank für die Unterstützung bei der praktischen Arbeit und für die Bereitstellung einer funktionierenden Laborumgebung. Frau **Andrea Voß** für die Beratung in schwierigen Versuchsfragen. Herrn **Dr. Steffen Oswald**, Herrn **Dr. Horst Wendrock** und Herrn **Dr. Jürgen Thomas** für die Unterstützung bei XPS, REM und TEM Untersuchungen. Und den zur gleichen Zeit in meiner Abteilung arbeitenden Doktoranden **Dr. Markus Herklotz**, **Dr. Franziska Thoss**, **Markus Klose** und **Katja Pinkert** für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterredungen auf einer Wellenlänge. Allen anderen Mitarbeitern ein großes „Dankeschön“ für die erfolgreiche Zusammenarbeit

Last but not least möchte ich meiner Familie meinen ganz persönlichen Dank aussprechen. Ohne ihren Beitrag hätte ich diesen Weg weder einschlagen noch zu Ende gehen können. Diese Unterstützung ist von unschätzbarem Wert. **Danke!**

Martin Matthias Zier
Siebekingstraße 13
01309 Dresden

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Jürgen Eckert, Prof. Helmut Ehrenberg, Dr. Frieder Scheiba, Dr. Dietrich Goers, Dr. Steffen Oswald.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde an der TU Dresden am Institut für Werkstoffwissenschaft der Fakultät Maschinenwesen angefertigt und durch Prof. Dr.-Ing. Jürgen Eckert wissenschaftlich betreut.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der TU Dresden aus dem Jahre 2001 erkenne ich an.

*„Wenn Du das, worüber Du sprichst, messen und in Zahlen ausdrücken kannst –
dann weißt du etwas darüber.
Kannst Du es weder messen, noch in Zahlen ausdrücken, dann ist Dein Wissen darüber
dürftig und unbefriedigend.“*

WILLIAM THOMSON, 1883