

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Ulrich Schadeck

Entwicklung glasbasierter Separatoren
für Lithium-Ionen-Batterien

Band 15



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Entwicklung glasbasierter Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Ulrich Schadeck, M.Sc.

aus
Nabburg

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachterin:	Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
Tag der mündlichen Prüfung:	05. Dezember 2019

Keylab Glastechnologie
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2019

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 15

Ulrich Schadeck

**Entwicklung glasbasierter Separatoren
für Lithium-Ionen-Batterien**

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2019

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7225-9

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den vielversprechendsten elektrochemischen Energiespeichern. Sie besitzen hohe Energiedichten, einigermaßen hohe Leistungsdichten und sind vor allem langzeitstabil und kommerziell verfügbar. Derzeit wird vor allem an neuen Anoden- und Kathodenmaterialien geforscht. Der Separator, der bei Nichtfestelektrolytbatterien benötigt wird, damit die Anoden- und Kathodenseiten sich nicht berühren, ist kaum Gegenstand der Forschung.

Kommerzielle Separatoren bestehen aus porösen Polymerfolien. Das bedeutet, sie besitzen eine geringe Temperaturstabilität und sie schwinden bei erhöhten Temperaturen. Abhilfe schaffen mit anorganischen Partikeln beschichtete Separatoren, sogenannte Komposit-Separatoren, die vielfach kommerziell eingesetzt werden und die den derzeitigen Stand der Technik darstellen. Erhöht sich aufgrund eines unvorhersehbaren Ereignisses die Zelltemperatur über das zulässige Maß hinaus, so schmilzt die innenliegende Polymervliesmatrix, jedoch bleiben die anorganischen Partikel intakt. Damit wird die Separatorfunktion beibehalten. Nachteilig ist aber auch hier die maximale Einsatztemperatur im Bereich von etwa 200 bis 250 °C.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Es werden glasbasierte Separatoren entwickelt, die in Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden können. Dabei werden einerseits selbsttragende Glas-Komposit-Separatoren untersucht, wobei Glasflakes in ein Glasfaser-Basisvlies integriert werden. Andererseits sind Komposite aus Glasflakes und Batterieelektroden, die über einen Rakel-Prozess mit Hilfe einer wässrigen Alginat-Binder-Glasflakes-Suspension hergestellt werden, Gegenstand näherer Betrachtungen.

Neben der naturgemäß gegebenen Hochtemperaturstabilität wird auch eine elektrochemische Aktivität der glasbasierten Separatoren festgestellt, die die Batterie-Performance erhöhen kann.

Bayreuth im Dezember 2019

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Danksagung

Herr Schadeck, es muss Ihnen klar sein, dass Sie während Ihrer Promotion immer einsamer und frustrierter werden.

Prof. Dr. Monika Willert-Porada[†]

Auf diese Worte blicke ich mit einem Lächeln zurück, denn das sind jene erste Worte, die Frau Prof. Dr. Monika Willert-Porada in meinem Antrittsgespräch an mich richtete. Das sind Worte, die ich im Kern durchaus unterschreiben kann, jedoch gelten sie zumindest für meine Promotion nur bis zu einem gewissen Zeitpunkt. Einige Misserfolge, beeinflusst von allgemeinem Unwissen haben etwa die erste Hälfte meiner Schaffenszeit geprägt. Je tiefer ich jedoch in die verschiedenen thematischen Schwerpunkte meiner Arbeit eindringen konnte, desto mehr änderte sich die Stimmung in Freude, Wissensdurst und dem unbedingten Willen, diesen Lebensabschnitt mit einem Erfolg zu krönen.

Diesen Umschwung in meinem Denken und Handeln hätte ich jedoch ohne einige wichtige Personen, die es hier zu nennen gilt, nicht geschafft.

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos danken, der sich sofort für die Übernahme meiner Betreuung nach dem plötzlichen Tod meiner Doktormutter Frau Prof. Willert-Porada bereitstellte. Ich empfand es als immer sehr zielführend mit ihm zu diskutieren und ich konnte durch seine Anregungen viele Aspekte dieser Arbeit kritisch hinterfragen und mit einem anderen Auge sehen. Die zahlreichen Gespräche, seine schnelle Korrespondenz und die erhaltenen Tipps, die er immer in einer unterhaltsamen Art und Weise weitergab, haben mir sehr geholfen das Puzzle der vielen Aspekte meiner Arbeit gedanklich zusammenzusetzen. Seine Betreuung war definitiv ein Gewinn für meine Arbeit. Vielen Dank!

Natürlich gilt ein großer Dank Frau Prof. Dr. Willert-Porada, die es mir ermöglichte, an ihrem Lehrstuhl mit einer äußerst interessanten Themenstellung promovieren zu können. Es war grundsätzlich sie, die mir oftmals den berühmten Tritt in den Allerwertesten verpasst hat und maßgeblich zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen hat – vor allem im ersten Jahr meiner Promotion. Vieles, was sie vielleicht auch nur in einem Nebensatz erwähnt hatte, wurde irgendwann doch noch sehr wichtig beim Bearbeiten meines Themas und sorgte im Nachhinein oft für den sogenannten „Aha-Effekt“.

Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Roth möchte ich für die hilfreichen Gespräche und Tipps danken, die mir die schlussendliche Fertigstellung der Arbeit erleichtert haben. Zudem danke ich Ihr recht herzlich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes gebührt ein riesiges Dankeschön, da er es war, der mir die Freiheit in der Gestaltung meiner Arbeit gegeben und mich stets in meinem Tun unterstützt hat. Sein großes Interesse an meiner Arbeit und die zahlreichen produktiven Diskussionen haben sehr geholfen und mich in meinem Schaffen bestärkt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer danke ich für die produktiven Diskussionen über die Impedanzspektroskopie und die DRT, was mir bei der Fertigstellung meiner Arbeit sehr geholfen hat.

Vielen Dank an meine Kollegen, allen voran an die Batteriegruppe – besonders Michael Fink, Tobias Michlik, Olga Isakin, Patrick Heimerding, Manuela Schmid, Karina Mees und Peter Pontiller-Schymura. Neben den ergebnisreichen Diskussionen blieb der Spaß im Büro nicht auf der Strecke und es hat stets Freude gemacht mit Euch zusammenzuarbeiten. Danke an Markus Hahn für die Einführung in die DRT-Methode und die Diskussion zahlreicher Messergebnisse. Danke auch an Dominik Hanft fürs Korrekturlesen und die vielen Diskussionen über Batteriethemata bei einem Tässchen Kaffee.

Weiterhin möchte ich mich bei allen aus der Glasgruppe bedanken, vor allem Ali Saberi und Kanat Kyrgyzbaev, die mich in die Thematik der Glastechnik eingeführt haben. Danke an das TAZ-Team für die Herstellung von unzähligen Kilos Glasflakes für meine Versuche. Vielen Dank auch an Andreas Rosin für die vielen Diskussionen und für Dein immer offenes Ohr für Problemstellungen aller Art. Daniel Leykam, vielen Dank für den nicht endenden Kaffeevorrat im Büro und unsere täglichen Gespräche über unsere Kinder und Leidsbekundungen, wer wohl die vergangene Nacht weniger Schlaf hatte. Danke an Sebastian Lehmann und Lukas Zielbauer für die XPS-Messungen. Ingrid Otto, Philipp Ponfick und Peter Kostolansky möchte ich für die technische Unterstützung danken. Danke, Kerstin Söllner für Deine Geduld mit mir und Deine Hilfe bei alltäglichen organisatorischen Dingen. Vielen Dank auch an alle weiteren Kollegen für die tolle und angenehme Zusammenarbeit.

An das Graduiertenkolleg der Technologieallianz Oberfranken und an das Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technik im Förderprogramm „Neue Werkstoffe in Bayern“ geht mein herzlichster Dank für die großzügige Finanzierung meiner Arbeit.

Vielen Dank an meine Eltern, meine Schwester, meinen Schwager und Korrekturleser und meinen Freunden für die Hilfe und die ständige Motivation, die mir beim Durchhalten sehr geholfen hat.

Zu guter Letzt gilt der allergrößte Dank meiner kleinen Familie. Liebe Carina, es ist nicht selbstverständlich, dass man diese grenzenlose Unterstützung und dieses unbändige Verständnis für meine zahlreichen nervlichen Tiefpunkte, vor allem am Ende dieser Arbeit erhält – noch dazu, wenn man mit unseren wundervollen Zwillingen, unserer Marlene und unserem Jonathan, sowieso nicht gerade wenig um die Ohren hat. Ohne Deine Unterstützung hätte ich diese Arbeit wohl nicht zu Ende gebracht. Vielen, vielen Dank!

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Entwicklung eines glasbasierten Separators für Lithium-Ionen-Batterien beschrieben, der im Vergleich zu kommerziellen polymerbasierten Separatoren wesentlich temperaturstabiler ist. Zudem ist dieser Separator aufgrund einer Wechselwirkung mit dem Batterie-Elektrolytleitsalz eine chemisch-aktive Zell-Komponente und trägt hierdurch zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften der Gesamtzelle bei. Der Separator besteht aus Glas, wobei hauptsächlich Mikrometer-Glasflakes eingesetzt werden. Es wurden verschiedene Glas-Morphologien und Glas-Materialzusammensetzungen auf deren elektrochemische Eigenschaften in organischen Batterie-Elektrolyten sowie Batterie-Experimentalzellen in einer Vollzell-Konfiguration untersucht und optimiert. Zur praktischen Verwendbarkeit der Glasflakes als Separatoren wurden diese entweder in ein Glasfaser-Basisvlies integriert, welches als Trägermaterial fungiert, oder direkt auf eine Batterie-Elektrode beschichtet. Somit standen selbsttragende Separatoren und Separatoren/Batterie-Elektroden-Komposite zur Charakterisierung zur Verfügung.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die elektrochemische Charakterisierung der gläsernen Separatoren, wobei unterschiedliche galvanostatische Untersuchungen mit verschiedenen Last-Profilen und deren Einfluss auf die Zell-Alterung, vorwiegend im System Graphit|Lithium-Eisenphosphat, untersucht wurden. Zudem wurde eine Kombination der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und der Analyse der verteilten Relaxationszeitkonstanten (DRT) verwendet, da anhand dieser Methoden spezifische Alterungsprozesse beurteilt werden können und diese zumindest für die Verwendung glasbasierter Separatoren noch weitestgehend unbekannt sind. Die Wechselwirkung von Separatoren-Glas/Batterie-Elektrolytleitsalz bzw. Separatoren-Glas/Elektroden-Aktivmaterialien erfolgte neben der elektrochemischen Beurteilung mittels begleitender analytischer Charakterisierungen. Hierzu wurden definiert gealterte Zell-Komponenten mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) im Rahmen von *Post-mortem*-Analysen untersucht.

Neben der Ermittlung elektrochemischer Charakteristika wurden auch einige wichtige physikalische Eigenschaften der Separatoren wie beispielsweise deren thermische und mechanische Stabilität sowie das Benetzungsverhalten mit Batterie-Elektrolyten untersucht, wobei alle Messungen stets im Vergleich mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren durchgeführt wurden.

Die im Rahmen dieser Arbeit praktisch umgesetzten Separatorenkonzepte zeigen eine Dimensionsstabilität bis Temperaturen von mindestens 600 °C und sind aufgrund des äußerst geringen Anteils organischer Bestandteile wie etwa Binder nicht brennbar. Sie sind zudem durch die Verwendung von Glasflakes mechanisch flexibel und weisen im Falle der selbsttragenden Variante des Glas-Separators ein geringes Flächengewicht von durchschnittlich nur 85 g/m² auf. Durch die Modifikation seiner

Morphologie und Materialzusammensetzung kann das elektrochemische Profil des verwendeten Separatoren-Grundglases auf unterschiedlichste Anwendungsgebiete hin optimiert werden. Für eine optimierte Langzeitstabilität mit einer maximal erreichbaren Coulomb-Effizienz von größer 99,9 % (1C, angestrebte Entladetiefe von 100 %) werden unporöse und unbehandelte Natrium-Borosilikat-Glasflakes als Separatoren verwendet. Mit dieser Konfiguration stellt sich durch eine Wechselwirkung des Glases mit dem Elektrolytleitsalz eine Modifikation der Graphit-Anode/Elektrolyt-Grenzfläche (SEI) ein. Dadurch werden elektrochemische Prozesse wie etwa die Schnellladefähigkeit mit fortschreitendem Zell-Alter verbessert. Es zeigt sich eine Steigerung selbiger um mehr als 25 % der be- bzw. entladbaren Kapazität (10C, angestrebte Entladetiefe von 100 %) im Betrachtungszeitraum von 500 Be- und Entladungen.

Erfordert der Einsatz der Zelle schnelle Lade- bzw. Entladeraten, können die Glasflakes aufgrund deren Zusammensetzung über die Vycor-Route mit einem perkolierenden Poren-Netzwerk versetzt werden. So kann die Schnellladefähigkeit im Vergleich zu unbehandelten Separatoren-Glasflakes mehr als verdoppelt werden. Hierdurch kann eine Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzelle auf bis zu 60 % der Nennkapazität mit 10C beladen werden.

Die erreichten spezifischen Leistungsdaten der erprobten Glas-Separatoren sind auf verschiedenste Elektroden-Aktivmaterial-Paarungen wie beispielsweise Graphit|Lithium-Cobaltoxid oder Graphit|Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid weitestgehend übertragbar. Die Glas-Separatoren sind zudem mit kommerziell erhältlichen polymerbasierten Separatoren hinsichtlich Lade-/Entladeeffizienz vergleichbar und ermöglichen simultan eine optimierte Schnellladefähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Benetzbarkeit mit organischen Batterie-Elektrolyten und deutlich gesteigerter Temperaturstabilität.

Summary

As part of this work, the development of a glass-based separator for lithium-ion batteries is described, which is considerably more temperature-stable than commercial polymer-based separators. In addition, this separator is a chemically active cell component due to an interaction with the electrolyte conducting salt and contributes to the improvement of electrochemical properties of the battery cell. The separator consists of glass, whereby mainly micrometer-sized glass platelets are used. Different glass morphologies and material compositions were investigated and optimized for their electrochemical properties in organic battery electrolytes as well as in battery experimental cells using a full cell configuration. For the practical use of the glass platelets as separators, they were either integrated into a glass fiber nonwoven, which acts as a support material, or coated directly onto a battery electrode. Thus, self-supporting separators and separator/battery electrode-composites were available for characterization.

A major aspect of this work was the electrochemical characterization of the glass separators, whereby different galvanostatic analyses with diverse charge/discharge profiles as well as their influence on cell aging, predominantly in the graphite|lithium iron phosphate cell configuration, were investigated. In addition, a combination of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the analysis of the distribution of relaxation time constants (DRT) was used, since these methods can be used to assess some specific ageing processes and these are still mostly unknown, at least for the use of glass-based separators. The interaction of separator glass/battery electrolyte conducting salt or separator glass/electrode active materials was evaluated by means of accompanying analytical characterizations in addition to the electrochemical evaluation. Defined aged cell components were investigated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in *post-mortem*-analyses.

In addition to the determination of electrochemical properties, some important physical properties of the separators such as their thermal and mechanical stability as well as the wetting behaviour with battery electrolytes were investigated. These measurements were always performed in comparison to commercially available polymer-based separators.

The practically applicable separator concepts implemented in this work are showing a dimensional stability up to temperatures of at least 600 °C and are non-combustible due to the extremely low proportion of organic components such as binder materials. They are also mechanically flexible due to the use of glass platelets and show a low average weight of just 85 g/m² in case of the self-supporting glass-separator design. By modifying its morphology and material composition, the electrochemical profile of used basic separator glass can be optimized for a wide range of applications. For an optimized

long-term battery cycling stability with a maximum Coulomb efficiency of greater than 99.9 % (1C, target depth of discharge 100 %), unporous and untreated sodium borosilicate glass platelets are used as separators. With this configuration, a modification of the graphite anode/electrolyte interphase (SEI) occurs due to an interaction of the glass with the electrolyte conducting salt. This improves electrochemical processes such as the fast charging capability with progressing cell ageing and shows an increase of more than 25 % of the chargeable or dischargeable capacity (10C, target depth of discharge 100 %) in the observation period of 500 charges and discharges.

If fast charge/discharge rates are required, the glass platelets can be prepared with a percolating network of pores via the Vycor route. This doubles the rate capability compared to untreated separator glass platelets, after which a graphite|lithium iron phosphate experimental cell can be charged at up to 60 % of the nominal capacity at 10C.

The achieved specific performance data of the tested glass separators can be transferred to a wide range of electrode/active material combinations such as graphite|Lithium cobalt oxide or graphite|Lithium nickel manganese cobalt oxide. The glass separators are comparable with commercially available, polymer-based separators in terms of charge/discharge efficiency. They also enable a significantly increased rate capability with a simultaneous optimized wettability with organic battery electrolytes, as well as a significantly increased temperature stability.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung	iii
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	vii
1. Einleitung	1
2. Grundlegende Zusammenhänge	3
2.1 Lithium-Ionen-Batterien	3
2.1.1 Prinzipieller Aufbau und Funktionsprinzip	3
2.1.2 Elektroden-Aktivmaterialien	4
2.1.3 Elektrolyt	7
2.1.4 Separator	9
2.1.5 Kinetische Prozesse und Degradationsmechanismen	10
2.2 Glastechnologie	14
2.2.1 Netzwerkbildner und Netzwerkwandler	14
2.2.2 Poröse Gläser	15
2.2.3 Herstellung flächiger Mikrometer-Glaspartikel	16
2.2.4 Einsatz von Gläsern in Batterien	17
2.2.5 Korrosion von Glas	18
2.3 Elektrochemische Grundlagen	19
2.3.1 Kenngrößen	20
2.3.2 Konstantstromverfahren	21
2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	22
2.3.4 Methode der verteilten Relaxationszeiten	24
3. Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien - Stand der Technik	27
4. Konzeption und Ziele der Arbeit	33
5. Experimentelle Durchführung	35
5.1 Herstellung von Glasflakes unterschiedlicher Dicken und Morphologien	35
5.1.1 Rotationszerstäubung von Glasschmelzen	36
5.1.2 Vycor-Prozess	37

5.2	Herstellung glasbasierter Separatoren	39
5.2.1	Ausgangsmaterialien.	40
5.2.2	Selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren.	42
5.2.3	Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite	42
5.3	Analyse der morphologischen und physikalischen Eigenschaften	43
5.3.1	Zusammenfassung der eingesetzten Methoden.	44
5.3.2	Spezielle Analytik zur Charakterisierung von Separatoren	45
5.4	Elektrochemische Charakterisierung	47
5.4.1	Messroutine.	47
5.4.2	Elektroden-Referenzmaterialien	48
5.4.3	Separatoren- / Elektrodenpräparation und Zell-Systeme	50
5.4.4	Modellierung und Elektroanalytik.	53
5.4.5	Zyklischerprotokolle zur galvanostatischen Analyse.	54
6.	Poröse und unporöse Glasflakes als Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien	57
6.1	Mikrostrukturanalyse von Glasflakes unterschiedlicher Morphologie	58
6.2	Elektrochemisches Verhalten in Graphit Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen	62
6.3	Einfluss der Glasflake-Morphologie auf elektrochemische Eigenschaften	67
6.4	Bewertung des Einflusses der Glasflake-Morphologie auf Eigenschaften als Separatoren in Lithium-Ionen-Batterien	69
7.	Einfluss der Materialzusammensetzung von Glas-Separatoren auf das elektrochemische Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien	73
7.1	Galvanostatische Analyse verschiedener Glas-Separatoren in Graphit Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen	73
7.2	<i>Post-mortem</i> -Analyse gealterter Batterie-Elektroden und Separatoren	76
7.3	Glas-Separatoren-induzierte und altersabhängige Entwicklung von Zell-Innen- und Phasenübergangswiderständen	82
7.4	Bewertung des Einflusses der Glasflake-Materialzusammensetzung auf Eigenschaften als Separatoren in Lithium-Ionen-Batterien	88
8.	Glasbasierte Separatorensysteme	91
8.1	Selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren	92
8.2	Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite.	97
8.3	Physikalische Eigenschaften	100
8.4	Elektrochemisches Verhalten in Graphit Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen	108
8.5	Zell-Eigenschaften mit alternativen Elektrodenmaterial-Paarungen	119
8.6	Eigenschaftsbewertung im Vergleich zu polymerbasierten Separatoren.	121
9.	Fazit und Ausblick	125

Abkürzungsverzeichnis	129
Symbolverzeichnis	133
A. Geräteliste	135
B. EDV-Liste	137
C. Ergänzende Angaben und Untersuchungen	139
D. Ergänzende Berechnungen	155
Literaturverzeichnis	157
Liste eigener Veröffentlichungen	177

1. Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien sind heutzutage die wichtigsten Speichersysteme für elektrische Energie. Sie finden ihre Anwendung in nahezu allen mobilen elektrischen Geräten für den Consumer-Bereich wie beispielsweise Mobiltelefone, Tablets oder Notebooks, oder dienen als Energiespeicher für Power-Tools. Zudem sind Lithium-Ionen-Batterien im Moment der Energiespeicher der Wahl für voll-elektrische oder Hybrid-Fahrzeuge [1–5]. Um spezifische Wünsche der Verbraucher, wie beispielsweise eine längere Standby-Zeit für mobile Endgeräte oder eine größere Reichweite für Elektrofahrzeuge zu ermöglichen, gibt es heutzutage grundsätzlich zwei Forschungsansätze, die von den Batteriezellen-Herstellern verfolgt werden. Einerseits können neuartige Elektroden-Aktivmaterialien eingesetzt werden, die eine deutlich höhere volumetrische und gravimetrische Energiedichte versprechen [6–10]. Viele dieser Materialien oder Materialkombinationen sog. Next-Generation-Batterien wie beispielsweise Metall-Luft-Zellen sind jedoch heutzutage für einen Masseneinsatz meist noch zu wenig ausgereift bzw. weit von der Kommerzialisierung entfernt [11–15]. Eine weitere momentan von industrieller Seite mangels Alternativen bevorzugte Möglichkeit, die Energiedichten der Zellen zu erhöhen ist es, den Anteil elektrochemisch-aktiver Batterie-Komponenten wie Elektroden-Aktivmaterialien zu maximieren und gleichzeitig den Anteil passiver Zell-Komponenten, wie etwa Stromableiter oder Separatoren zu reduzieren, was angesichts der Zell-Sicherheit vor allem bei letzteren nicht unbedenklich ist [16].

Batterie-Separatoren sind für die physische Trennung der Batterie-Elektroden zuständig, verhindern deren Kurzschluss und sind somit äußerst wichtig für den sicheren Betrieb von Lithium-Ionen-Batterien. Neben der Sicherheitsfunktion sollte ein Separator möglichst dünn und leicht sein, um entsprechend hohe gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichten der Gesamtzelle zu ermöglichen. Weiterhin muss er eine gewisse Porosität aufweisen um die elektrochemischen Prozesse zwischen den Elektroden-Aktivmaterialien möglichst ungehindert ablaufen lassen zu können. Zudem sollte der Separator eine gewisse dimensionale Stabilität oberhalb der für Lithium-Ionen-Batterien üblichen Anwendungstemperatur zeigen und über die gesamte Lebensdauer der Zelle chemisch stabil sein. Für die Zell-Assemblierung sind überdies bestimmte mechanische Eigenschaften wie beispielsweise die Zug- oder Durchstoßfestigkeit sowie eine gute Benetzungsfähigkeit mit organischen Batterie-Elektrolyten notwendig [4,5,17–20].

Üblicherweise bestehen Batterie-Separatoren heutzutage aus Polymeren, Polymer-Verbunden oder Polymervliesen mit einer Beschichtung aus anorganischen Mikrometer-Partikeln. Diese Separatoren können dünn, leicht und kostengünstig hergestellt werden und zeigen für die meisten Batterieanwendungen ausreichend gute elektrochemische Eigenschaften [3]. Die meistverwendeten Polymere

wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat sind jedoch nur begrenzt stabil gegenüber erhöhten Temperaturen und können vor allem im Störfall vor einem Kurzschluss und im schlimmsten Fall vor einem thermischen Durchgehen der Batterie (engl.: *thermal runaway*) nicht ausreichend schützen [21,22]. Zudem handelt es sich bei den bisher eingesetzten Batterie-Separatoren um chemisch-passive Batterie-Komponenten, welche keinerlei elektrochemischen Beitrag zu den ablaufenden Zell-Reaktionen liefern können [4].

Separatoren aus alternativen Polymeren wie beispielsweise Polyacrylnitril oder Melamin, meist in Form von faserversponnenen Membranen, zeigen ein verbessertes Verhalten hinsichtlich der Temperaturstabilität. Jedoch sind auch diese Separatoren auf die jeweiligen Schmelzpunkte der eingesetzten Polymere limitiert [22–28]. Zudem können die Fasern agglomerieren. Dies führt zu vergrößerten Faserzwischenräumen (engl.: *pinholes*). Dadurch erhöht sich einerseits die Gefahr von Kurzschlüssen durch Lithium-Dendritenbildung und andererseits führt dies zu einer Abschattung der Stromverteilung und einer damit verbundenen Lithium-Metallabscheidung (engl.: *Lithium plating*) unterhalb der verschatteten Regionen [29].

Polymerbasierte Separatoren mit einer chemisch-aktiven Phase werden bisher nur selten beschrieben. Die wenigen veröffentlichten Arbeiten widmen sich meist der Verbesserung oder Stabilisierung der Elektrochemie innerhalb der Batteriezelle indem gewisse Alterungsmechanismen durch eine Funktionalisierung des Separators gehemmt werden. Die elektrochemische Funktionsweise dieser Separatoren steht hierbei im Vordergrund. Eine gleichzeitige Optimierung der Temperaturstabilität wird nicht beschrieben [30,31].

Neben Polymeren finden andere Materialklassen wie etwa Keramik oder Glas kaum eine Anwendung in Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien, außer etwa als inerte Beschichtung für Polymerseparatoren zur Steigerung der Temperaturstabilität. Ferner sind sie ein zentraler Forschungsgegenstand für sog. All-Solid-State-Batterien [32]. Dabei kann Glas aufgrund seiner speziellen Chemie durchaus eine interessante Alternative darstellen, wenn neben der gewünschten Temperaturstabilität die diskutierte chemische Aktivität vorhanden sein soll. Glas ist in verschiedensten Zusammensetzungen herstellbar und ist in bestimmten Zuständen entmischbar. Im Glasnetzwerk vorhandene Ionen können aus dem Gitter entweder gelöst oder substituiert werden, was bisher insbesondere zur Erzeugung mechanisch stabilerer Gläser genutzt wird [33–35]. Im Anwendungsgebiet als Batterie-Zellkomponente könnten Ionen aus dem Glas auch elektrochemische Prozesse in einer Batterie unterstützen und spezifische Alterungsmechanismen in selbigen entweder verlangsamen oder kompensieren [36].

In der vorliegenden Arbeit werden hochtemperaturstabile, chemisch-aktive Glas-Separatoren entwickelt und in Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Die detaillierte Zielsetzung der Arbeit ist in Kapitel 4 zusammengefasst.

2. Grundlegende Zusammenhänge

Die vorliegende Arbeit setzt sich grundsätzlich aus den Themenbereichen der Lithium-Ionen-Batterie und der Glastechnologie zusammen. Schwerpunkte sind die Materialentwicklung der gläsernen Separatoren sowie deren Charakterisierung. Diese erfolgt hauptsächlich mittels elektrochemischer Methoden, wird jedoch stets von standardisierter Analytik begleitet. Nachfolgend werden die wichtigsten theoretischen Zusammenhänge zu verwendeten Materialien und angewandten Messmethoden abgehandelt.

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

2.1.1 Prinzipieller Aufbau und Funktionsprinzip

Batterien sind elektrochemische Vorrichtungen, die chemisch gebundene Energie ohne Zwischenschritte in elektrische Energie durch elektrochemische Oxidations- und Reduktionsreaktionen an den Elektroden umwandeln können. Grundsätzlich besteht eine Batterie aus zwei Elektroden, einem Separator und einem ionenleitfähigen aber elektronisch isolierenden Elektrolyten, wobei die Elektroden über einen Verbraucher mit einem äußeren Stromkreis elektrisch miteinander verbunden sind [4,5,37].

Der prinzipielle Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

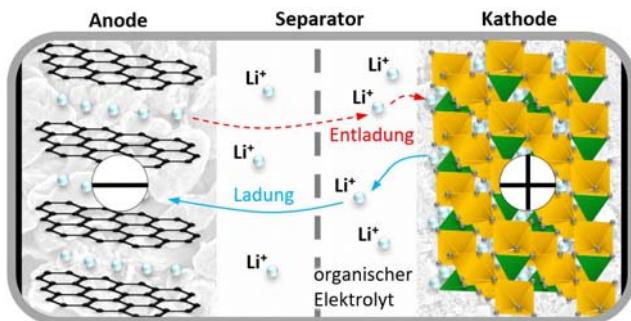
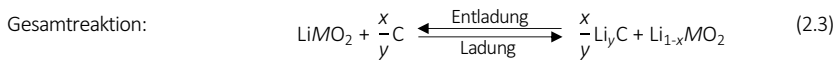
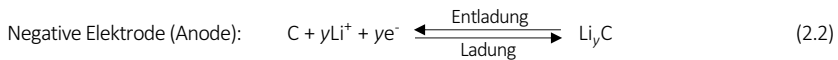
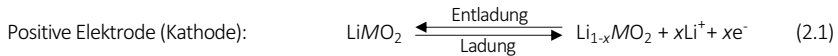


Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie am Beispiel einer Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Zelle mit schematischer Darstellung der Lithierungs- und Delithierungsprozesse während des Be- und Entladevorganges; nach [38,39].

Das Funktionsprinzip sekundärer, also wiederaufladbarer Lithium-Ionen-Batterien beruht auf Elektroden-Aktivmaterialien, die eine Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen ermöglichen. Wird die Batterie be- und entladen, findet ein Lithium-Ionen-Austausch zwischen positiver und negativer Elektrode statt. Die grundsätzlich ablaufenden Reaktionen werden wie folgt allgemein beschrieben, sofern die für Lithium-Ionen-Batterien üblichen Elektroden-Aktivmaterialien aus der Gruppe der graphitischen Kohlenstoffe (negative Elektrode) und Lithium-Übergangsmetalloxide (positive Elektrode) verwendet werden [4]:



Der Molekülbestandteil M steht übergeordnet für ein mehrwertiges Übergangsmetall-Kation wie beispielsweise ein zweifach positiv geladenes Cobalt-Ion (Co^{2+}). Die Faktoren x bzw. y sind materialspezifische Kennwerte und kennzeichnen die molaren Anteile der Spezies im jeweiligen Elektroden-Aktivmaterial sowie die entsprechende Anzahl positiver und negativer Ladungsträger zum Ladungsausgleich.

An der negativen Elektrode (Anode) findet demnach die Oxidationsreaktion während der Entladung statt (Reaktion 2.1). Dabei werden Lithium-Ionen und Elektronen frei. Im Rahmen der Reduktionsreaktion (Reaktion 2.2) diffundieren erstere über den Elektrolyten durch den Separator zur positiven Elektrode (Kathode). Die Elektronen fließen derweil über den äußeren Stromkreis zur Kathode, werden dort aufgenommen und sorgen für den Ladungsausgleich [4].

In Sekundärzellen sind die beschriebenen Reaktionen weitgehend reversibel. In Primärzellen hingegen passivieren die eingesetzten Materialien während der Entladung meist irreversibel und können nicht durch einen Energieeintrag in ihren Ausgangszustand überführt werden [5].

2.1.2 Elektroden-Aktivmaterialien

Der Begriff der Lithium-Ionen-Batterie wurde 1991 mit der Kommerzialisierung der ersten sekundären Lithium-Ladungsträger-basierten Batterie geprägt [40]. Diese Zellen erhielten für beide Elektroden Aktivmaterialien, die eine reversible Ein- bzw. Auslagerung von Lithium-Ionen ermöglichen. Als negative Elektrode wurde graphitischer Kohlenstoff und als positive Elektrode Lithium-Cobaltoxid verwendet [4]. Diese Kombination ist heute noch weit verbreitet, wobei inzwischen eine Vielzahl alternativer Elektroden-Aktivmaterialien für verschiedenste Anwendungen mit spezifischen Anforderungen entwickelt und eingesetzt werden. Eine Auswahl von Elektroden-Aktivmaterialien wird im Folgenden vorgestellt, wobei die für diese Arbeit relevantesten Materialien, nämlich graphitischer Kohlenstoff und Lithium-Eisenphosphat, jeweils detaillierter beschrieben werden.

Anoden-Aktivmaterialien

Bei Anoden-Aktivmaterialien unterscheidet man grundsätzlich zwischen Interkalations-, Konversions- und legierungsbildenden Materialien [41].

Zu letzterer Gruppe zählen beispielsweise Silizium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Antimon (Sb) oder Zink (Zn). Bevorzugt im Vergleich zu alternativen Materialgruppen hohen spezifischen theoretischen Energiedichten von 994 mAh/g (Sn), über 1600 mAh/g (Ge) bis hin zu 4200 mAh/g (Si), weisen sie meist eine vergleichsweise große Volumenänderung von bis zu 280 % (Si) bei deren Lithiierung auf, was wiederum die Langzeitstabilität negativ beeinflusst [42–44]. Neueste Entwicklungen zielen daher auf die Minimierung der Material-Korngrößen (engl.: *down sizing*) bis in den Nanometer-Bereich ab, wobei hier bereits im Vergleich zu kommerziell verwendeten Materialien gute und stabile elektrochemische Eigenschaften demonstriert werden [41,45,46].

Konversionsmaterialien sind Oxide, Phosphide, Sulfide oder Nitride von Übergangsmetallen wie beispielsweise Eisen (Fe), Cobalt (Co), Kupfer (Cu), Mangan (Mn) oder Nickel (Ni). Die spezifischen theoretischen Energiedichten bewegen sich im Bereich von etwa 500 – 1000 mAh/g. Diese Materialien zeigen jedoch bisher eine zu geringe Zyklusstabilität und/oder eine Hysterese des Zell-Potentials und sind somit für die Massenanwendung in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien noch nicht geeignet [41].

Die Grundlage für die Energiespeicherung in Interkalationsmaterialien ist die Einlagerung der Lithium-Ionen in das Wirtsgitter der jeweiligen Materialien. Im Vergleich zu legierungsbildenden Materialien ist die spezifische Kapazität zwar geringer, jedoch ebenso die Volumenänderungsarbeit bei Lithiierung bzw. Delithiierung, was zu einer erheblich verbesserten Langzeitstabilität führt [5,47]. Die Speicherkapazität hängt hierbei stark von Morphologie, Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit der Materialien ab [48]. Zu den Interkalationsmaterialien zählen Kohlenstoff- und Titanoxid-Werkstoffe, wobei Lithium-Titanat (LTO) eine geringere theoretische spezifische Energiedichte (175 mAh/g) hat als Graphit (372 mAh/g). LTO weist jedoch aufgrund seines im Vergleich zu Graphit (Standardpotential 0,2 V vs. Li/Li⁺) höheren Standardpotentials von 1,55 V vs. Li/Li⁺ eine bessere Zyklusstabilität auf, da die Bildung einer passivierenden Deckschicht (engl.: *solid electrolyte Interphase* – SEI) aus Elektrolytzeretzungsprodukten in Folge einer Korrosionsreaktion des Elektrolyten mit dem Anoden-Aktivmaterial unterdrückt wird [4,37,49].

Graphit ermöglicht im Vergleich zu LTO höhere Zell-Spannungen und ist das im Moment am meisten verwendete Anoden-Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten [50,51]. In Abbildung 2.2 ist die Lithiierung einer Graphit-Anode dargestellt. Sie fungierte im Rahmen dieser Arbeit als Standard-Anode für alle elektrochemischen Untersuchungen von glas- sowie polymerbasierten Separatoren. Der Interkalationsprozess von Lithium in Graphit erfolgt bei einem Potential von kleiner 0,25 V vs. Li/Li⁺. Dabei lagert sich nach und nach das Lithium in die Zwischengitterebenen der einzelnen Graphenlagen ein. Jede dieser Lagen, gebunden durch Van-der-Waals-Kräfte, interkaliert bei einem anderen Potential und wird entsprechend bevorzugt mit Lithium-Ionen befüllt. Somit ist bei der Darstellung einer typischen Lithiierung von Graphit in Abbildung 2.2 ein stufenförmiger Potentialverlauf (engl.: *staging*) zu erkennen. Die maximal mögliche Besetzung aller Zwischengitterebenen ergibt die stöchiometrische Zusammensetzung von LiC₆ [4,5].

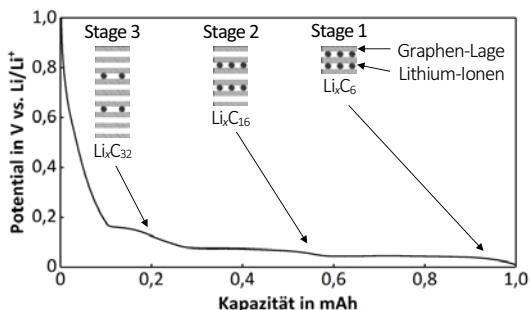


Abbildung 2.2: Lithierung (C/20, DoD annähernd 100 %) einer Experimentalzelle mit kommerzieller Anode aus graphitischen Kohlenstoff, mit einer Lithium-Metall-Folie als Gegenelektrode und einem Whatman® GF/C-Glasfaservlies-Separator – mit schematischer Darstellung und Kennzeichnung potentialabhängiger übergeordneter Interkalationsstufen (*Staging*); nach [52].

Kathoden-Aktivmaterialien

Kathoden-Aktivmaterialien sind meist Verbindungen aus den Gruppen der Lithium-Übergangsmetall-oxide oder -phosphate und unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer Kristallstruktur, die entweder einer geordneten Schicht-, einer Spinell- oder einer Olivin-Struktur entspricht [53,54]. Lithium-Cobaltoxid (LCO) interkaliert Lithium-Ionen in dessen Schichten und ist nach wie vor das wohl am meisten verbreitete Kathoden-Aktivmaterial, da es einfach zu synthetisieren ist und zudem für die allermeisten Batterieanwendungen ausreichende elektrochemische Eigenschaften zeigt. Cobalt ist jedoch selten und teuer und zählt mittlerweile zu den sog. kritischen Rohmaterialien (engl.: *critical raw materials*) [55].

Als alternative Kathodenmaterialien aus dieser Gruppe der Lithium-Übergangsmetalloxide sind beispielsweise Lithium-Manganoxid-Spinelle (LMO) oder schichtstrukturelle Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Mischoxide (NMC) in verschiedenen Konfigurationen zu nennen. Weitere gängige Materialien sind Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA) oder Lithium-Eisenphosphat (LFP). Die spezifischen theoretischen Kapazitäten dieser Materialien bewegen sich im Bereich zwischen 130 mAh/g und 275 mAh/g [4,48].

LFP ist ein Kathodenmaterial mit Olivin-Struktur, d.h. es bildet eine dreidimensionale Struktur aus, wobei die kleinsten Bauteile PO₄-Tetraeder und FeO₆-Oktaeder sind. Die Lithium-Einlagerung erfolgt entlang der eindimensionalen Kanäle zwischen den Grundbausteinen (vgl. Abbildung 2.3) [5,56]. Eine typische Entladekurve von kommerziellem LFP, welches im Rahmen dieser Arbeit als Standard-Kathode verwendet wurde, zeigt ein ebenes Spannungsplateau bei etwa 3,4 bis 3,5 V vs. Li/Li⁺. LFP ist zudem temperaturstabil bis 350 °C und setzt auch bei höheren Temperaturen keinen Sauerstoff frei und gilt daher im Allgemeinen als „sicheres“ Kathodenmaterial. Weiterhin ist es reaktionsträge gegenüber organischen Elektrolyten und ist somit vergleichsweise langlebig. Nachteilig ist das im Vergleich zu LCO oder NMC geringe Potential gegenüber Lithium und die niedrige volumetrische Kapazität. Weiterhin kann es durch Korrosionsreaktionen zur Lösung von Eisen-Ionen im Elektrolyten kommen. Diese können durch

elektrochemische Prozesse in der Zelle durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren. Dort lagern sie sich entweder oberflächennah an die SEI und stören dort die Lithium-Ionen-Diffusion oder binden sich direkt an das Graphit bzw. in graphitnahe Schichten der SEI, wenn diese durch Volumenänderungsarbeit der Anode beschädigt wird und erschweren Lithium-Ionen-Interkalationsprozesse [29,57–59].

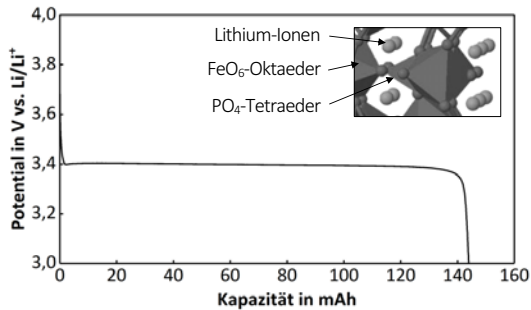


Abbildung 2.3: Delithiierung (C/20, DoD annähernd 100%) einer Experimentalzelle mit kommerzieller Kathode aus LFP, mit Lithium-Metall-Folie als Gegenelektrode und einem Whatman® GF/C-Glasfaservlies-Separator – mit schematischer Darstellung der Kristallstruktur eines lithiierten Eisenphosphates; 3D-Struktur aus PDF-4 Datenbank: 00-040-1499, [60].

2.1.3 Elektrolyt

Der ionische Ladungsaustausch innerhalb einer Lithium-Ionen-Batterie erfolgt über eine aprotische organische Flüssigkeit als Elektrolyten. Der Elektrolyt besteht grundsätzlich aus einem organischen Lösungsmittel und einem darin gelösten Elektrolyt-Leitsalz. Weiterhin besteht die Möglichkeit mittels einer Additivzugabe bestimmte Eigenschaften des Elektrolyten zu beeinflussen [4,37].

Das Lösungsmittel von organischen Batterie-Elektrolyten kommt grundsätzlich aus der Gruppe der zyklischen oder linearen Carbonate. Am häufigsten werden Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Propylencarbonat (PC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) sowie Mischungen selbiger verwendet [61]. Die Einstellung einer Elektrolyt/Lösungsmittel-Mischung bestimmt physikalische Eigenschaften wie beispielsweise die Entflammbarkeit, die Viskosität oder das Vermögen bestimmte Leitsalze effektiv zu lösen aber auch elektrochemische Eigenschaften wie etwa die Leitfähigkeit des Elektrolyten in einem weiten Temperaturbereich oder die Fähigkeit eine stabile und effektive SEI ausbilden zu können [62].

Wie beim Lösungsmittel gibt es auch beim Leitsalz unterschiedliche Verbindungen mit einem differenzierten Eigenschaftsprofil. Das am häufigsten verwendete Leitsalz ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆). Es bietet eine gute Löslichkeit in den allermeisten Lösungsmitteln und ermöglicht eine im Vergleich zu alternativen Leitsalzen hohe ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Demgegenüber steht eine starke Sensitivität gegenüber Feuchtigkeit. Weiterhin gibt es verschiedene lithiumbasierte

Arsenate wie etwa Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6) oder Fluorborate wie Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4) oder Lithium-bis(oxalato)borat ($\text{LiB}[\text{C}_2\text{O}_4]_2 - \text{LiBOB}$), wobei lediglich letzteres vergleichbar gute elektrochemische Eigenschaften wie LiPF_6 zeigt [63–65].

Elektrolyt-Additive sind ein einfacher Weg, die Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Batterie positiv zu beeinflussen. Daher gibt es viele unterschiedliche Additive, wie beispielsweise Flammschutzmittel, SEI-Stabilisatoren, Korrosionsschutzmittel oder Additive zum Überspannungsschutz. Sie entfalten ihre Wirkung entweder punktuell an einer der beiden Batterie-Elektroden, am Leitsalz oder den Stromkollektoren oder wirken global und verbessern die Sicherheit einer Lithium-Ionen-Zelle. Die am eingehendst erprobten Additive sind Vinylencarbonat (VC), Fluorethylencarbonat (FEC) und das bereits genannte LiBOB, wobei diese Additive ihre Wirkung hauptsächlich an der (Graphit-)Anode bzw. an der Grenzschicht Anode/Elektrolyt (SEI), meist innerhalb der ersten Be- und Entladungsvorgänge, entfalten [66]. VC ist ein zyklisches Alkylcarbonat mit einer polymerisierbaren Doppelbindung, dessen Reduktionspotential über dem Zersetzungspotential der meisten gängigen Elektrolyt-Lösungsmittel liegt und sich im Falle dessen Zersetzung vorher als schützender Film auf die Oberfläche der Anode legen kann. Zudem kann die irreversible Kapazität einer lithiierten Graphit-Anode verringert und die Langzeitstabilität verbessert werden. Deshalb wird dieses Additiv in den meisten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssig-Elektrolyt standardmäßig verwendet [67–70]. FEC zeigt ein ähnliches Verhalten wie VC und wird neben der Stabilisierung der SEI auf Graphit-Anoden auch zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften siliziumhaltiger Elektroden verwendet. Zudem können die Eigenschaften von LFP-Kathoden bei niedrigen Temperaturen verbessert werden [71,72]. LiBOB hat wie VC oder FEC eine stabilisierende Wirkung auf die SEI, verringert die Lösung von in Kathoden befindlichen, meist mehrwertigen Lithium-Übergangsmetall-Kationen, verbessert die Elektrolyteigenschaften bei Überladung und schützt den kathodenseitigen Aluminium-Stromkollektor vor Korrosion [73–80].

Neben den gängigen Additiven gibt es noch eine Reihe weiterer erprobter Elektrolytzusätze. So zeigt beispielsweise der Einsatz von Alkalimetall-Ionen wie Natrium (z.B. als Natriumcarbonat – Na_2CO_3 oder Natriumperchlorat – NaClO_4) oder Kalium (z.B. als Kaliumcarbonat – K_2CO_3 oder Kaliumhexafluorophosphat – KPF_6), dass spezifische Eigenschaften der SEI wie etwa deren Leitfähigkeit positiv beeinflusst werden können. Zudem werden weitere positive Veränderungen elektrochemischer Zell-Parameter wie ein verringerter irreversibler Kapazitätsverlust, eine verbesserte Zyklenstabilität sowie eine gesteigerte Schnellladefähigkeit festgestellt [66,81–86].

Eine wichtige Kenngröße zur Klassifizierung von Batterie-Elektrolyten ist dessen ionische Leitfähigkeit σ_{ion} , die nach der Beziehung

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A} \quad (2.4)$$

berechnet wird. Demnach bezeichnet der reziproke spezifische Widerstand ρ die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} , wobei diese abhängig vom ohmschen Widerstand R , der Fläche A und der Höhe l des Fluides ist [87].

2.1.4 Separator

Ein Batterie-Separator ist ein äußerst wichtiges Bauteil hinsichtlich der Sicherheit einer Lithium-Ionen-Batterie, da er die positive und negative Elektrode räumlich voneinander trennt und so einen Kurzschluss verhindert [5,88]. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

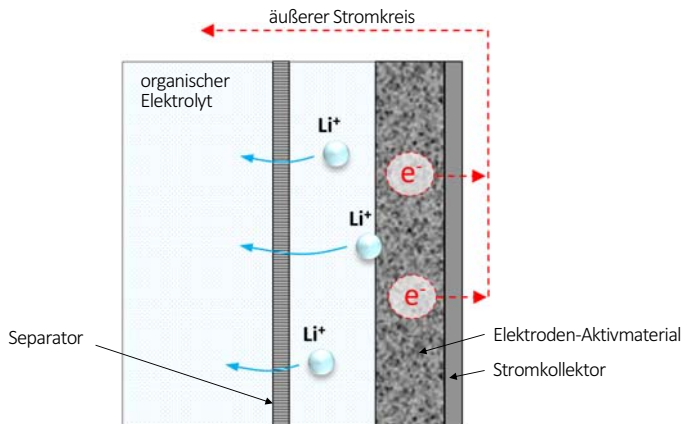


Abbildung 2.4: Funktionsprinzip eines Separators für Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten und schematischer Darstellung der Ionen- und Elektronenbewegung; nach [89].

Der Separator sollte aus einem Material bestehen, welches elektronisch isolierend und gleichzeitig permeabel für Ionen ist, um entsprechend die Redoxreaktionen zwischen den gegenüberliegenden Elektroden-Aktivmaterialien zu ermöglichen. Der elektronische Ladungsausgleich erfolgt über einen äußeren Stromkreis [17,90,91].

Typische Materialien für Separatoren zum Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien sind mikroporöse Polymerfolien aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Sie sind einfach zu verarbeiten und weisen eine gute mechanische und chemische Stabilität bei gleichzeitig geringen Herstellungskosten auf [92]. Auf der anderen Seite zeigen diese Separatoren eine geringe Stabilität gegenüber erhöhten Temperaturen und eine oftmals damit verbundene Schwindung sowie relativ hohe spezifische Widerstände im Elektrolyten, was einen Einsatz in Hochleistungs-Batterieanwendungen wie beispielsweise für Elektro- oder Hybridfahrzeuge uninteressant macht [93–95].

Um Separatoren auf Polyolefinbasis in Richtung Hochtemperaturstabilität zu verbessern, werden diese entweder mit anorganischen Mikrometerpartikeln oder mit temperaturstabileren Polymeren beschichtet [96]. Diese Komposit-Separatoren zeigen neben der verbesserten Stabilität bei hohen Temperaturen eine schnellere Benetzbarkeit mit nichtwässrigen Elektrolyten und bessere elektrochemische Eigenschaften in einer Lithium-Ionen-Batterie [97–99]. Poröse Membranen aus thermisch stabileren Polymeren wie Polyacrylnitril (PAN), Polyimid (PI) oder Melaminharz, meist in Form von

Fasern, die über einen Elektrosponning-Prozess hergestellt und teilweise mit anorganischen Partikeln beschichtet werden, zeigen eine reduzierte Schwindung bei Temperaturen bis zu 300 °C und verbesserte elektrochemische Zell-Eigenschaften [21,23,25–28,100–112]. Dennoch ist die thermische Stabilität immer noch auf die Schmelzpunkte der verwendeten Polymere beschränkt oder noch geringer, wenn ein Polymer zum Schwinden neigt [22]. Zudem zeigen sich die bereits in der Einleitung diskutierten Verschattungsproblematiken und die damit verbundene Lithium-Metallabscheidung als Hindernis für eine zufriedenstellende Langzeitstabilität [29].

Eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Separators ist die dimensionslose MacMullin-Zahl N_M . Dies ist über die Gleichung

$$N_M = \frac{\sigma_{\text{ion, El}}}{\sigma_{\text{ion, Sep}}} = \frac{\rho_{\text{Sep}}}{\rho_{\text{El}}} \quad (2.5)$$

definiert wobei diese entweder über das Verhältnis der Ionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{ion, El}}$ des reinen Elektrolyten zur selbigen eines elektrolytgetränkten Separators $\sigma_{\text{ion, Sep}}$, oder über das Verhältnis der jeweiligen spezifischen Widerstände ρ_{Sep} bzw. ρ_{El} berechnet wird. Weiterhin wird die Effektivität, mit der ein poröser Separator von Ionen durchströmt werden kann, mit dem Wert der Tortuosität τ_T eingeordnet. Eine Tortuosität von annähernd $\tau_T = 1$ beschreibt derweil das ideal poröse Material mit zylindrischen, parallelen Poren [17]. Die Tortuosität ist unter der Berücksichtigung der Porosität ε und der jeweiligen Ionenleitfähigkeit σ_{ion} direkt mit der MacMullin-Zahl N_M , ausgedrückt durch die Beziehung

$$N_M = \frac{\tau_T}{\varepsilon} = \frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot R_f \cdot A}{l} \quad (2.6),$$

verknüpft [87]. Die Tortuosität τ_T selbst wird als das quadratische Verhältnis der mittleren effektiven Länge l_{eff} des Transportweges durch eine Schicht mit einer gewissen Porosität zur Dicke der betreffenden Schicht l_{Schicht} definiert [87,113]:

$$\tau_T = \left(\frac{l_{\text{eff}}}{l_{\text{Schicht}}} \right)^2 \quad (2.7).$$

2.1.5 Kinetische Prozesse und Degradationsmechanismen

Sobald an einer Lithium-Ionen-Batterie ein Laststrom anliegt, beginnen die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen an den Batterie-Elektroden bzw. den Elektroden-Aktivmaterialien und das Zell-Potential verringert sich. Die Umwandlung der chemisch gespeicherten Energie in elektrische Energie ist dabei immer aufgrund unterschiedlicher Polarisierungseffekte verlustbehaftet [4,114]. In Abbildung 2.5a ist ein typischer Potentialverlauf einer Batterie-Experimentalzelle bei einer Entladung mit der Angabe verschiedener Polarisationsverluste dargestellt.

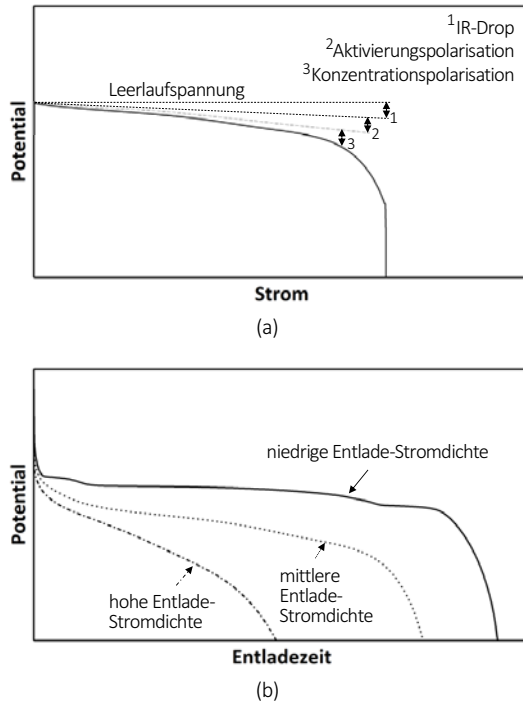


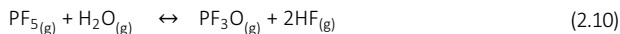
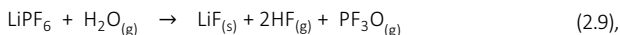
Abbildung 2.5: Polarisierungseffekte in einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit kommerziellen Elektroden-Aktivmaterialien; nach [5], **a:** Verluste in Abhängigkeit der Stromstärke, **b:** Zell-Spannung in Abhängigkeit der Entladezeit.

Verluste aufgrund von Polarisation werden von verschiedenen Effekten beeinflusst. Die ohmsche Polarisation kennzeichnet den Bereich, in dem das Zell-Potential geringfügig verringert wird. Resultierend daraus erniedrigt sich auch die nutzbare Energie, wobei die Verluste als Wärmeenergie abgegeben werden. Grund dafür sind die spezifischen Widerstände des Elektrolyten, des Separators, der Zuleitungen und der Kontaktwiderstände von Elektroden-Aktivmaterialien und Stromkollektoren. Diese Potentialverringerung wird auch *IR-Drop* genannt [5]. Die elektrochemische Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion an der Oberfläche einer Elektrode ist gleichbedeutend mit einem Ladungstransfer, der ebenfalls kinetisch gehemmt ist. Dieser Effekt wird Aktivierungs- oder auch Ladungstransferpolarisation genannt. Aufgrund von Diffusionslimitierung der Reaktionsedukte an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und den Konzentrationsunterschieden selbiger zu den Produkten an der gleichen Grenzfläche sowie innerhalb der Elektrode trägt die sog. Konzentrations- oder Massentransportpolarisation zu den Gesamtverlusten bei [4,18]. Wie in Abbildung 2.5a gekennzeichnet, nimmt der Einfluss der Polarisation auf das Zell-Potential mit steigender Stromdichte zu.

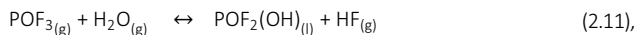
In Abbildung 2.5b sind typische Entladekurven einer Graphit|LFP-Experimentalzelle bei unterschiedlichen Stromdichten aufgetragen. Wird die Entlade-Stromdichte erhöht, verringert sich die aus der Zelle entnehmbare Kapazität. Deutlich wird auch die Änderung der Gestalt der entsprechenden Entladekurven. Bei vergleichsweise geringen Entlade-Stromdichten sind das für eine Graphit|LFP-Zelle typische Staging sowie das grundsätzlich ebene Spannungsplateau deutlich zu erkennen. Da bei den Lithierungs- und Delithierungsprozessen ebenfalls die genannten Polarisierungseffekte eine Rolle spielen, werden bei der Erhöhung der Entladestromdichte die korrespondierenden Verluste größer und die entnehmbare Kapazität entsprechend geringer.

Mit fortschreitender Be- und Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie altert diese. Verschiedene Degradationsmechanismen wirken sich negativ auf spezifische Diffusionsprozesse innerhalb des Batterie-Elektrolyten und den Elektroden-Aktivmaterialien sowie an Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen aus. Sie verringern dadurch die Leistungsfähigkeit der Gesamtzelle [4].

Der Elektrolyt, bestehend aus einem organischen Lösungsmittel und einem Leitsalz, hat ein bestimmtes Stabilitätsfenster und kann sich bei Über- oder Unterschreitung des Potentials zersetzen. Das Stabilitätsfenster eines Elektrolyten ist jedoch in der Regel schwer zu bestimmen und hängt von vielen Faktoren wie beispielsweise der Morphologie und Zusammensetzung der Elektroden-Aktivmaterialien, der eingesetzten Leitsalze und Additive oder dem Vorkommen von Verunreinigungen wie etwa Feuchtigkeit ab [115,116]. Das Leitsalz LiPF₆, welches auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, reagiert beispielsweise empfindlich auf Feuchtigkeit und/oder zersetzt sich bei erhöhten Temperaturen und bildet unter anderem auf verschiedenen Reaktionswegen, nämlich



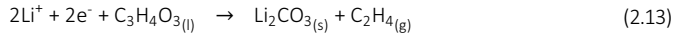
und



Fluorwasserstoff (HF), welcher sich wiederum korrosiv auf andere Zell-Bestandteile auswirken kann, indem es das Elektrolytlösungsmittel zersetzen, die SEI schädigen, CMC-basierende Binder destabilisieren, Ionen aus Kathoden-Aktivmaterialien lösen oder deren Stromableiter korrodieren kann [37,117–128]. Weiterhin können sich durch die Zersetzungsreaktion des Leitsalzes LiPF₆ Lithium-Ionen-haltige Feststoffe wie beispielsweise Lithiumfluorid nach der Reaktion



oder in Kombination mit der Zersetzung des Elektrolyt-Lösungsmittels Lithiumcarbonat nach Reaktion



bilden. Die Bildung dieser Feststoffe ist größtenteils irreversibel. Durch deren Ablagerung an den Elektrode/Elektrolyt-Grenzschichten von positiver und negativer Elektrode kann die Ionenbewegung zwischen selbigen während der Be- und Entladereaktionen gestört werden [125,129–131].

Die Passivierungsschicht auf der Grenzfläche der negativen Elektrode, die SEI, ist der vermutlich wichtigste Degradationsmechanismus von Lithium-Ionen-Batterien [132]. Sie bildet sich auf der Oberfläche einer Anode aus graphitischen Kohlenstoff oder Lithium-Metall, in Folge einer Korrosionsreaktion mit dem organischen Elektrolyten im Rahmen der ersten Lithiierung, der sog. Zell-Formierung [133]. Für das Bildungspotential werden verschiedene Werte (2 V; 1,7 V; 1,0 V; 0,8 V) beschrieben, jedoch ist die Bildung der SEI von vielen Faktoren wie etwa der Art des Graphites und dessen katalytischen Oberflächeneigenschaften, der Temperatur, der Art der Elektrolyt-Lösungsmittel und der Leitsalze sowie der aufgegebenen Stromdichte abhängig [133–139]. Die mehrere Nanometer-dicke SEI ist oberflächlich porös und besteht aus verschiedenen lithiumhaltigen Oxiden, Fluoriden oder Carbonaten sowie teils löslichen Abbauprodukten des Elektrolytlösungsmittels (vgl. Abbildung 2.6) [140].

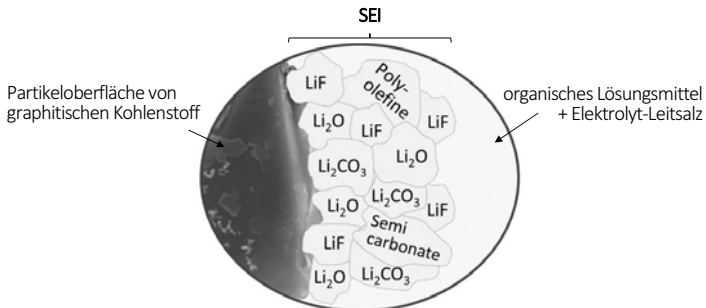


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche (Graphit | LP30®) und prinzipielle Materialzusammensetzung der SEI; nach [129,132].

Die SEI ist Lithium-Ionen-leitfähig und ermöglicht weiterhin einen Ladungsaustausch beider Elektroden, jedoch werden mit ihrer Ausbildung Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten gebunden und stehen für weitere elektrochemische Reaktionen nicht weiter zur Verfügung [141,142]. Die Verringerung der initialen Kapazität beträgt etwa 8–16 %, wobei meist ein Wert um etwa 12 % angegeben wird [136,137,143]. Insgesamt wird die SEI für bis zu 50 % des Kapazitätsverlustes innerhalb eines Lebens einer Lithium-Ionen-Batterie verantwortlich gemacht und zählt deshalb zu den Haupt-Degradationsmechanismen [122,124]. Ein Vorteil der Ausbildung einer SEI ist der Schutz der Anode vor weiterer Korrosion durch Elektrolytbestandteile. Es ist grundsätzlich wichtig eine stabile SEI auszubilden, da sie meist äußerst empfindlich gegenüber Volumenänderungen der Anode bei Lithierungs- bzw. Delithierungsprozessen reagiert. Auf ein punktuell Aufbrechen der SEI und die damit verbundene Freilegung von Graphit oder

Lithium-Metall resultieren weitere Korrosionsreaktionen mit dem Elektrolyten und eine fortschreitende Reduktion der Zell-Kapazität. Eine Erhöhung der SEI-Dicke hemmt zudem die Schnellladefähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien [144–148].

Auf Kathodenseite kann ebenfalls eine der SEI ähnlichen Passivierungsschicht, die sog. *cathode electrolyte Interphase* (CEI), ausgebildet werden. Dies geschieht kinetisch bevorzugt bei höheren Zell-Potentialen größer 4,5 V vs. Li/Li⁺, womit hauptsächlich Kathodenmaterialien wie etwa NMC von einer CEI bedeckt werden. LFP-Kathoden sind aufgrund ihres geringeren Standardpotentials von diesem Degradationsmechanismus nur untergeordnet betroffen. Lediglich bei erhöhten Temperaturen können Deckschichten auf LFP nachgewiesen werden. Demnach spielt die CEI bei Zellen mit LFP-Kathoden in elektrochemischer Hinsicht und im Vergleich zur SEI eine untergeordnete Rolle [149].

Weitere kathodenseitige Alterungsmechanismen sind beispielsweise die durch mechanischen Stress ausgelöste Veränderung der Kristallstruktur, welche die Ein- bzw. Auslagerung von Lithium-Ladungsträgern erschweren kann, oder eine durch korrosive Nebenreaktionen ausgelöste Aktivmaterialauflösung. Dabei werden mehrwertige Übergangsmetall-Ionen wie zum Beispiel Mangan-, Cobalt-, oder Eisen-Ionen im Elektrolyten gelöst und diffundieren während fortschreitender Be- und Entladung zur Graphit-Anode. Dort werden sie in die SEI eingelagert. Diese Prozesse verringern die Zell-Kapazität und führen zu einer Leistungsver schlechterung der Batterie [126,150].

2.2 Glastechnologie

Das wichtigste Element der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Entwicklung eines glasbasierten Separators für Lithium-Ionen-Batterien sind Mikrometer-Glasflakes unterschiedlicher Materialzusammensetzungen und Morphologie. Im Folgenden werden die relevanten theoretischen Grundlagen zur Glastechnologie kurz zusammengefasst.

2.2.1 Netzwerkbildner und Netzwerkwandler

Gläser sind amorphe Feststoffe mit einer beschränkten atomaren Nahordnung, welche aus einer unterkühlten Schmelze gewonnen werden [151]. Sie besitzen einen im Vergleich zu kristallinen Werkstoffen energiereicheren Zustand, da durch eine schnelle Abkühlung einer Glasschmelze der Übergang in einen energieärmeren, thermodynamisch stabileren Zustand kinetisch gehemmt wird. Deshalb werden Gläser auch als eingefrorene Flüssigkeiten bezeichnet [152].

Grundsätzlich unterscheidet man bei der Glasherstellung zwischen Netzwerkbildnern, wie z.B. Siliziumoxid (SiO₂), Bor(III)-oxid (B₂O₃) oder Phosphoroxid (P₂O₅), die selbständig ein Glas bilden können, und Netzwerkwandlern, wie Lithiumoxid (Li₂O), Natriumoxid (Na₂O) oder Kaliumoxid (K₂O), die das Glasnetzwerk schwächen. Zusätzlich gibt es Zwischenoxide, beispielweise Aluminiumoxid (Al₂O₃) oder Magnesiumoxid (MgO), die je nach Zusammensetzung des Glases entweder als Netzwerkbildner oder Netzwerkwandler wirken [151]. Deshalb bestimmt die chemische Zusammensetzung die spezifischen Eigenschaften wie beispielsweise die Viskosität, Dichte oder Glasbildungsfähigkeit [33]. In Abbildung 2.7 sind die Strukturen eines kristallinen und amorphen Quarzes sowie eines silikatischen Glases dargestellt.

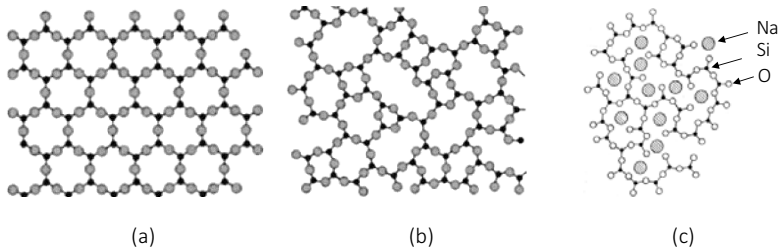


Abbildung 2.7: Schematische, zweidimensionale Darstellung der unterschiedlichen Strukturen von Gläsern, **a:** Quarz, **b:** amorphes Quarzglas, **c:** Glas mit Natriumoxid [151].

Man unterscheidet im Falle eines SiO_2 -Glases zwischen der geordneten Struktur eines Bergkristalls (Abbildung 2.7a) und der ungeordneten Struktur von Quarzglas (Abbildung 2.7b) [151]. Die Baugruppen mit den kleinsten Koordinationszahlen in diesen Strukturen sind tetraedrische Silikatanionen (SiO_4), welche über die Sauerstoff-Ionen (Brückensauerstoffe) verbunden sind [152,153]. Werden in diese Raumnetzwerke große Kationen wie Natrium-Ionen oder Kalzium-Ionen eingebaut, kommt es zu einer Auftrennung der Sauerstoffbrückenverbindungen und die Kationen lagern sich in die entstandenen Hohlräume im Gitter ein (vgl. Abbildung 2.7c).

2.2.2 Poröse Gläser

Gläser bestimmter Zusammensetzungen neigen zur Entmischung, entweder in Form von tröpfchenförmigen Mikroheterogenitäten oder als gegenseitige Durchdringungsstruktur [152,154–157]. Letzteres wird auch als spinodale Entmischung bezeichnet und ist die Grundlage zur Herstellung poröser Gläser mit einem perkolierenden Poren-Netzwerk, sog. Vycor-Gläser [158]. Typischerweise werden für die Herstellung solcher Gläser Alkali-Borosilikatgläser verwendet [151]. In Abbildung 2.8 ist ein ternäres Phasendiagramm für das Stoffsystem SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O dargestellt. Gekennzeichnet sind zudem Zusammensetzungsbereiche, die für die Herstellung von Vycor-Gläsern beschrieben werden.

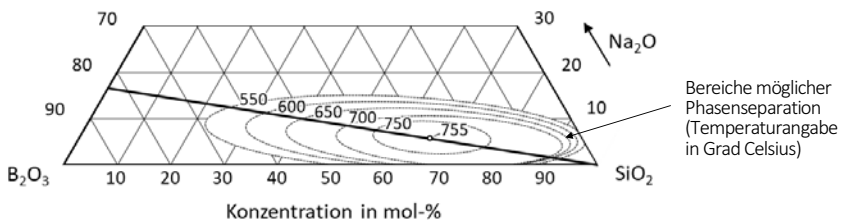


Abbildung 2.8: Ternäres Phasendiagramm für SiO_2 , B_2O_3 und Na_2O mit Kennzeichnung von Bereichen für eine durch Temperaturbehandlung generierbare Phasenseparation mit Angabe der dafür erforderlichen Mindest-Temperatur in Grad Celsius; [152,159] (modifiziert).

Der sog. Vycor-Prozess zur Herstellung poröser Gläser besteht grundsätzlich aus drei Hauptschritten. Im ersten Schritt erfolgt die Erschmelzung sowie die Herstellung von Gashalbzügen (Formgebung). Als zweiter Schritt wird eine Temperaturbehandlung der Gashalbzüge zur Phasenseparation im Temperaturbereich von 500 °C bis 650 °C durchgeführt. Dabei entmischen sich im System $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ eine Natriumborat- und eine Silikat-reiche Phase [155,160]. Erstere wird im dritten Schritt mit einer temperaturkatalysierten Laugung mittels Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure aus dem Glas extrahiert, so dass ein poröses SiO_2 -Gerüst verbleibt. Über die Temperatur, aber auch die Verweilzeit werden die späteren Poreneigenschaften definiert. Je höher die Temperatur, desto schneller erfolgt die Entmischung und dementsprechend größere Porendurchmesser sind möglich [161]. Jedoch zeigt sich bei höheren Temperaturen ein unerwünschtes Sintern der Glasoberfläche, wobei sich oberflächlich Bor-Anteile verflüchtigen und Silikat-Anteile anreichern [162]. Dieser Effekt wird auch verstärkt bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Glasflakes, vor allem bei Fraktionen kleinerer mittlerer Partikeldurchmesser, beobachtet (vgl. Anhang C, Abbildung C-2.1).

Anwendung finden poröse Gläser etwa in der Chromatographie, zur Feuchtebestimmung oder als Trägermaterial für Hochtemperaturkatalysatoren [154,163–165]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein modifizierter Vycor-Prozess verwendet um poröse Glasflakes herzustellen (vgl. Kapitel 5.1.2).

2.2.3 Herstellung flächiger Mikrometer-Glaspartikel

Glasflakes sind plättchenförmige Glaspartikel, wobei diese typischerweise Dicken zwischen 0,1 µm und 30 µm und mittlere Kantenlängen zwischen 5 µm und 1 mm aufweisen. Glasflakes werden üblicherweise in der Kosmetik oder Automobilindustrie als Effekt-Pigmente oder auch zur mechanischen Stabilisierung von Kunststoffen verwendet [166,167].

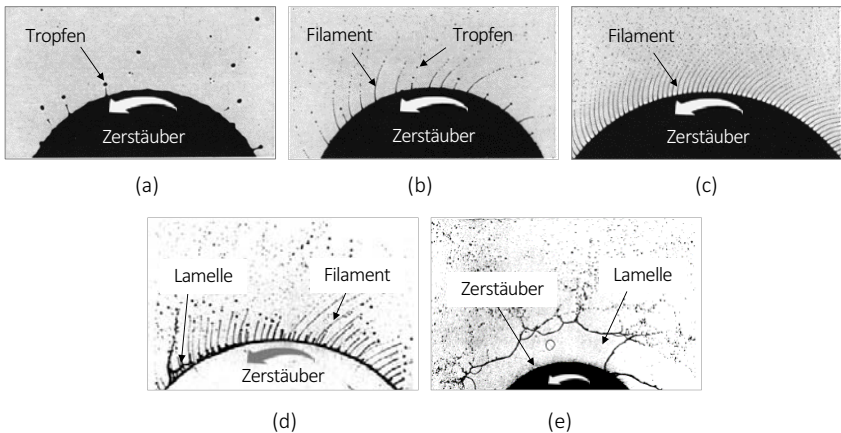


Abbildung 2.9: Rotierende Scheibe zur Zerstäubung von Fluiden, **a:** Tropfen-Bildung, **b:** Übergangsbereich von Tropfen/Filament, **c:** Filament-Bildung, **d:** Übergangsbereich von Filament/Lamelle, **e:** Lamellen-Bildung; [168] (modifiziert).

Glasflakes können über ein Schleuderverfahren, ein Blas-Verfahren oder eine Zwei-Walzen-Abschrecktechnik hergestellt werden [169–171]. Ersteres wird auch Rotationszerstäubungsverfahren genannt und wird im Rahmen dieser Arbeit verwendet um Glasflakes herzustellen. Im Folgenden werden die theoretischen Hintergründe dieser Herstellungsmethode näher erläutert.

Die Rotationszerstäubung von flüssigen Medien ist ein komplizierter Prozess, der zunächst anhand der Entwicklung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der Tröpfchenbildung von Modellflüssigkeiten am Rand einer sich drehenden Scheibe (Zerstäuber) unter differenzierenden Parametern beschrieben wurde [168,172]. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der Bildung von Tropfen, Filamenten oder Lamellen, wobei es jeweils Übergangsbereiche zwischen den jeweiligen Zuständen gibt. In Abbildung 2.9 sind die verschiedenen parameterabhängigen Flüssigkeitszustände dargestellt.

Für die vorliegende Arbeit ist besonders der in Abbildung 2.9e dargestellte Flüssigkeitszustand interessant. Durch eine geeignete Anpassung der Prozessparameter können am Rande des Zerstäubers Glas-Lamellen erzeugt und somit flächige Glaspartikel hergestellt werden.

Die Erkenntnisse der Zerstäubung von Modellflüssigkeiten können auf Glasschmelzen übertragen werden, wobei bereits Studien über die parameterabhängige Dicke der Glasplättchen durchgeführt wurden. Ziel dieser Untersuchungen war die experimentelle Verifizierung des Eigenschaftsbereichs von Glasschmelzen zur Bildung von Glas-Lamellen an der Kante eines tassenförmigen Zerstäubers. Dabei war die Zielvorgabe, dass möglichst dünne Glasplättchen hergestellt werden können [170]. Zur Bildung von Glas-Lamellen kommt es demnach meist nur in einem engen Materialeigenschaftsbereich. Der wahrscheinlichste Fall bei der Verwendung einer Glasschmelze als Zerstäubungsmedium ist die Bildung von Filamenten und Tropfen. Dies kann im Rahmen dieser Arbeit anhand eines Lithium-Silikatglases, welches mit unterschiedlichen Versuchsparametern zerstäubt wird, verifiziert werden. In Anhang C, Abbildung C-2.2, sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen der jeweiligen Glashalbzeuge dargestellt.

2.2.4 Einsatz von Gläsern in Batterien

Bereits seit Längerem wird Glas in Form von AGM-Separatoren (engl.: *absorptive glass mat*) für VRLA-Bleibatterien (engl.: *valve regulated lead acid battery*) verwendet, welche neben dem Gel-Design zum aktuellen Stand der Technik gezählt werden [173,174].

Im Falle von Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssig-Elektrolyten findet Glas bisher kaum eine Anwendung. Trotzdem gibt es interessante Forschungsansätze, die es zu erwähnen gilt, wobei die allermeisten Technologien für Lithium-Schwefel-Batterien entwickelt werden. Überwiegend beschränken sich die verschiedenen Ansätze mit der Verwendung von Glas als Inaktivmaterial, beispielsweise für Separatoren. Glas wird dort meist in Form von Glasfasern verwendet, die größtenteils in Wirt-Lage versponnen sind [175,176]. Diese Vliese zeichnen sich durch ihre gute Benetzbarkeit mit Elektrolyten und ihre hohe Porosität und die damit verbundene hohe ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten aus. Weiterhin ermöglicht diese Grundstruktur eines Separators gute elektrochemische Eigenschaften hinsichtlich der Schnellladefähigkeit, solange es die verwendeten Elektroden-Aktivmaterialien zulassen [177,178]. Die Glasfaser-Basisvliese werden in verschiedenen Ansätzen mit Funktionsschichten beschichtet, um bei-

spielsweise die Leitfähigkeit (Ti_3C_2 -Beschichtung) zu erhöhen [179], oder um zusätzliche leitfähige und für das Elektroden-Aktivmaterial verträgliche Schichten über eine Kohlenstoff-Beschichtung zu erhalten [177]. Weiterhin werden Glas-Partikel zusammen mit Bindern zu selbsttragenden Separatoren verarbeitet [180] oder als Stabilisierung für Gel-Polymer-Elektrolyte verwendet [181].

2.2.5 Korrosion von Glas

Wie bereits beschrieben, bestimmt die chemische Zusammensetzung von Gläsern deren Eigenschaftsprofil. Zudem wird dadurch auch die chemische Stabilität des Glases, also deren Beständigkeit gegenüber Korrosion eingestellt.

Grundsätzlich sind Gläser gegenüber fast allen wässrigen Chemikalien mit pH-Werten von 0 bis 8 beständig. Einzig HF kann Glas makroskopisch binnen kurzer Zeit erkennbar angreifen, indem es dessen Oberfläche aufraut [151,182]. Dabei wird entweder zunächst oberflächlich Kieselsäure $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ über die Reaktion



gebildet, die dann zusammen mit HF zu Siliziumtetrafluorid (SiF_4) nach der Reaktion



reagiert, oder es erfolgt die direkte Bildung von SiF_4 über die Reaktion

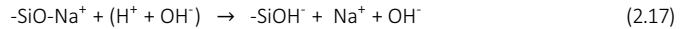


Hier wird wiederum Wasser frei, was zu einer fortschreitenden Korrosion des Glases führt [183].

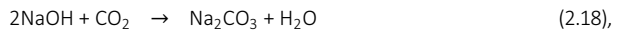
Die Laugungsrate von HF gegenüber SiO_2 liegt üblicherweise im Piko- bis Nanometerbereich pro Sekunde, je nachdem wie hoch die wässrige HF konzentriert ist (Betrachtungsbereich 0,1 bis 28 molare Lösung) [184]. Werden Oxide in die SiO_2 -Matrix eingebracht, verändert dies die Laugbarkeit des Glases. B_2O_3 agiert als Puffer und verzögert die Laugung des SiO_2 , da B-O-Bindungen früher als die Si-O-Bindung getrennt werden [185]. Sind Alkalioxide im Glasnetzwerk vorhanden, gehen diese Bestandteile hingegen als erstes in Lösung. Dabei gibt es eine Abhängigkeit von der Ionen-Größe. Je größer das Ion, desto leichter kann es durch Laugung aus dem Glasnetzwerk entfernt werden – d.h. Kalium-Ionen werden früher aus dem Glasnetzwerk gelöst als Natrium- oder Lithium-Ionen [186]. Letztere zeigen bei molaren Anteilen von etwa 4 bis 20 % in einem binären Silikat-Glas eine ähnliche konstante Löslichkeit in wässriger HF. Erst bei höheren Anteilen des jeweiligen Oxides im Glas (Na_2O ab 20 mol-%, Li_2O ab 30 mol-%) nimmt die Löslichkeit exponentiell zu [187].

Zudem können Alkalien im Glasnetzwerk von in der Atmosphäre vorhandener Luftfeuchtigkeit in Verbindung mit Atmosphäregasen wie etwa Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Schwefeldioxid (SO_2) angegriffen bzw. gelaugt werden [151]. Dieser Effekt wird als „weathering“ bezeichnet [188–191]. Dabei

bindet sich Feuchtigkeit in Form von Hydroxid-Ionen (OH^-) an die Glasoberfläche. Über Chemisorption werden Ionen, vornehmlich Alkali-Ionen, hier beispielhaft für Natrium-Ionen gezeigt, anhand der Reaktion



aus dem Glas gelöst und bilden einen Alkali-Hydroxid-Gelfilm an der Glasoberfläche [188]. Zusammen mit dem ebenfalls in der Luft enthaltenen CO_2 bzw. SO_2 können sich Carbonate oder Sulfate bilden, welche an der Glasoberfläche anhaften, was beispielhaft anhand der Reaktion



für die Bildung von Carbonaten gezeigt wird [188]. Der Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 2.10, ebenfalls beispielhaft für die oberflächliche Bildung von Carbonaten, dargestellt.

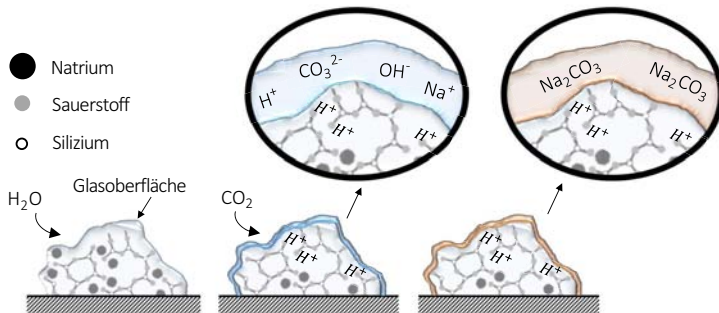


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Korrosion von Glasoberflächen durch „Weathering“ am Beispiel der Wechselwirkung von Natrium-Silikatglas mit Luftfeuchtigkeit und Atmosphären-gasen; nach [188].

2.3 Elektrochemische Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Charakterisierung von Separatoren meist über elektrochemische Methoden. Diese wurden im Rahmen einer fixen Routine (vgl. Kapitel 5.4.1) angewandt um spezifische Batterie-Kenngrößen wie etwa die Zyklenstabilität, das Schnellladeverhalten, die Interaktion von Batterie-Komponenten untereinander sowie spezifische Alterungsmechanismen zu untersuchen – meist im Rahmen von Vollzellen-Tests. Die Routine setzte sich aus verschiedenen galvanostatischen Methoden in Verbindung mit impedanzspektroskopischen Untersuchungen sowie auf der elektrochemischen Impedanzspektroskopie beruhenden erweiterten Darstellungsweisen bzw. Berechnungen (Methode der verteilten Relaxationszeitkonstanten, DRT) zusammen. Im Folgenden werden neben den wichtigsten Kenngrößen, alle für die vorliegende Arbeit wesentlichen theoretischen Aspekte der einzelnen Messmethoden zusammengefasst.

2.3.1 Kenngrößen

Für die Ermittlung spezifischer Be- und Entladecharakteristika wie etwa der Zyklenstabilität, wurden elektrochemische Zellen mit einem konstanten Be- und Entladestrom beaufschlagt. Eine wichtige Kenngröße ist hierbei die C-Rate, welche nach

$$\text{C-Rate} = \frac{1}{t} = \frac{I}{C} \quad (2.19)$$

berechnet wird, wobei I den Be- und Entladestrom, der nötig ist, um eine Zelle mit der Kapazität C innerhalb einer Zeit t vollständig zu laden oder zu entladen, beschreibt [4,5,192]. Demnach entspricht 1C beispielhaft einer Be- bzw. Entladung der Batterie-Zelle binnen einer Stunde, wobei keine Verluste, z.B. hervorgerufen durch Polarisation sowie eine Entladetiefe (engl.: *depth of discharge* – DoD) von 100 %, angenommen werden [5].

Für alle Elektroden-Aktivmaterialkombinationen gibt es spezifische Entladungsendpotentiale, die für die Bestimmung des DoD herangezogen werden. In einer typischen Entladekurve einer Lithium-Ionen-Batterie markiert ein rasanter Abfall des Zell-Potentials den Punkt an dem die Zelle zu 100 % entladen ist – eine niedrige Entladerate vorausgesetzt (vgl. Abbildung 2.11). Alle Stufen zwischen 0 % und 100 % werden auch als der sog. Ladestand (engl.: *state of charge* – SOC) bezeichnet [4].

Die theoretische Kapazität C berechnet sich aus dem Produkt der Stoffmenge n , der Ladungszahl z und der Faraday-Konstante F (96485 C/mol) nach der Gleichung

$$C = n \cdot z \cdot F \quad \text{mit} \quad n = \frac{m_{\text{AM}}}{M_{\text{AM}}} \quad (2.20)$$

Die Stoffmenge n kann durch den Quotient der Masse m_{AM} des Elektroden-Aktivmaterials und dessen molarer Masse M_{AM} ersetzt werden [192]. Somit kann die meist gebräuchlichere spezifische Kapazität c_{spez} nach der Beziehung

$$c_{\text{spez}} = \frac{C}{m_{\text{AM}}} \quad (2.21)$$

berechnet werden. Die spezifische Gesamtkapazität einer Zelle c_{ges} berechnet sich nach der Gleichung

$$\frac{1}{c_{\text{ges}}} = \frac{1}{c_{\text{spez,A}}} + \frac{1}{c_{\text{spez,K}}} \quad (2.22)$$

aus der Reziproken der Summe der jeweils ebenfalls reziproken spezifischen Kapazität von Anode $c_{\text{spez,A}}$ und Kathode $c_{\text{spez,K}}$ [4,5].

Eine wichtige Kenngröße zur Ermittlung der jeweiligen Effizienz eines Zyklus, also dem Verhältnis der Kapazität einer vollständigen Beladung C_{ch} und Entladung C_{dis} wird als Coulomb-Wirkungsgrad η_{CE} , Ladewirkungsgrad oder Coulomb-Effizienz bezeichnet und errechnet sich nach der Gleichung

$$\eta_{CE} = \frac{C_{dis}}{C_{ch}} \quad (2.23),$$

wobei die maximale Beladungskapazität jeweils auf 100 % normiert wird [4].

2.3.2 Konstantstromverfahren

Über Konstantstromverfahren können eine Vielzahl wichtiger Informationen eines Batteriesystems gewonnen werden. Einige dafür wichtige Kenngrößen sind anhand einer typischen ersten Be- und Entladung einer experimentellen Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Zelle in Abbildung 2.11 zusammengefasst.

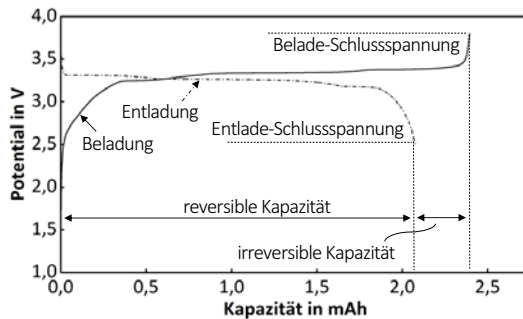


Abbildung 2.11: Typische erste Beladung/Entladung ($C/20$, DoD annähernd 100 %) einer Lithium-Ionen-Experimentalzelle mit Graphit-Anode, LFP-Kathode und Whatman® GF/C-Glasfaservlies-Separator – mit Kennzeichnung von reversibler und irreversibler Kapazität.

Bei Konstantstromverfahren werden auf verschiedenste Weise konfigurierte und zu vergleichende Batterie-Zellen abwechselnd Be- und Entladeströme aufgegeben. Dieses Prozedere wird für eine bestimmte Anzahl an Zyklen wiederholt. Eine Variation des Be- und Entladestromes (C -Rate) sowie unterschiedliche Anzahlen von Be- und Entladezyklen mit definierten Strömen lassen die Beurteilung der Zyklenstabilität eines Batterie-Systems zu, d.h. wieviel der Ausgangskapazität nach einer bestimmten Anzahl von Be- und Entladungen noch verfügbar ist, bzw. wie effizient selbige sind. Über die Erhöhung der C -Rate kann die Schnellladefähigkeit eines Systems untersucht werden [37,114]. Weiterhin können Informationen über die Ausbildung von Passivschichten (z.B. SEI) und dem damit zusammenhängenden irreversiblen Kapazitätsverlust gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte diese messtechnisch zwar einfache, jedoch wichtige Charakterisierung eine Schwerpunktmethod dar und wurde entsprechend häufig verwendet. Es wurden meist Experimentalzellen in der Vollzellen-Konfiguration mit Graphit als Anoden- und LFP als Kathoden-Aktivmaterial präpariert, wobei der Separator variiert wurde. Mit der Verwendung kommerzieller Elektro-

den-Aktivmaterialien wurde entsprechend eine Konstanz in deren elektrochemischen Verhalten vorausgesetzt bzw. selbiges wurde als verlässlicher Standard und als reproduzierbar angesehen. Somit konnte der Separatoren-bedingte elektrochemische Einfluss untersucht werden.

2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine wirkungsvolle und sensitive Methode zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien, die es ermöglicht, gewonnene Informationen zur Kinetik des Batterie-Gesamtsystems den einzelnen Elektroden zuzuordnen und in Form von elektrischen Ersatzschaltbildern zu beschreiben [193]. Es können beispielsweise Eigenschaften von Ladungsübertritten, Phasenübergängen oder Passivierungsschichten (z.B. SEI), Reaktionsmechanismen an (porösen) Elektroden, der Ladezustand einer Batterie-Zelle oder spezifische Eigenschaften von Separatoren wie etwa deren ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten untersucht werden [194–196].

Die EIS zählt zu den nicht-destruktiven Messmethoden [197]. Während einer (potentiostatischen) Messung wird das zu untersuchende System mit einer sinusförmigen Wechselspannung $U(t)$ kleiner Amplitude U_0 nach dem Zusammenhang

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \tag{2.24}$$

angeregt und die ebenfalls sinusförmige aber um den Phasenwinkel φ verschobene resultierende Stromantwort $I(t)$ mit

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \tag{2.25}$$

gemessen. Beruhend auf dem ohmschen Gesetz wird der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand $\underline{Z}(\omega)$ über die Beziehung

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U_0(\omega)}{I_0(\omega)} e^{j\varphi} = |\underline{Z}(\omega)| e^{j\varphi} = |\underline{Z}(\omega)| (\cos\varphi + j\sin\varphi) \tag{2.26}$$

definiert. In der komplexen Schreibweise wird die Impedanz analog nach den Beziehungen

$$Z' = |\underline{Z}| \cos\varphi \tag{2.27}$$

und

$$Z'' = |\underline{Z}| \sin\varphi \tag{2.28}$$

beschrieben und in Realteil Z' und Imaginärteil Z'' aufgeteilt.

Ein EIS-Spektrum wird üblicherweise auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt. In der sogenannten Bode-Darstellung wird der Betrag der Impedanz (logarithmisch) und der Phasenwinkel über

die Frequenz (logarithmisch) und bei der sogenannten Nyquist-Darstellung der negative Imaginärteil $-Z''$ über den Realteil Z' der Impedanz aufgetragen [198]. Letztere Darstellungsvariante eines EIS-Spektrums einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie ist in Abbildung 2.12 abgebildet.

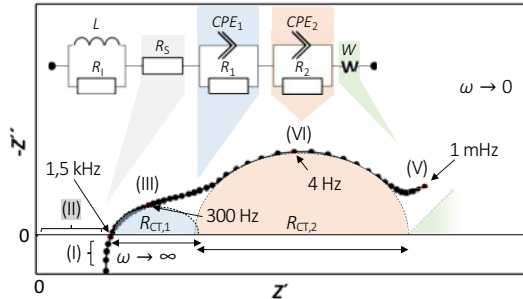


Abbildung 2.12: Elektrochemische Impedanzspektroskopie von elektrochemischen Systemen in der Nyquist-Darstellung am Beispiel einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie (Typenbezeichnung CGR18650CG; Panasonic, JPN) – mit Übertragung auf ein elektrisches Ersatzschaltbild; Darstellungsweise nach [199,200].

Das EIS-Spektrum einer Lithium-Ionen-Batterie kann grundsätzlich in vier Bereiche eingeteilt werden [201,202]. Hin zu hohen Frequenzen größer 1 kHz ist das Spektrum von Induktivitäten der Zuleitungen, Stromableiter und dem Zell-Gehäuse geprägt (angedeutet in Abschnitt I; Abbildung 2.12). Der Offset des Spektrums auf der Realteil-Achse wird dem ohmschen Widerstand zugeordnet und wird auch als Zell-Innenwiderstand R_S bezeichnet (II). Dieser setzt sich aus den Widerständen des Elektrolyten, des Separators, den Elektroden, den Stromableitern sowie deren Kontakt- und Zuleitungswiderständen zusammen und wird herangezogen, um die ionische Leitfähigkeit eines Zell-Verbundes im Batterie-Elektrolyten (vgl. Gleichung 2.4) zu ermitteln.

Ein Phasenübergang oder eine Grenzschicht zeigen sich in der Nyquist-Darstellung meist über einen halbkreisförmigen Spektrumsabschnitt, der üblicherweise über ein einfaches RC-Glied mit

$$\underline{Z}(\omega)_{RC} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2.29),$$

d.h. einer Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und einem Kondensators, beschrieben wird. Darin enthalten sind der Ladungsdurchtrittswiderstand sowie Doppelschichtkapazitäten die durch (teilweise mehrere) Phasenübergänge hervorgerufen werden (z.B. SEI auf der Graphit-Anode). Ersterer kann am Schnittpunkt des gedachten Halbkreises mit der Realteil-Achse abgelesen werden (engl.: *charge transfer resistance* – R_{CT}) [203]. Die in Abbildung 2.12 dargestellten halbkreisförmigen Spektrumsabschnitte mit Peakfrequenzen bei etwa 300 Hz sowie im einstelligen Hz-Bereich werden den Batterie-Elektroden zugeordnet – ersterer Halbkreis (III) der negativen Elektrode (Anode) und letzterer Halbkreis (II) der positiven Elektrode (Kathode).

Da eine Lithium-Ionen-Batterie ein besonders an den Grenzflächen äußerst diffusionsbestimmtes System ist und Polarisierungseffekte die Ladungsträgerbewegung hemmen, reicht eine Beschreibung der Prozesse mittels RC-Gliedern meist nicht aus. Alternative elektronische Bauteile wie das sog. Konstantphasenelement (engl.: *constant phase element* – CPE) liefern hier eine bessere Annäherung, da diese mit dem CPE-Parameter Q und n ($0 < n \leq 1$) einen zusätzlichen Faktor aufweisen, welcher die Abflachung eines Halbkreises beschreiben kann. Somit können auch nicht-ideale Halbkreise dargestellt werden [195]. In Verbindung mit einem parallel geschalteten ohmschen Widerstand wird nach

$$Z(\omega)_{RC} = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n} \quad (2.30)$$

ein sog. ZARC-Element gebildet.

Hin zu Frequenzen im Sub-Hertz-Bereich dominiert die Diffusionslimitierung der Ladungsträger innerhalb der Elektroden-Aktivmaterialien das Spektrum (V). Zur Beschreibung in Ersatzschaltbildern werden sog. Warburg-Elemente verwendet [193,201].

Das gezeigte Ersatzschaltbild stellt eine vereinfachte Abbildung der Prozesse innerhalb einer Lithium-Ionen-Batterie dar [199,200]. Die Zuordnung der Peaks auf spezifische Zellbauteile ist exemplarisch für Batterie-Zellen dieses Typs bekannt, kann jedoch nicht auf jede beliebige Lithium-Ionen-Zelle, vor allem im experimentellen Maßstab, übertragen werden [204].

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie war eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit häufig angewandte Charakterisierungsmethode. Sie war ein fester Bestandteil der Charakterisierungsroutine (vgl. Kapitel 5.4.1) und wurde begleitend zu vielen elektrochemischen Untersuchungen von Batterie-Experimentalzellen unterschiedlichster Konfiguration hinsichtlich Aktivmaterialien und Separatoren angewandt.

2.3.4 Methode der verteilten Relaxationszeiten

Die Interpretation von EIS-Spektren ist häufig sehr komplex, vor allem bei Systemen wie etwa einer Lithium-Ionen-Batterie, da es sehr viele Prozesse gibt, die sich in der klassischen Darstellung (Nyquist) aufgrund ähnlicher Zeitkonstanten überlappen und somit nur schwierig zugeordnet werden können [205,206]. Ein Beispiel ist der bereits diskutierte Abschnitt in der Nyquist-Darstellung in Abbildung 2.12, der die Graphit-Anode beschreibt. Die darin enthaltenen Informationen zum Ladungsdurchtrittswiderstand und der SEI können hieraus nicht zweifelsfrei voneinander getrennt werden. Die Methode der verteilten Relaxationszeitkonstanten (engl.: *distribution of relaxation times* - DRT) ermöglicht hingegen die Auflösung eines EIS-Spektrums in Form einer unendlichen Anzahl von in Reihe geschalteten, infinitesimal kleinen RC-Gliedern (Voigt-Schaltung) und die somit bessere Auflösung der in einem System ablaufenden Prozesse [207–209]. Im Falle von resistiv-kapazitiv dominierten Systemen wie einer Brennstoffzelle oder einer Lithium-Ionen-Batterie ergibt sich somit die Möglichkeit neben den Informationen aus der Nyquist- oder Bode-Darstellung eines EIS-Spektrums noch weitere Hinweise auf untergeordnete Polarisierungseffekte zu erhalten, wie beispielsweise den Einfluss von Grenzschichten

mit geringem Beitrag zur Gesamt-Impedanz [210–213]. Die Impedanz von N parallelen RC-Gliedern $Z_{RC,k}$ wird mittels der Beziehung

$$Z_{RC,k} = \frac{R}{1 + j\omega\tau_{RC,k}} \quad (2.31)$$

beschrieben und hat jeweils eine individuelle Zeitkonstante ($\tau_{RC,k} = R \cdot C$) mit $k = 1 \dots N_\tau$. Jedes RC-Glied trägt zur Gesamtpolarisation des elektrochemischen Systems bei, wobei diese in Form der Verteilungsfunktion h_k beschrieben wird. Somit wird das Impedanzspektrum der Verteilung der Relaxationszeiten folgendermaßen anhand der Gleichung

$$Z_{DRT}(j\omega) = \sum_{k=1}^{N_\tau} \frac{h_k}{1 + j\omega\tau_k} = R_{Pol} \sum_{k=1}^{N_\tau} \frac{g_k}{1 + j\omega\tau_k} \quad (2.32)$$

beschrieben. Die normalisierte Verteilung der Relaxationszeiten wird mittels g_k und der Gesamtpolarisationswiderstand mittels R_{Pol} beschrieben. Korrespondierend beschreibt $h(\tau)$ den absoluten und $g(\tau)$ den relativen Widerstandsbeitrag einzelner Prozesse des elektrochemischen Systems zur Gesamtpolarisation [213].

Die Berechnung der DRT erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mittels des Tools *ec-idea* aus einer gewichteten Summe von Real- und Imaginärteilen der Impedanz. Dabei handelt es sich um ein schlecht gestelltes Problem, das eine Regularisierung erfordert, da es ansonsten eine verstreute numerische Lösung ergibt, die physikalisch nicht interpretierbar ist [213]. Die Regularisierung erfolgt über eine Tikhonov-Regularisierung. Hierbei stellt der Regularisierungsparameter λ eine Stellschraube zur Beeinflussung des Berechnungsergebnisses dar. Über die Regularisierung können eventuelle Störsignale in den EIS-Daten kompensiert und die Verteilungskurve geglättet werden [214]. Den Einfluss des Tikhonov-Regularisierungsparameters zeigt der in Anhang C, Abbildung C-2.3 dargestellte Vergleich mehrerer DRT einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie.

Bei der DRT-Methode ergeben sich verschiedene Peaks, wobei jeder dieser Peaks sowie dessen Peak-Frequenz einem bestimmten physikalischen Prozess im untersuchten System zugeordnet werden kann. Das Integral jedes Peaks ist gleichbedeutend mit dem Beitrag des jeweiligen Prozesses zur Impedanz des Gesamtsystems [199].

In Abbildung 2.13 ist die DRT sowie die qualitative Zuordnung einzelner Effekte der in Abbildung 2.12 (siehe Kapitel 2.3.3) dargestellten EIS-Analyse einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie aufgetragen. Während in der Nyquist-Darstellung drei grundsätzliche Teil-Impedanzen (Anode, Kathode, Diffusion) zugeordnet werden können, ist bei der DRT im Bereich von 10^1 Hz bis 10^3 Hz der der Graphit-Anode (I) zuzuordnende Einflussbereich [199], wobei sich dieser in weitere zwei Peaks aufteilen lässt. Dies ermöglicht eine detailliertere Interpretation der in der Zelle ablaufenden physikalischen Prozesse.

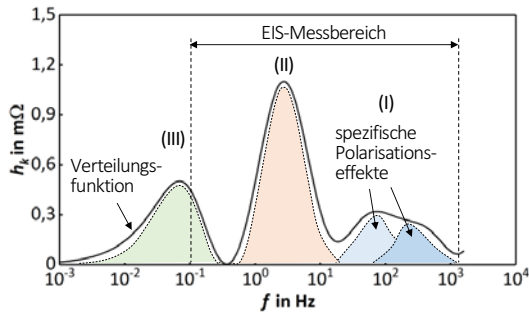


Abbildung 2.13: DRT ($\lambda = 1$) am Beispiel einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie (Typenbezeichnung CGR18650CG; Panasonic, JPN) bei einem SOC von 100 % – mit schematischer Zuordnung der einzelner Polarisationsverluste; Darstellungsweise nach [204].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich elektrochemische Untersuchungen an Graphit|LFP-Experimentalzellen, meist in Verbindung mit neuartigen gläsernen Separatoren, durchgeführt. Dabei wurden die Zellen definiert gealtert, wobei währenddessen EIS-Messungen durchgeführt wurden. Mit der DRT-Methode wurde versucht, einige spezifische physikalische und elektrochemische Prozesse sowie Alterserscheinungen besser zuzuordnen. Die Berechnung der DRT erfolgte stets mittels des Tools *ec-idea*. Informationen zur Vorverarbeitung der EIS-Daten zur Berechnung der DRT ist in Kapitel 5.4.4 zusammengefasst.

Die Interpretation einzelner Verlustbeiträge sowie die Zuordnung zu den individuellen Zell-Komponenten wie Graphit und dessen Elektrode/Elektrolyt-Interphase (SEI) sowie der LFP-Kathode erfolgt anhand den Angaben in einschlägiger Literatur. Dabei muss beachtet werden, dass sich die angegebenen Frequenzbereiche mit sich ändernder Temperatur oder sich änderndem Ladezustand der Zelle verschieben können. Generell wird eine Verschiebung der Peak-Maxima hin zu kleineren Zeitkonstanten bei geringeren Temperaturen oder Ladezuständen beobachtet [199,204,215–217].

Die Graphit-Anode zeigt Polarisationsverluste im Frequenzbereich von 10 – 1000 Hz [199,215], wobei für deren Elektrode/Elektrolyt-Interphase (SEI) eine typische Frequenz zwischen 100 – 300 Hz beschrieben wird [146,199,213–216,218,219]. Die LFP-Kathode zeigt ihren Einfluss bei Frequenzen zwischen 1 und 10 Hz [216,218], wobei Frequenzen um 1 Hz auch dem Ladungsdurchtritt der Graphit-Anode bei niedrigen Zell-Ladezuständen zugeordnet werden [146,215]. Ohmsche bzw. Kontaktverluste (Elektroden-Aktivmaterial/Stromkollektor) werden bei Frequenzen ab 10 kHz sichtbar, spielen jedoch bei der im Rahmen dieser Arbeit geführten Interpretation der DRT eine untergeordnete Rolle. Ebenso verhält es sich bei diffusionsdominierten Prozessen (z.B. Festkörperdiffusion), die sich zunehmend im Sub-Hertz-Bereich zeigen [199,206,213] und somit überwiegend außerhalb des untersuchten Frequenzbereiches bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EIS-Analyse befinden.

3. Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien - Stand der Technik

Separatoren sind wichtige Bauteile, welches maßgeblich die Sicherheit, aber auch spezifische Leistungsmerkmale von Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten beeinflussen können. Nachfolgend werden einige Anforderungen an Separatoren heutiger Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt. Zusätzlich erfolgt die Zusammenfassung relevanter Informationen einiger kommerzieller Separatoren zweier unterschiedlicher Klassen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Referenz für die entwickelten glasbasierten Separatoren dienen.

Generelle Anforderungen an Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien

Von der Batterieindustrie werden diverse Anforderungen an Separatoren gestellt. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Generelle Anforderung an Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien [17,92,220].

Parameter / Einheit	Anforderung
Dicke in μm	< 25
MacMullin Zahl [-]	< 8
Porosität in %	\sim 40
Porengröße in μm	< 1
Thermische Beständigkeit in $^{\circ}\text{C}$	> 200
Temperaturabhängige Schwindung in %	< 5 (bei 90°C für 60 min)
Dimensionale Stabilität	kein Aufrollen, nur flache Gestalt
Chemische Stabilität	> Lebensdauer der Batterie
Benetzbarkeit mit Batterie-Elektrolyten	schnell über die gesamte Separator-Fläche
Zugfestigkeit in N/mm^2 bei max. Dehnung in %	< 2 % (in Maschinenlaufrichtung bei $6,8 \text{ N}/\text{mm}^2$)

Die Kriterien unterscheiden grundsätzlich zwischen sicherheitsrelevanten, leistungsbestimmenden und fertigungstechnisch bedeutsamen Eigenschaften. Diese Anforderungen sind demnach nötig, um eine

möglichst unkomplizierte Zell-Assemblierung bei gleichzeitig guten Zell-Eigenschaften und ausreichender Zell-Sicherheit gewährleisten zu können. Wichtig für die Zellfertigung ist einerseits eine gewisse mechanische Stabilität, da diese Prozesse meist Rolle-zu-Rolle-Verfahrenswege beinhalten und somit eine bestimmte Zugfestigkeit erfordern [92]. Andererseits zählt die Benetzbarkeit des Separators mit Batterie-Elektrolyten zu einer wichtigen Größe, welche die Geschwindigkeit der Zell-Assemblierung mitbestimmt. Der Separator sollte demnach möglichst schnell und gleichmäßig vom Elektrolyten benetzt werden können.

Eigenschaften, welche das elektrochemische Verhalten direkt beeinflussen können, sind die Porosität, die mittlere Porengröße und die Separatordicke, da dadurch die Ionenleitfähigkeit mitbestimmt wird.

Bestimmende Eigenschaften für die Zell-Sicherheit sind beispielsweise die thermische und chemische Stabilität der Separatoren. Dabei muss der Separator auch bei erhöhten Temperaturen dimensional stabil sein und sollte nicht schwinden. Die chemische Stabilität des Separators muss über die komplette Lebensdauer des Batteriespeichers oder für mindestens 10 Jahre gegeben sein [92].

Mikroporöse Polymer-Separatoren

Separatoren der ersten Generation von Lithium-Ionen-Batterien sind mikroporöse Polymerfolien, welche heutzutage weiterhin ein breites Anwendungsspektrum finden. Man unterscheidet zwischen einlagigen (Monolayer) und mehrlagigen Membranen (Multilayer). In Abbildung 3.1 sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen entsprechender Exemplare dargestellt [17].

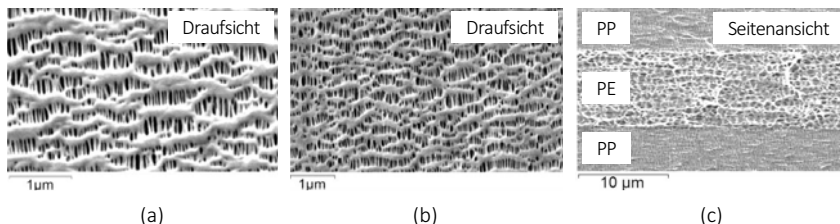


Abbildung 3.1: Polyolefin-basierte Separatoren [17], **a:** Monolayer Separator aus Polypropylen (am Beispiel eines Celgard® 2400), Multilayer-Separator mit Shut-Down Mechanismus (am Beispiel eines Celgard® 2325), **b:** Draufsicht, **c:** Seitenansicht.

- **Herstellung**

Mikroporöse Polymerfolien werden üblicherweise über eine nasse oder trockene Verfahrensrouten hergestellt. Die Separatoren unterscheiden sich lediglich in der Gestalt ihrer Poren und sind somit für unterschiedliche Anforderungsprofile aufgrund eines differenzierenden Leistungsprofils passend. Beide Wege beinhalten einen Extrusionsschritt zur Herstellung dünner Polymerfilme und eine anschließende Reckung zur Erzeugung der Porosität [4].

- **Sicherheitsmechanismus durch Abschaltung elektrochemischer Reaktionen**

Mehrlagige Polymer-Separatoren, wie etwa der in Abbildung 3.1c gezeigte Polymer-Trilayer Separator (Celgard® 2325), haben einen integrierten Abschaltmechanismus (engl.: *shut-down mechanism*). Zwei mikroporöse PP-Lagen umschließen eine mikroporöse PE-Lage. Bei ansteigender Zell-Temperatur über den Schmelzpunkt des PE schmilzt diese Lage und verschließt die Poren der PP-Lage und der Ionenfluss zwischen beiden Elektroden kommt zum Erliegen. So soll ein weiterer Anstieg der Zell-Temperatur vermieden werden. Da der Schmelzpunkt der PP-Lage höher ist als der der PE-Lage, ist eine Separation der Elektroden auch im Falle des *Shut-Downs* gegeben [221].

- **Spezifische Kennwerte**

In Tabelle 3.2 sind typische, in der Praxis erreichbare Daten eines Polymer-Monolayer Separators (Celgard® 2400) und eines Polymer-Trilayer Separators (Celgard® 2325) aus Literatur und Hersteller-Datenblättern zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Leistungsdaten von kommerziellen Polymer Mono- und Multilayer Separatoren am Beispiel eines Celgard® 2325 und Celgard® 2400 [17,87,222,223].

Parameter / Einheit	Celgard® 2325	Celgard® 2400
Material	PP PE PP	PP
Dicke in μm	25	25
MacMullin Zahl [-]		7 – 18
Porosität in %	41	37
Porengröße in μm (in TD / MD)	0,09 x 0,04	0,1 x 0,04
Thermische Beständigkeit in $^{\circ}\text{C}$	134 (PE) / 165 (PP)	165 (PP)
Temperaturabhängige Schwindung in %	2,5 (90 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min)	2 (90 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min)
Mechanische Stabilität in N/mm^2 (MD*/ TD**)	186 / 13	127 / 13

* Maschinenlaufrichtung (engl.: *machine direction* – MD)

** Transversalrichtung (engl.: *transvers direction* – TD)

Polymere-Keramik-Komposit-Separatoren

Beschichtungen von mikroporösen Polymerfolien mit anorganischen Partikeln sind die konsekutive Weiterentwicklung von Polymer-Standardseparatoren hin zu mehr Sicherheit und besseren elektrochemischen Zell-Eigenschaften. Diese Art von Separatoren in all ihren unterschiedlichen Variationen stellt die am meisten verwendete Technologie heutzutage dar.

In Abbildung 3.2 sind eine Prinzipskizze [92] und Elektronenmikroskop-Aufnahmen eines kommerziellen Polymer-Keramik-Verbundseparators dargestellt.

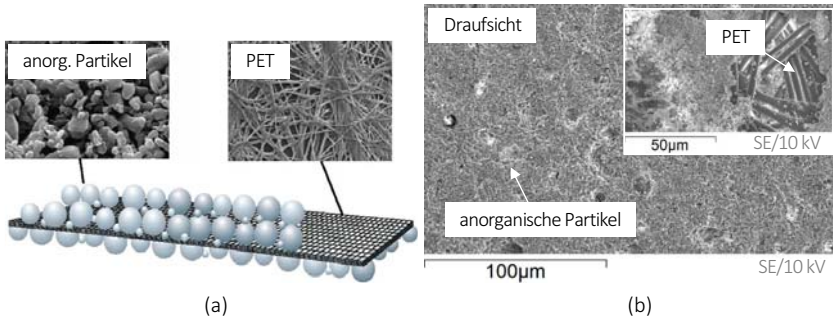


Abbildung 3.2: Polymer-Separatoren mit beschichteten anorganischen Mikrometer-Partikeln (am Beispiel eines Evonik Separion® S240P30), **a:** schematische Darstellung des Aufbaus [92] (modifiziert), **b:** Elektronenmikroskop-Aufnahme der Oberfläche und einer Stelle mit freiliegender PET-Vliesstoffmatrix (Inset).

- **Herstellung**

Die Basis für diese Separatoren-Bauweise, diskutiert am Beispiel eines Separion® Typ S240P30, ist ein Vliesstoff aus Polyethylenterephthalat (PET). Dieser wird nachträglich mit anorganischen Partikeln, beispielsweise aus SiO_2 oder Al_2O_3 , beidseitig beschichtet. Die Partikel selbst sind nanoskalig und werden häufig über einen nasschemischen Prozess hergestellt. Die Partikelgröße bestimmt hierbei physikalische Größen wie etwa die Porengröße. Der Komposit-Separator wird schlussendlich von einem Silan-basierten Binder zusammengehalten und erhält somit einen hydrophilen Charakter. Dies spiegelt sich auch in der für diese Art von Separatoren guten Benetzbarkeit mit organischen Batterie-Elektrolyten wider [92].

- **Sicherheitsmechanismus durch minimale Schwindung**

Mit anorganischen Partikeln beschichtete, mikroporöse Polymerfolien weisen eine hohe dimensionale Stabilität bei erhöhten Temperaturen auf (engl.: *no shrinkage mechanism*). Bei einer sich stetig erhöhenden Temperatur aufgrund eines Schadensfalles oder einer Fehlfunktion der Zelle schmilzt zwar die innenliegende Polymer-Vliesmatrix, die anorganischen Partikel bleiben jedoch intakt, da deren Schmelzpunkte meist deutlich höher als jene der Polymere liegen. Dadurch wird in den allermeisten Fällen die räumliche Separation der beiden Batterie-Elektroden aufrechterhalten, da die Schwindung in der Regel minimal ist [17,92].

- **Spezifische Kennwerte**

In Tabelle 3.3 sind typische in der Praxis erreichbare Daten eines Polymer-Separators mit einer Beschichtung von anorganischen Partikeln (Evonik Separion® S240P30) aus der Literatur und aus Hersteller-Datenblättern zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Leistungsdaten von kommerziellen Polymer-Separatoren mit anorganischer Beschichtung am Beispiel eines Evonik Separion® S240P30 [87].

Parameter / Einheit	Evonik Separion® S240P30
Material (Substrat/Beschichtung)	PET-Vlies (Al ₂ O ₃ / SiO ₂)
Dicke in µm	28
MacMullin Zahl [-]	8,6
Porosität in %	48
Porengröße in µm	0,1
Thermische Beständigkeit in °C	250
Temperaturabhängige Schwindung in %	< 1 (200 °C)
Mechanische Stabilität in N/mm ² (MD)	21

Chemisch-aktive Separatoren

In der Literatur werden einige wenige Arbeiten zu Separatoren mit einer chemisch-aktiven Phase beschrieben. Dabei werden meist funktionalisierte Polymer-Separatoren oder Binder erprobt, um die Elektrochemie in der Batteriezelle zu optimieren. Das am meisten diskutierte Ziel ist das Binden von mehrwertigen Übergangsmetall-Ionen wie etwa Mangan-, Cobalt-, oder Eisen-Ionen. Diese werden von Produkten aus Korrosionsreaktionen innerhalb des Elektrolyten wie etwa HF aus dem Kathoden-Aktivmaterial gelöst und durch eine fortschreitende Be- und Entladung der Batterie in die SEI auf Graphit-Anode eingelagert. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Anode vermindert (vgl. Kapitel 2.1.5). Ein alternativer Ansatz setzt an der direkten Neutralisation von im Elektrolyten entstehender HF an, um die Korrosion der Kathode zu unterbinden.

Es handelt sich bisher meist um Machbarkeitsstudien, die noch keine Relevanz für eine kommerzielle Verwendung haben. Die Funktionalisierungen bestehen beispielsweise aus der Gruppe der Kronenether oder Kryptanden, einer zyklischen Etherverbindung aus Ethylenoxyeinheiten, die in der Lage ist, die diskutierten Ionen zu binden [224,225]. Weiterhin zeigen Iminodiessigsäuren mit Natriumsalzen in Divinylbenzolen [226], maleinsäurebasierte Lithiumsalze [227] und Natriumedetat (EDTA) [228] einen positiven Effekt auf die Zellalterung.

Bemerkung zur Dicke heutiger Separatoren

Der Stand der Technik umfasst mittlerweile Separatoren mit einer Dicke von etwa 5–7 µm. Dabei handelt es sich meist um Keramik-Polymer-Verbundseparatoren nach Vorbild des bereits vorgestellten Separion® S240P30, welche beispielsweise in Lithium-Ionen-Batterien von Smartphones eingesetzt wurden. Solch dünne Separatoren sind jedoch für heutige Hochenergie-Zellen ein unkalkulierbares Sicherheitsrisiko [229]. Somit sind weiterhin Separatoren mit Dicken um etwa 25 µm, ähnlich wie bei den Modellen, welche im Rahmen dieser Arbeit als Referenz-Separatoren verwendet wurden, als der „elektrochemisch sichere“ Stand der Technik zu bezeichnen.

4. Konzeption und Ziele der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung glasbasierter Separatoren für Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien, wobei diese die folgenden Eigenschaften aufweisen sollen:

- Temperaturstabilität bis mindestens 500 °C
- chemische Aktivität mit Verbesserung der elektrochemischen Zell-Eigenschaften
- zügige Benetzbarkeit mit organischen Batterie-Elektrolyten
- flexibles Design
- skalierbare Prozessierung

Zur grundsätzlichen Umsetzung der Aufgabenstellung wurden zwei Konzepte verfolgt. Als Grundbaustein der Separatoren wurden dünne, flächige Glaspartikel (Glasflakes) verwendet. Diese wurden zur Entwicklung praktikabler Separatoren mit Hilfe eines Binders in ein Glasfaser-Basisvlies als Füllstoff integriert oder direkt auf Batterie-Elektroden (mit der optionalen Beigabe von Glas-Kurzfasern) aufgebracht (vgl. Abbildung 4.1). Durch die Verwendung von Glasflakes wird zugleich die Stabilität gegen Temperaturen jenseits von 250 °C (maximale Temperaturstabilität kommerzieller Separatoren; vgl. Kapitel 3) aber auch eine gewisse Flexibilität der Separatoren gewährleistet bzw. ermöglicht.

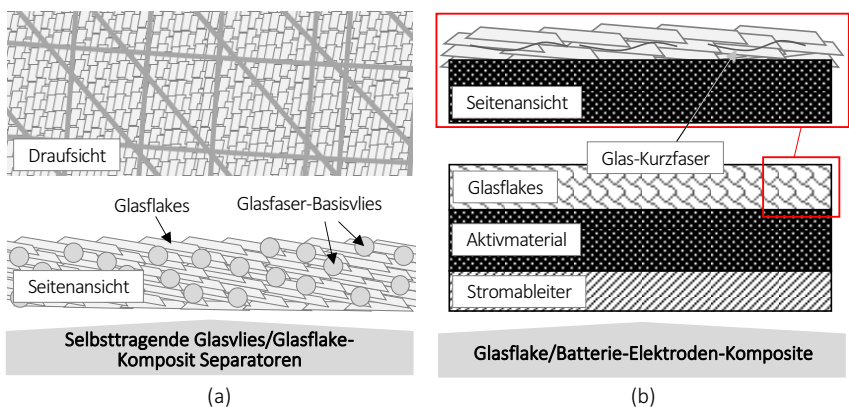


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau glasbasierter Batterie-Separatoren (schematisch), **a:** selbsttragende Glasvlies/Glasflake-Komposit-Separatoren, **b:** Glasflake/Batterie-Elektroden-Komposite.

Neben der praktischen Umsetzung der Separatorenkonzepte war die Untersuchung der prinzipiellen Funktion sowie die Erarbeitung eines tiefgreifenden Verständnisses der elektrochemischen Funktionsweise glasbasierter Separatoren ein weiteres übergeordnetes Ziel der vorliegenden Arbeit. Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Separatoren wurde zunächst die Wechselwirkung zwischen Glas und einem organischen Batterie-Elektrolyten auf einfachster Ebene beurteilt. Dazu wurden einzelne Glasflakes unterschiedlicher Materialzusammensetzungen und Morphologie auf deren Verhalten im Batterie-Elektrolyten und in Batterie-Experimentalzellen mit unterschiedlichen Elektroden-Aktivmaterial-Kombinationen untersucht.

Das Verständnis für die Funktionsweise der Separatoren bildete die Grundlage zur Optimierung selbiger und somit zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften der Batterie-Gesamtzelle. Dabei wurden zwei unterschiedliche Optimierungsstrategien verfolgt. Über eine Optimierung der Glas-Morphologie von unporös zu porös wurde vorwiegend versucht, die Ladungsträgerdiffusion durch den Glas-Separator zu verbessern. Eine Anpassung der Glaszusammensetzung hin zu einer gewissen chemischen Aktivität, ausgelöst durch die Wechselwirkung von Glas und Batterie-Elektrolyt, zielte ferner auf eine Optimierung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab, um dort die Ladungsträgerdiffusion zu verbessern. In Abbildung 4.2 sind die beschriebenen Herangehensweisen zur Optimierung glasbasierter Separatoren schematisch dargestellt.

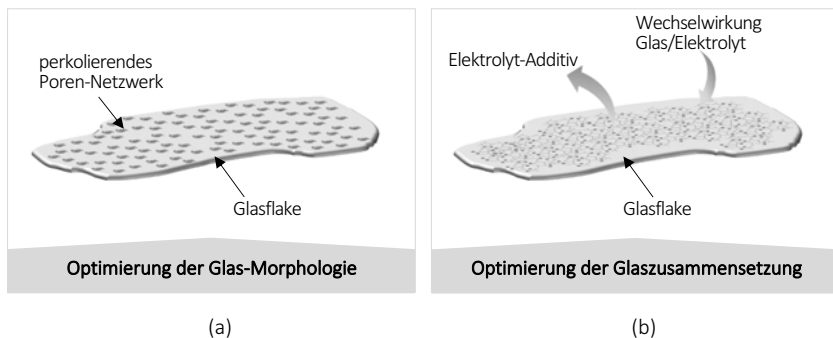


Abbildung 4.2: Konzepte zur Optimierung von auf Mikrometer-Glasflakes-basierenden Separatoren zum Einsatz in Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien, **a:** Optimierung der Glas-Morphologie, **b:** Optimierung der Glaszusammensetzung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden somit Glasflakes dreier unterschiedlicher Glaszusammensetzungen sowie dreier unterschiedlicher Glas-Morphologien auf deren elektrochemisches Verhalten in der Funktion als Separatoren in Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Die Glasflakes mit dem komplettesten elektrochemischen Eigenschaftsprofil wurden verwendet, um die in Abbildung 4.1 dargestellten Konzepte praktisch umzusetzen, zu optimieren und mit kommerziell erhältlichen polymerbasierten Separatoren auf deren physikalisches und elektrochemisches Eigenschaftsprofil zu vergleichen.

5. Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel beinhaltet Einzelheiten zur Herstellung und Präparation von Edukten und Produkten. Weiterhin werden einige Methoden sowie deren Parametrisierung zur Ermittlung physikalischer und elektrochemischer Charakteristika der Separatoren zusammengefasst.

5.1 Herstellung von Glasflakes unterschiedlicher Dicken und Morphologien

Zur Erprobung als Separatoren wurden Glasflakes dreier unterschiedlicher Materialzusammensetzungen sowie dreier unterschiedlicher Morphologien hergestellt. Die verwendeten Glas-Basiszusammensetzungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Gemengezusammensetzungen von Natrium-Borosilikatglas (GF_1), Lithium-Borosilikatglas (GF_2) und Lithium-Silikatglas (GF_3) zur Herstellung von Mikrometer-Glasflakes.

Komponente (chem. Formel)	Massenanteile der Komponenten in %		
	Natrium-Boro- silikatglas (GF_1)	Lithium-Boro- silikatglas (GF_2)	Lithium- Silikatglas (GF_3)
SiO ₂	49	49	67
B ₂ O ₃	41	41	-
Na ₂ O	8	-	-
Li ₂ O	-	8	33
∑ Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , BaO, K ₂ O	2	2	-

Bei den ausgewählten Gläsern handelt es sich um ein Natrium-Borosilikatglas (i.F. GF_1), ein Lithium-Borosilikatglas (i.F. GF_2) und ein Lithium-Silikatglas (i.F. GF_3). Die ersten zwei Zusammensetzungen sind entmischbare Glassysteme, d.h. nach der ursprünglichen Formgebung kann durch eine anschließende Temperung bei einer gewissen Temperatur über dem Glasübergangspunkt T_g und einer bestimmten Verweilzeit eine Phasenseparation bewirkt werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit über einen nachträglichen Laugungsprozess poröse Gläser herzustellen (vgl. Kapitel 2.2.2).

Das Lithium-Silikatglas ist nicht in diesem Maße entmischbar wie die genannten Borosilikatgläser und eignet sich demnach nicht zur Herstellung poröser Gläser. Es wurde jedoch aufgrund des hohen Lithium-Gehaltes und der damit attestierten chemischen Ähnlichkeit zu in Lithium-Ionen-Batterien vorkommenden Elementen als weiteres Vergleichsglas ausgewählt.

5.1.1 Rotationszerstäubung von Glasschmelzen

Zur Herstellung von Glasflakes wurde das Prinzip der Rotationszerstäubung genutzt (vgl. Abbildung 5.1). Dabei wurde eine Glasschmelze (I), manuell oder maschinell, in einen sich mit hoher Geschwindigkeit (> 1000 1/min) drehenden, vorbeheizten und tassenförmigen Zerstäuber (II) mit einem definierten Durchsatz überführt. Durch die Drehbewegung des Zerstäubers und die dadurch ausgelösten Zentrifugalkräfte wird die Glasschmelze über den Rand des Zerstäubers ausgetragen (III) und formt eine Glaslamelle (IV), welche gleichzeitig gestreckt und abgekühlt wird bis diese schlussendlich in flächige Glaspartikel (V) zerbricht.

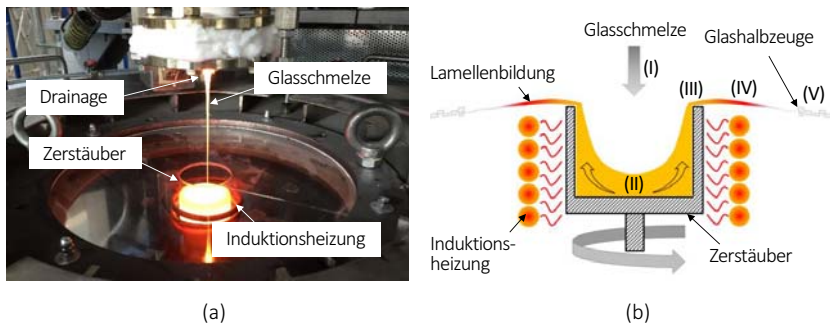


Abbildung 5.1: Rotierende, beheizte Metalltasse zur Zerstäubung von Flüssigkeiten oder Glasschmelzen, **a:** Zuführung einer Glasschmelze in einen beheizten Rotationszerstäuber, **b:** schematische Darstellung des Rotationszerstäubungsprozesses (Ansicht im Querschnitt).

Die Herstellungsrouten von Glasflakes der drei unterschiedlichen Materialzusammensetzungen unterschieden sich bei der Bildung der Schmelzphase sowie bei der Zuführung dieser in den Rotationszerstäuber, welcher in Abbildung 5.1b dargestellt ist. Die Schmelze des Natrium-Borosilikatglases wurde in einem sog. Mini-Melter (s. Anhang C, Abbildung C-5.1a) erschmolzen und über eine temperierte Düse (Drainage) und durch eine Blende mit definiertem Durchmesser, in den Zerstäuber überführt (Parametrisierung, s. Anhang C, Tabelle C-5.1). Das Lithium-Borosilikatglas sowie das Lithium-Silikatglas wurden stattdessen in Platin/Rhodium-Schmelztiegeln mit etwa 200 ml Fassungsvermögen innerhalb eines konventionellen Hochtemperaturofens erschmolzen und per Hand in den Zerstäuber gegossen. Als Dosierhilfe fungierte ein Trichter aus Aluminiumoxid über dessen speziell angepassten Auslassdurchmesser ein geregelter Durchsatz gewährleistet werden konnte.

5.1.2 Vycor-Prozess

Der in Kapitel 2.2.2 beschriebene Vycor-Prozess wurde verwendet um Glasflakes mit einem perkolierenden Poren-Netzwerk herzustellen. Der Prozess wurde dahingehend modifiziert, dass auf die nach der Laugung üblicherweise anschließende Sinterung bei Temperaturen von etwa 1000 °C verzichtet wurde, da andernfalls eine unerwünschte Agglomeration der Glasflakes und eine Minimierung der Porosität festzustellen wäre. Weiterhin wurde der für gewöhnlich zweiteilige Laugungsvorgang auf drei Laugungsschritte erweitert und bestand nun aus Vorbehandlung, Hauptlaugungsvorgang und Nachbehandlung.

Der Gesamtprozess gliedert sich somit in drei Hauptprozessschritte - dem Schmelz- und Formgebungsvorgang (s. Kapitel 5.1.1), der Phasenseparation der Glashalbezeuge und dem dreistufigen Laugungsvorgang.

Ausgangsmaterial

Für die Herstellung poröser Glasflakes wurden Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1) verwendet. Nach dem Schmelzvorgang und der Formgebung wurden explizit keine Klassierungsschritte vorgenommen, da größere Glasflakes während der nachfolgenden Prozesskette leichter handzuhaben waren. Die Glasflakes zerbrechen während des Prozesses aufgrund freiwerdendem thermisch induzierten Stress, der Erzeugung neuer Oberflächen, Ionenaustausch und Hydrierung in kleinere Partikel [230–232].

Temperaturbehandlung

Die nötige Phasenseparation wurde mittels einer Temperaturbehandlung eingestellt. Das gewählte Temperaturprofil ist in Abbildung 5.2a dargestellt. Als Zieltemperatur zur Phasenseparation wurde als Kompromiss zwischen der Erzeugung möglichst großer Poren und der Vermeidung unerwünschter Oberflächensinterung eine Temperatur von 600 °C mit einer Verweilzeit von 72 h gewählt. Zusätzlich wurden jeweils zweistündige Verweilzeiten bei den Glasübergangstemperaturen der Natriumborat-Phase $T_{g,Borat}$ und der des unbehandelten Glases $T_{g,Glas}$ hinzugefügt, um eine bessere Entmischung zu erreichen. Die Berechnung materialabhängiger glasspezifischer Parameter wie Glasübergangstemperaturen erfolgte mit Hilfe der Software *SciGlass*.

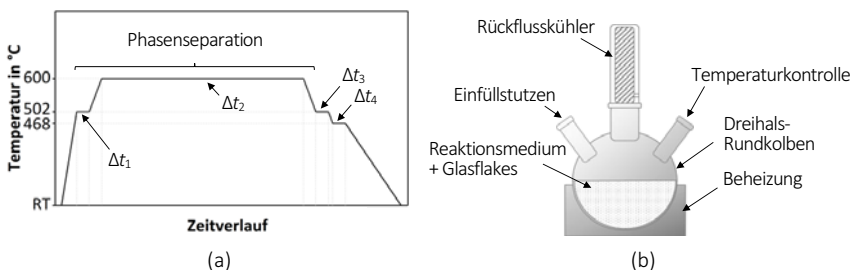


Abbildung 5.2: Prozessierung von Borosilikatgläsern über die Vycor-Route, **a:** beispielhafte Temperaturbehandlung zur Separation von Silikat- und Alkaliborat-reichen Phasen, **b:** prinzipieller Versuchsaufbau zur Laugung entmischter Gläser.

Tabelle 5.2: Nomenklatur und Parametrisierung der Temperaturbehandlung zur Entmischung von Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1).

Nomenklatur	Start- / Zieltemperatur in °C	Heizrate in °C/h	Weitere Informationen
GF_1-A	RT / 502	200	$T_{g,Glas}$
Δt_1		Verweilzeit 2 h	
	502 / 600	50	Entmischungs-Zieltemperatur
Δt_2		Verweilzeit 72 h	Phasenseparation
	600 / 502	50	$T_{g,Glas}$
Δt_3		Verweilzeit 2 h	
	502 / 468	50	$T_{g,Borat}$
Δt_4		Verweilzeit 2 h	
GF_1-B	468 / RT	50	-

Laugungsvorgang

Die Nomenklatur und die jeweilige Parametrisierung der einzelnen Laugungsschritte des dreistufigen Laugungsvorganges sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Nomenklatur und Parametrisierung des dreistufigen Laugungsvorganges von phasen-separierten Natrium-Borosilikat-Glasflakes (Typ GF_1-B).

Nomenklatur	Laugungsschritt	Parameter	Wert / Typ	Einheit
GF_1-C-1	Vorbehandlung	Temperatur	25	°C
		Laugungsdauer	5	min
		Laugungsmedium	HF	-
		Stoffmengenanteil	3	mol/l
GF_1-C-2	Laugung	Temperatur	90	°C
		Laugungsdauer	15	h
		Laugungsmedium	HCl	-
		Stoffmengenanteil	3	mol/l
GF_1-C-3	Nachbehandlung	Temperatur	25	°C
		Laugungsdauer	6	h
		Laugungsmedium	NaOH	-
		Stoffmengenanteil	0,5	mol/l

Die Ätzung mit HF diente der Entfernung einer durch die Thermobehandlung gebildeten dichten Silikat-Schicht auf der Oberfläche der Glasflakes (vgl. Anhang C, Abbildung C-5.2; Tabelle C-5.2) und der nunmehr leichteren Zugänglichkeit der Chlorwasserstoffsäure (HCl) zu den entmischten Natriumborat-Phasen. Da HF empfindlich mit Glas reagiert [117], wurde die Behandlungsdauer auf 5 Minuten begrenzt, ehe die Glasflakes ausgiebig mit destilliertem Wasser gespült wurden. Längere Ätzdauern hätten eine vollständige Auflösung des Glases zur Folge gehabt. Nach Beendigung der HCl-Laugung wurden die Flakes erneut mit destilliertem Wasser gespült. Die anschließende Nachbehandlung mit einer niedrig-dosierten Natronlauge (NaOH) erfüllte zwei Zwecke. Einerseits sollte das auf der Glasflake-Oberfläche sowie in den Poren befindliche kolloidale Silikat entfernt werden, andererseits diente diese Behandlung der Aufweitung der Poren [233].

5.2 Herstellung glasbasierter Separatoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Konzepte für glasbasierte System-Separatoren ausgearbeitet und praktisch umgesetzt - selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren sowie direkt auf Batterie-Elektroden aufgebraute Glasflakes in der Funktion als Separatoren (vgl. Kapitel 4). Hauptbestandteil der glasbasierten Separatoren sind Mikrometer-Glasflakes, die über einen Rotationszerstäubungsprozess hergestellt wurden (s. Kapitel 5.1.1). Zur Erzeugung der Bindung Glasflake/Glasflake, Glasflake/Glasvlies sowie Glasflake/Batterie-Elektroden-Aktivmaterial wurde ein wässriges Natrium-Alginat-Bindersystem verwendet. Auf verfahrenstechnischer Seite bediente sich die Herstellung beider Separatorenkonzepte dem einfachen Verfahren des Rakelns (engl.: *tape casting*) mittels einer Ziehrakel (vgl. Abbildung 5.3).

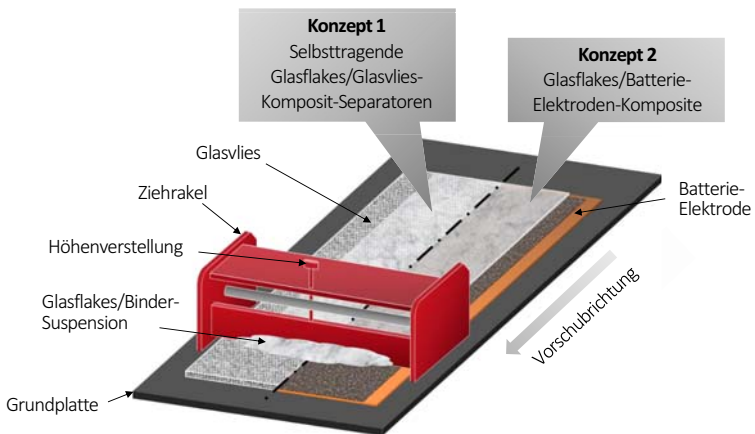


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von selbsttragenden Glasvlies/Glasflake-Komposit-Separatoren und Glasflakes/Batterie-Elektroden-Kompositen mittels Tape Casting.

5.2.1 Ausgangsmaterialien

Glasflakes

Nach dem Rotationszerstäubungsprozess weisen die Glasflakes eine mittlere Kantenlänge größer 1 mm auf (vgl. Abbildung 5.4). Für die Weiterverarbeitung zu Separatoren wurden die Glasflakes wahlweise durch eine Rollmahlung mit anschließender Siebung oder alternativ mit einer Strahlmühle mit kombinierter Windsichtung klassiert. Für die Verarbeitung zu Separatoren wurden Glasflakes mit mittleren Kantenlängen von kleiner 32 μm ($d_{50} \sim 23,1 \mu\text{m}$) und einer mittleren Dicke von etwa 4,8 μm verwendet. Die aus der Strahlmühlen-Mahlung resultierende Partikelgrößenverteilung ist in Anhang C, Abbildung C-5.3 dargestellt.

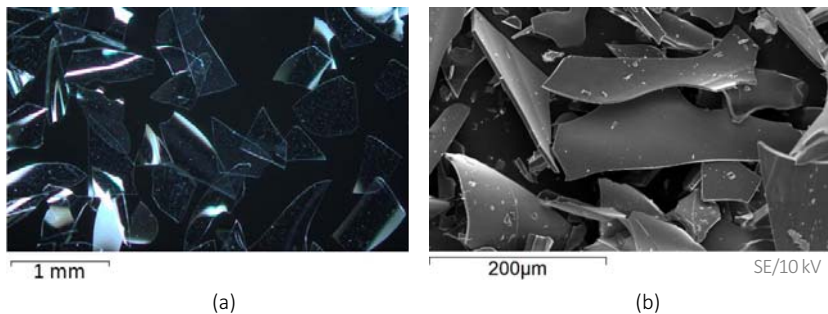


Abbildung 5.4: Mikroskop-Aufnahmen von Natrium-Borosilikat-Glasflakes, **a:** Lichtmikroskop-Aufnahme von unklassierten Glasflakes mit mittlerer Glasflake-Kantenlänge von $< 1 \text{ mm}$, **b:** Elektronenmikroskop-Aufnahme von Glasflakes mit mittlerer Kantenlänge von $< 250 \mu\text{m}$.

Glasvliese

Zur Herstellung selbsttragender, glasbasierter Separatoren wurden kommerziell erhältliche Glasfaser-Basisvliese unterschiedlicher Hersteller als Trägermatrix verwendet (s. Abbildung 5.5).

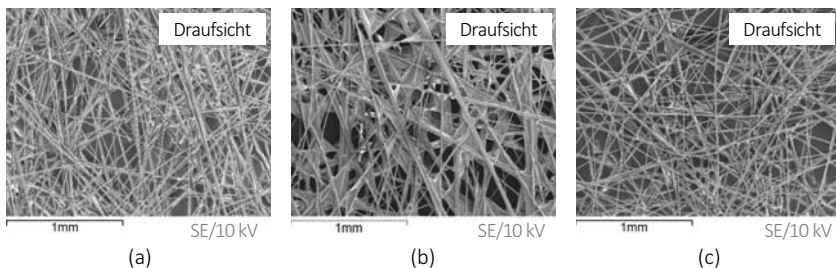


Abbildung 5.5: Elektronenmikroskop-Aufnahmen kommerzieller Glasfaser-Basisvliese, **a:** Johns Manville Typ FF25/2, **b:** Ahlstrom Typ 35G (interne Bezeichnung) **c:** Freudenberg Typ F1785.

Die Basisvliese weisen unterschiedliche Flächengewichte, mittlere Dicken, Faserzwischenräume und Bindersysteme auf (vgl. Tabelle 5.4), welche sich empfindlich auf die Parametrisierung der Kompositbildung auswirken können.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Parameter aus Herstellerdatenblättern kommerzieller Glasfaser-Basisvliese (Johns Manville Corp., USA; Owens Corning, USA; Freudenberg & Co. KG, D) zur Verwendung als Trägermaterial für selbsttragende Glasvlies/Glasflake-Komposit-Separatoren.

Parameter / Einheit	Hersteller und Typenbezeichnung		
	Johns Manville Typ FF25/2	Ahlstrom Typ 35G	Freudenberg Typ T1785
Dicke in μm	300	310	170
Flächengewicht in g/m^2	25	35	14
Faserdurchmesser in μm	10	10	10
Glastyp Faser	E-Glas	E-Glas	E-Glas
Zugkraft in N/50 mm	80 – 105	130 – 190	15 – 23

Binder

Zusammen mit destilliertem Wasser wurde eine 10-prozentige Mischung (Gewichtsanteil des Natrium-Alginat-Binderfeststoffes bezogen auf das Gesamtgewicht der Binder/Wasser-Suspension) angesetzt, wobei die Mixtur über einen Zeitraum von etwa zwei Tagen bei Raumtemperatur mittels eines Magnetrührers vermergt wurde. Die Binderlösung wurde anschließend in einem Zentrifugalmischer zusammen mit den klassierten Glasflakes ($d_{50} \sim 23,1 \mu\text{m}$) zu einer verarbeitbaren, fließfähigen Suspension vermergt. Die Zielviskosität bewegte sich im Rahmen von 10^2 bis $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. In Tabelle 5.5 sind die verwendeten Parameter zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Zusammensetzung und Verarbeitungsparameter einer Glasflake/Binder-Suspension zur Weiterverarbeitung zu glasbasierten Separatoren.

Parameter	Wert bzw. Typ	Einheit
Feststoffanteil in Binderlösung	10	%
Lösungsmittel	Wasser ($\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$)	-
Glasflakes-Typ	Natrium-Borosilikatglas (GF_1)	-
Mittlere Glasflake-Größe (d_{50})	23,1	μm
Glasflake-Gewichtsanteil in Flake/Binder-Suspension	50	%
Umdrehungsgeschwindigkeit Zentrifugalmischer	1500	1/min
Mischdauer	5	min

5.2.2 Selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren

Für die Herstellung selbsttragender Glas-Separatoren wurden Glasfaser-Basisvliese als Trägermaterial und Glasflakes als Füllmaterial verwendet. Die Glasflakes wurden zuvor in einer binderhaltigen Suspension fluidisiert.

Zur Kompositbildung wurde ein Glasfaser-Basisvlies mittels Magneten fixiert. Anschließend wurde die Glasflakes/Binder-Suspension mittels einer Ziehrakel in die Struktur des Glasvlieses innerhalb eines Rakelschrittes (Vorschubgeschwindigkeit 2 mm/min) eingearbeitet.

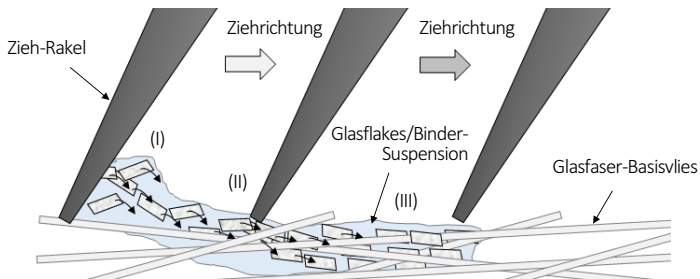


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Integrationsprozesses von Mikrometer-Glasflakes in die offene Struktur eines Glasfaser-Basisvlieses.

Der Integrationsprozess gliedert sich in drei Bereiche (vgl. Abbildung 5.6). Zunächst liegen die Glasflakes ungeordnet und ohne feste Ausrichtung in der Glasflakes/Binder-Suspension vor (I). Während des Rakelprozesses schieben sich die Glasflakes, unterstützt von der Rakelbewegung, gegenseitig in die Vliesstruktur (II) und liegen abschließend überwiegend in horizontaler Ausrichtung zwischen den einzelnen Glasfasern vor (III).

Nach der Kompositbildung wurden die Muster an Luft bei Raumtemperatur getrocknet um makroskopische Trocknungsrisse zu vermeiden, wobei bei geringen Binderanteilen (< 5 % in Bezug auf das Gesamtgewicht des Komposites) auch in einem Vakuumtrockenschrank bei 120 °C getrocknet werden konnte.

5.2.3 Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite

Ähnlich wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, erfolgt die Präparation eines Glasflakes/Batterie-Elektroden-Verbundes, wobei die Glasflakes hier als direkt angebundener Separator fungieren.

Als Beschichtungsgut wurde erneut die identische Glasflakes/Binder-Suspension angesetzt und mittels einer Ziehrakel auf eine Batterie-Elektrode aufgebracht. Als primäres Beschichtungssubstrat wurde eine kommerzielle LFP-Elektrode verwendet. Optional wurden Glas-Kurzfasern zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften beigegeben. Die gewünschte Dicke des Separators wurde

durch die eingestellte Höhe der Rakel definiert, wobei die individuelle Höhe der zu beschichtenden Batterie-Elektrode berücksichtigt wurde.

Ähnlich wie bei der Integration von Glasflakes in die Faser-Zwischenräume der Glasfaser-Basisvliese, erfolgt beim Aufrakeln der Glasflakes/Glasfaser/Binder-Suspension auf die Batterie-Elektrode eine Ausrichtung der Glasflakes in horizontaler Ebene, sodass die Glasflakes in Form einer Ziegelmauerstruktur übereinandergeschichtet sind (vgl. Abbildung 5.7). Durch die Zwischenräume der Glasflakes zueinander ergibt sich eine gewisse Porosität der Separatorenschicht, welche die Funktion als selbiges ermöglicht. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur.

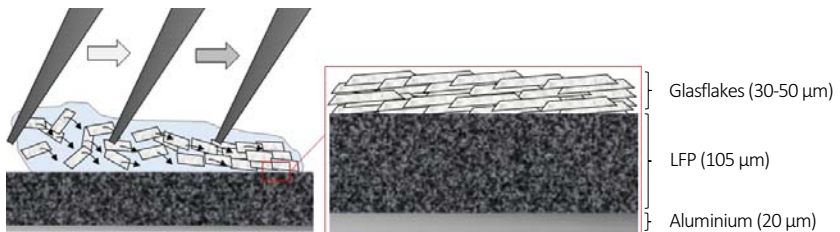


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses von Mikrometer-Glasflakes auf Batterie-Elektroden und der Größenverhältnisse der Komponenten im Glasflakes/LFP-Komposit.

5.3 Analyse der morphologischen und physikalischen Eigenschaften

In diesem Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung der verwendeten Charakterisierungsmethoden zur Analyse physikalischer und morphologischer Eigenschaften, wobei hier zwischen Standard-Analytik (vgl. Tabelle 5.6) und einer speziell zur Durchführung dieser Arbeit angewendeten Methodik zur Charakterisierung von Separatoren unterschieden wird (vgl. Kapitel 5.3.2).

5.3.1 Zusammenfassung der eingesetzten Methoden

Tabelle 5.6: Methoden zur Charakterisierung der Morphologie und weiteren physikalischen Eigenschaften mit jeweiliger Parametrisierung und Zuordnung zu jeweils gemessenen Proben.

Messmethode	Zielsetzung	Parameter	Analytierte Proben / weitere Informationen
Rasterelektronenmikroskopie (REM; LaBe-Kathode)	Morphologie	Beschleunigungsspannung: 3 kV / 10 kV Strahlstrom: 1×10^{-10} A Gold- / Kohlenstoffbedampfung	Glasflakes (unbehandelt), Elektrodenmaterial (unbehandelt, <i>post mortem</i>), Glasvlies/Glasflakes-Komposite, Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite
Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM; Feldemissionskathode)	Morphologie	Beschleunigungsspannung: 3 kV Kohlenstoffbedampfung	Glasflakes (unporös / porös)
Stereomikroskopie (SM)	Morphologie	Vergrößerung: 10 – 100 fach	Glasflakes / Glasvliese
Lichtmikroskopie (LM)	Morphologie	Vergrößerung: 10 – 100 fach	Glasflakes / Glasvliese
Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	Elementanalyse	Punkt-Scan, Flächen-Scan, Linien-Scan	Glasflakes, Elektrodenmaterial, Glasvlies/Glasflakes-Komposite Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite (jeweils unbehandelt, <i>post mortem</i>)
Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	Elementanalyse	Aufschluss mit HF	Glaszusammensetzungen
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	Elementanalyse	Glaszusammensetzungen	Glaszusammensetzungen
Gasadsorption	spez. Oberfläche (BET-Methode)	Arbeitsmedium: N ₂ Vorheizung: 140 °C (bei Analyse gläserner Materialien)	Glasflakes (unporös / porös), Glasvlies/Glasflakes-Komposite
Quecksilber-Intrusions-Porosimetrie	Porosität, Porengröße		Glasflakes (unporös / porös), Glasvlies/Glasflakes-Komposite
Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS)	Elementanalyse	Al K α Monochromator (1486,6 eV) Anregungsspannung 15 kV (50 W)	Glasflakes / Elektrodenmaterialien (<i>post mortem</i>)

5.3.2 Spezielle Analytik zur Charakterisierung von Separatoren

Neben der in Kapitel 5.3.1 aufgeführten Analytik wurden weitere für Separatoren typische Charakterisierungen vorgenommen. Ziel dieser Untersuchungen waren die Ermittlung physikalischer Parameter wie beispielsweise die thermische und mechanische Stabilität sowie das Benetzungsverhalten mit organischen Batterie-Elektrolyten.

Ermittlung der mittleren Dicke von Glasflakes

Die Glasflakes wurden über ein Schleuderverfahren hergestellt (vgl. Kapitel 5.1.1). Bei diesem Verfahren bestimmen unter anderem Parameter wie der Durchsatz, Viskosität oder die Oberflächenspannung der Glasschmelze die schlussendliche Dicke des einzelnen Glasflakes [170]. Da diese Parameter während des Prozesses leicht variieren können, gibt es ebenso Glasflakes mit geringfügig abweichenden Dicken.

Zur Ermittlung der mittleren Dicke wurde ein Querschliff von in Epoxidharz eingebetteten Glasflakes angefertigt und mindestens 100 Glasflakes anhand von Elektronenmikroskop-Aufnahmen vermessen. Das arithmetische Mittel der jeweiligen Dicken wird für die weitere Angabe der Glasflake-Dicke verwendet und beträgt für die zur Herstellung von Separatoren verwendeten Natrium-Borosilikat-Glasflakes (Typ GF_1-A) durchschnittlich 4,8 μm .

Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von Separatoren wurde mittels eines sog. Hot-Oven-Test (ASTM-D1204) und des häufig verwendeten sog. Hot-Punch-Tests charakterisiert.

In Ersterem wurden quadratische Stücke von Separatoren (Kantenlänge 30 mm) einer Temperaturbehandlung unterzogen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Zieltemperatur von 600 °C festgelegt, wobei die jeweilige Temperatur alle 100 °C für 30 Minuten lang gehalten wurde. Zusätzliche Haltetemperaturen von 135 °C (PE) bzw. 166 °C (PP) und 250 °C (PET) kennzeichnen die Schmelzpunkte von in kommerziellen Vergleichseparatoren eingesetzten Polymeren.

Bei jeder Haltetemperatur wurden die Kantenlängen der Proben vermessen. Nach der Beziehung

$$S_{\text{rel}} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100 \% = \frac{a_0 \cdot b_0 - a_1 \cdot b_1}{a_0 \cdot b_0} \cdot 100 \% \quad (5.1)$$

wird die jeweilige relative Schwindung S_{rel} berechnet, wobei A_0 bzw. A_1 die jeweiligen Flächen und a_0 bzw. a_1 und b_0 bzw. b_1 die jeweiligen mittleren Kantenlängen der Probe vor und nach der Temperaturbehandlung markieren (vgl. Abbildung 5.8a).

Beim sog. Hot-Punch-Test wurde ein auf 200 °C erhitzter und abgeflachter Kupferstab (Durchmesser 2 mm) mit einem Abstand von 3 mm über einem Separator platziert (vgl. Abbildung 5.8b). Die Wärmeübertragung erfolgt in diesem Fall durch Konvektion. Zusätzlich wurde für ausgewählte Membranen der Metallstab direkt auf den Separator aufgesetzt, wahlweise auch mit einem bestimmten Anpressdruck.

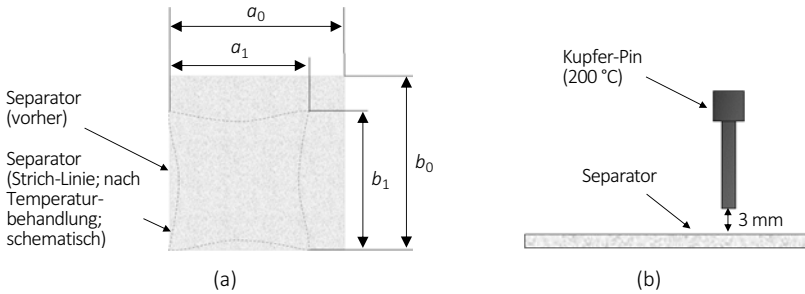


Abbildung 5.8: Analyse der thermischen Stabilität von Separatoren, **a:** temperaturabhängige Schwindung (Hot-Oven-Test nach ASTM-D1204) **b:** konvektiver Wärmeübertrag von einer flächigen, temperierten Metallspitze (Hot-Punch-Test).

Mechanische Stabilität

Zur Ermittlung der mechanischen Stabilität wurden Zug- (ASTM D-638) und Durchstoßversuche (ASTM 1306-90) durchgeführt. Im Falle der Zugversuche wurden die Separatoren (Probenabmessungen 20 x 80 mm) in Längs- (engl.: *machine direction* – MD) und in Querrichtung (engl.: *transvers direction* – TD) untersucht (vgl. Abbildung 5.9a). Dabei wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min gewählt. Ziel der Versuche war die Ermittlung spezifischer Spannungs- und Dehnungswerte.

Bei den Durchstoßversuchen wurde ein Separator mit einem Durchmesser von 14 mm in eine einseitig offene Swagelok®-Zelle zwischen zwei Beilagscheiben fixiert. Anschließend wurde eine halbrunde Kupferspitze (Durchmesser 2 mm) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von erneut 1 mm/min durch die Membran getrieben (vgl. Abbildung 5.9b).

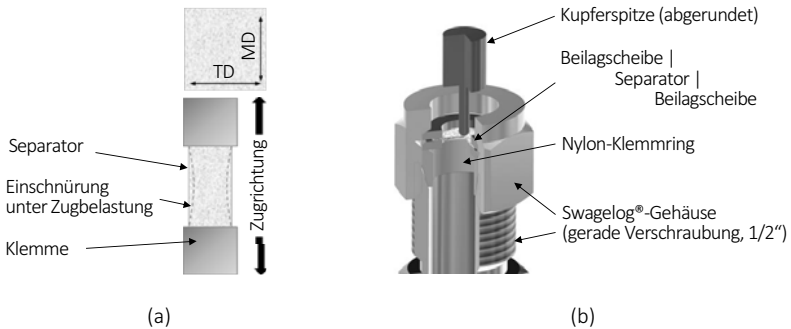


Abbildung 5.9: Analyse der mechanischen Stabilität von Separatoren, **a:** prinzipielle Versuchsanordnung zur Prüfung der Zugfestigkeit in Maschinen- (MD) und Transversalrichtung (TD) **b:** einseitig offene Swagelok®-Zelle zur Fixierung von Membranen zur Prüfung der Durchstoßfestigkeit.

Benetzungsverhalten und Elektrolytaufnahme / -rückhaltefähigkeit

Das Benetzungsverhalten von Separatoren mit organischem Elektrolyten ist eine wichtige physikalische Größe in Bezug auf eine effiziente Massenfertigung von Batteriezellen, da eine schnellere Benetzungsfähigkeit eine ebenso schnellere Zell-Assemblierung ermöglicht.

Um die Benetzbarkeit von Separatoren zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, wobei 10 μl Dimethylcarbonat (DMC) als Messflüssigkeit fungierte. DMC ist zugleich ein Lösungsmittelbestandteil des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Batterie-Elektrolyten.

Eine weitere wichtige Größe stellt die Elektrolytaufnahmefähigkeit dar. Je mehr Elektrolyt ein Separator aufnehmen kann, desto mehr Ladungsträger sind auf gleichem Volumen gespeichert. Zur Ermittlung der Elektrolytaufnahmefähigkeit wurden die Separatoren 30 Minuten lang in einem Batterie-Elektrolyten getränkt um danach die Gewichtsänderung zu ermitteln. Das Elektrolytrückhaltevermögen U_{rel} wird nach der Beziehung

$$U_{\text{rel}} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \% \quad (5.2)$$

berechnet, wobei m_0 bzw. m_1 die jeweiligen Massen der Separatoren vor und nach Benetzung repräsentieren.

5.4 Elektrochemische Charakterisierung

Selbsttragende Glasvlies/Glasflake-Komposit-Separatoren und Glasflake/Batterie-Elektroden-Komposite wurden im Rahmen dieser Arbeit in Batterie-Experimentalzellen in der Vollzellen-Konfiguration untersucht, mittels galvanostatischer Methoden definiert gealtert und mit intermittierenden EIS-Analysen sowie Elektroanalytik (DRT-Methode) elektrochemisch charakterisiert. Nachfolgend werden die jeweiligen Messmethoden, deren zeitliche Abfolge sowie die zur Charakterisierung nötige Probenpräparation beschrieben.

5.4.1 Messroutine

Die elektrochemische Charakterisierung bestand aus einer Kombination verschiedener galvanostatischer Methoden und EIS-Analysen. In Abbildung 5.10 ist die grundsätzlich verwendete Messroutine der elektrochemischen Charakterisierung mit der jeweiligen Zielsetzung zusammengefasst.

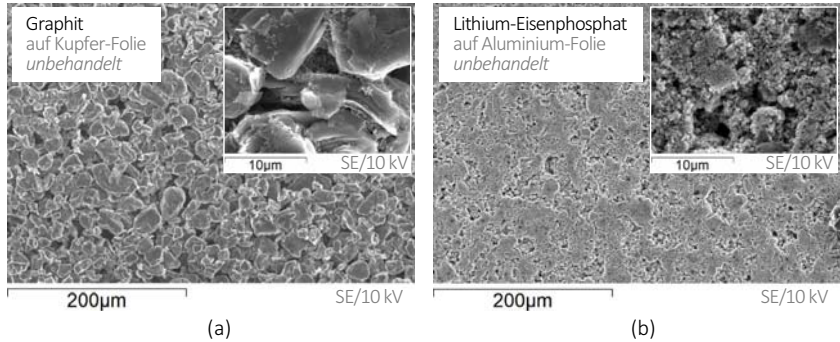


Abbildung 5.11: Elektronenmikroskop-Aufnahmen kommerzieller Elektrodenmaterialien, **a:** Graphit (Inset: Detailansicht), **b:** LFP (Inset: Detailansicht).

Andere Aktivmaterial-Paarungen wie Graphit|LCO oder Graphit|NCM-111 dienen dem Test der grundsätzlichen Übertragbarkeit der im Graphit|LFP-System ermittelten Ergebnisse (s. Kapitel 8.5).

In Tabelle 5.7 sind ausgewählte Parameter der Elektroden-Aktivmaterialien Graphit und LFP gemäß den Angaben des jeweiligen Herstellerdatenblattes zusammengefasst. Die Parameter wurden anhand von Halbzellentests experimentell überprüft (vgl. Kapitel 2.1.2), wozu der in Kapitel 5.4.3 beschriebene Swagelok®-Zell-Aufbau in Kombination mit einer Lithium-Metall-Gegenelektrode und einem Whatman® GF/C-Glasfaservlies-Separator (vgl. Anhang C, Abbildung C-5.4) verwendet wurde. Die Berechnungsgrundlage zur Ermittlung der jeweiligen spezifischen Kapazitäten ist in Anhang D-1 zusammengefasst. Informationen zum verwendeten Bindersystem in den Elektroden wurden vom Hersteller nicht zur Verfügung gestellt. Daten sowie Elektronenmikroskop-Aufnahmen zu den übrigen verfügbaren Elektrodenmaterialien LCO und NCM-111 sind in Tabelle C-5.3 bzw. Abbildung C-5.5 in Anhang C zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Parameter aus Herstellerdatenblättern kommerzieller Elektrodenmaterialien Graphit und LFP (Custom Cells Itzehoe GmbH, D).

Parameter / Einheit	Graphit	Lithium-Eisenphosphat (LFP)
Aktivmaterialanteil in %	96	83
Spez. Kapazität in mAh/g	350 (358*)	150 (148*)
Spez. Kapazität in mAh/cm ²	2,2 (± 5 %)	2,0 (± 5 %)
Stromkollektor / Dicke in µm	Kupfer / 14	Aluminium / 20
Nom. Potential vs. Li/Li ⁺ in V	0,1	3,4
Max. Ladepotential vs. Li/Li ⁺ in V	1,5	3,8
Min. Entladepotential vs. Li/Li ⁺ in V	0,01	2,5

* experimentell ermittelt

5.4.3 Separatoren- / Elektrodenpräparation und Zell-Systeme

Nachfolgend werden verschiedene Routen zur Probenpräparation von unbehandelten und gealterten Zell-Komponenten sowie die zur elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Zell-Aufbauten beschrieben.

Separatoren- / Elektrodenpräparation für elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung von Separatoren und Elektroden-Aktivmaterialien in unterschiedlichen Kombinationen wurden Proben im Münz-Format (engl.: *coin*) präpariert, wozu spezielle EL-CELL® Präzisions-Disc Cutter und konventionelle Stanzeisen verwendet wurden.

In Anbetracht des maximalen Innendurchmessers einer Swagelok®-basierten Testzelle von etwa 12,2 mm wurden Anoden-Aktivmaterialien (Graphit) stets auf Durchmesser 12 mm und Kathoden-Aktivmaterialien (LFP, LCO, NMC-111) auf Durchmesser 11 mm gestanzt. Separatoren wurden ebenfalls auf einen Durchmesser von 12 mm präpariert.

Analog zur Empfehlung der Herstellerdatenblätter der Elektroden-Aktivmaterialien wurden diese vor der eigentlichen Zell-Präparation, bereits im Coin-Format vorbereitet, konditioniert. Die Konditionierung erfolgte in einem beheizten Rohröfen. In Tabelle 5.8 sind die verwendeten Parameter der Konditionierung aufgeführt. Neben den Elektroden-Aktivmaterialien wurden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten glasbasierten Separatoren bzw. Glashalbzeuge gleichzeitig konditioniert. Kommerzielle, polymerbasierte Separatoren wurden aufgrund deren geringen Stabilität gegenüber erhöhten Temperaturen nicht konditioniert, jedoch bei moderaten Temperaturen (ca. 50 - 60 °C) getrocknet. Nach der Konditionierung bzw. Trocknung erfolgte der direkte Transfer von Batterie-Elektroden und Separatoren in eine Handschuhbox mit Argon-Atmosphäre ($c_{O_2} < 1 \text{ ppm}$; $c_{H_2O} < 1 \text{ ppm}$).

Tabelle 5.8: Parametrisierung der Konditionierung kommerzieller Batterie-Elektroden und glasbasierter Separatoren.

Parameter	Wert bzw. Typ	Einheit
Zieltemperatur	110	°C
Aufheizrate	5	°C/min
Verweilzeit bei Zieltemperatur	12	h
Atmosphärendgas	Argon	-
Durchfluss Atmosphärendgas	10	dm ³ /h

Separatoren- / Elektrodenpräparation für *Post-mortem*-Analyse

Um die Wechselwirkung der Separatorengläser mit dem Batterie-Elektrolyten und den Elektroden-Aktivmaterialien in Abhängigkeit unterschiedlicher zyklischer Belastung zu beurteilen, wurden sog. *Post-mortem*-Analysen durchgeführt, wobei hier zwei unterschiedliche Routen der Probenpräparation

angewandt wurden (vgl. Abbildung 5.12). Dabei handelte es sich um eine eigens definierte Vorgehensweise. Eine genormte Präparationsroutine gibt es bisweilen nicht [234].

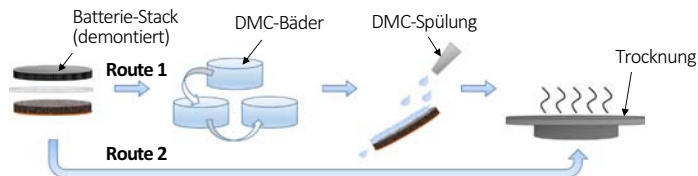


Abbildung 5.12: Verwendete Routen zur Präparation von Separatoren und Elektroden aus gealterten Lithium-Ionen-Batterien für *Post-mortem*-Untersuchungen.

Vor der Zell-Demontage wurden die Experimentalzellen auf einen SOC von annähernd 0 % mit C/20 entladen (Abbruchkriterium 2,5 V vs. Li/Li⁺). Die Demontage erfolgte unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox.

Route 1 ist in mehrere Präparationsschritte aufgeteilt und diente vorwiegend der morphologischen Beurteilung von gealterten Elektroden-Aktivmaterialien bzw. Separatoren sowie der Charakterisierung von eventuell oberflächlich anhaftenden chemisch-gebundenen Schichten, welche aus den Zeretzungsprodukten von Elektrolyt, Elektrolyt-Leitsalz und Kathoden-Aktivmaterialien bestehen können. Nach Demontage einer Batteriezelle erfolgte ein dreistufiger Waschprozess der Probe in drei mit dem Elektrolyt-Lösungsmittel Dimethylcarbonat (DMC) gefüllten Bädern für jeweils 10 Minuten. Danach wurden die Proben erneut mit frischem DMC (etwa 200 μ l) gespült. Durch die mehrstufige Behandlung mit DMC sollten die durch die zyklische Belastung im Elektrolyt gebildeten und löslichen Ablagerungen ausgewaschen werden, um das ursprüngliche Aktivmaterial sowie in DMC unlösliche, chemisch-gebundene Ablagerungen/Schichten charakterisieren zu können [235]. Dabei wurde ein Kompromiss eingegangen, da LiPF₆ einerseits vollständig entfernt werden sollte und dies erst nach einigen Minuten im DMC-Bad erfolgt [236]. Andererseits besteht bei zu langem Waschprozess die Gefahr der Entfernung weiterer SEI-Spezies [237]. Abschließend erfolgte eine Trocknung der jeweiligen Probe bei moderaten Temperaturen von maximal 50 °C. Rückstände des ebenfalls im verwendeten Elektrolyten vorhandenen EC werden spätestens in den Vakuumschleusen der zur Analyse verwendeten Geräte (REM, XPS) entfernt [236].

Route 2 wurde immer dann angewandt, wenn auskristallisierte Elektrolytbestandteile untersucht wurden und sah lediglich eine Trocknung bei maximal 50 °C nach vorheriger Zell-Demontage vor.

Alle beschriebenen Probenpräparationen wurden unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox durchgeführt um eine nachträgliche Oxidation bzw. Nitridierung der Prüflinge zu vermeiden.

Zell-Systeme zur elektrochemischen Charakterisierung von glas- und polymerbasierten Separatoren

Galvanostatische Untersuchungen und EIS-Analysen wurden stets mit Hilfe eines Swagelok®-basierten Zell-Aufbaus durchgeführt (vgl. Abbildung 5.13).

Es wurden zwei unterschiedliche Zell-Architekturen verwendet. Für die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Glasflakes unterschiedlicher Morphologien im Batterie-Elektrolyten (vgl. Kapitel 6.2) wurde eine vereinfachte Version des Zell-Aufbaues verwendet, da diese Untersuchungen ohne Elektroden-Aktivmaterialien durchgeführt wurden und so keine Volumenänderung durch deren Lithierung bzw. Delithierung zu erwarten und eine den Zell-Innendruck kompensierende Edelstahlfeder somit unnötig war. Demnach wurde eine elektrolytgetränkte Schüttung von Glasflakes zwischen zwei Edelstahl-Elektroden platziert. Um die genaue Höhe dieser Schüttung zu gewährleisten, fungierten PTFE-Ringe (Spacer) mit einer definierten Höhe von 100 μm als Abstandshalter.

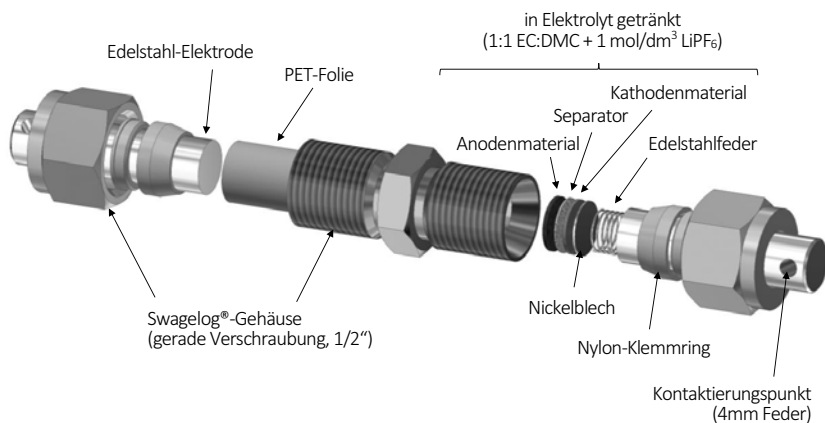


Abbildung 5.13: Prinzipieller Aufbau einer Batterie-Experimentalzelle im Swagelok®-Aufbau zur Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften von Separatoren in Batterie-Vollzellen-Konfigurationen (mit Elektroden-Aktivmaterialien)¹.

Für die Untersuchungen von Glas-Systemseparatoren sowie polymerbasierten Separatoren in Batterie-Vollzellen (vgl. Kapitel 6.2; 7.1; 8.4; 8.5) wurde der Zell-Aufbau mit Elektroden-Aktivmaterialien, einer Edelstahlfeder und einem Nickelblech erweitert. Die Feder ermöglicht einen konstanten Zell-Innen-Druck auch bei Volumenexpansion oder -kontraktion. Das Nickelblech diente derweil als Schutz für das Aktivmaterial vor dem rückseitigen Eindringen der Edelstahlfeder. Der Beitrag dieser zusätzlichen Bauteile zum Zell-Innenwiderstand ist mit wenigen $\text{m}\Omega$ in Anbetracht der zu erwartenden Zell-Impedanzen im Ω -Bereich vernachlässigbar (vgl. Anhang C, Abbildung C-5.6). Bei der Untersuchung von losen Glasflakes-Schüttungen als Separatoren in Verbindung mit Elektroden-Aktivmaterialien wurden erneut PTFE-Spacer eingesetzt. Im Anhang C, Abbildung C-5.7 ist eine Prinzipskizze dieses Zell-Aufbaus dargestellt.

¹ Technische Zeichnung erstellt durch Philipp Ponfick, Keylab Glastechnologie – Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth.

Die Assemblierung der Zellen erfolgte unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox, wobei eine Vormontage, also die Fixierung einer Edelstahl-Elektrode im Swagelok®-Gehäuse, bereits an Luft-Atmosphäre erfolgte um den Arbeitsaufwand in der Handschuhbox zu minimieren.

Um den Einfluss von an den Bauteilen oberflächlich anhaftender Feuchtigkeit auf die Zell-Tests zu minimieren, wurden die vormontierten Zellen und die übrigen Zell-Bauteile und Präparationswerkzeuge mehrere Stunden lang bei 60 °C getrocknet.

5.4.4 Modellierung und Elektroanalytik

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die EIS wurde verwendet, um Batterie-Experimentalzellen mit unterschiedlichen Separatoren während unterschiedlicher zyklischer Belastungsstrategien und bei zunehmendem Zell-Alter elektrochemisch zu charakterisieren. Die erhaltenen Messkurven wurden zusätzlich anhand unterschiedlich komplexer Modelle simuliert um die Anzahl der in der Batteriezelle ablaufenden physikalischen Prozesse einzuzugrenzen, zu quantifizieren und elektrotechnisch anhand von Ersatzschaltbildern nachzubilden. Die potentiostatische EIS wurde in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz (mit Elektroden-Aktivmaterialien im Zellverbund) oder von 100 mHz bis 1 MHz (ohne Elektroden-Aktivmaterialien im Zellverbund) durchgeführt. Es erfolgte eine mindestens einstündige Ruhephase zwischen galvanostatischen Zyklierungen und EIS-Messung um einen stationären Zustand der Zelle erfassen zu können. Dies wurde mittels einer OCV-Messung vor der EIS-Analyse überprüft. Die Parametrisierung für die EIS-Messungen ist in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Parametrisierung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie von Batterie-Experimentalzellen.

Parameter	Wert bzw. Typ	Einheit
Messmethodik	potentiostatisch	-
Frequenzbereich	0,1 bzw. 1 bis 10 ⁶	Hz
Amplitude	10	mV
OCV vorhergehend	> 30	s

Zur Bestimmung von Zell-Innenwiderständen zur Berechnung von ionischen Leitfähigkeiten, Tortuositäten und/oder MacMullin-Zahlen (vgl. Kapitel 2.1.4) wurden die EIS-Daten mittels verschieden umfangreichen Modellen gefittet. Diese Modelle dienten ebenfalls dazu, um in Verbindung mit der DRT-Methode eine plausible Anzahl der in den Experimentalzellen ablaufenden physikalischen Prozesse zu ermitteln. In Abbildung C-5.8 und Abbildung C-5.9 in Anhang C sind zwei der hauptsächlich verwendeten Modelle sowie deren Verwendung zusammengefasst. Der Daten-Fit erfolgte mit der Software *Echem-Analyst*® V7.04 von Gamry.

Methode der verteilten Relaxationszeiten (DRT)

Mittels des Tools *ec-idea* ([206,213]) wurden charakteristische Verteilungskurven der Relaxationszeitkonstanten aus EIS-Daten berechnet. Innerhalb des Tools wurde zunächst der zu untersuchende Frequenzbereich definiert, der meist schon über den verwendeten Frequenzbereich bei der EIS festgelegt ist, jedoch angepasst werden kann. Danach erfolgte eine Beurteilung der Messdaten-Qualität mittels der jeweiligen Kramers-Kronig-Residuen. Dabei wurde ein Fehler von weniger als 0,5 % vorausgesetzt. Dazu wurden zuvor die EIS-Messungen aufgrund der zu wahrenen Linearität und Zeitinvarianz lediglich zum unteren Frequenzlimit von 0,1 Hz (Kapitel 7) bzw. 1 Hz (Kapitel 8) durchgeführt [238].

Die Gleichung 2.32 beschreibt ein resistiv-kapazitives System und ist für induktives oder rein kapazitives Verhalten nicht gültig (vgl. Kapitel 2.3.4). Deshalb wurden aus den EIS-Messdaten vor der Berechnung der DRT eventuell vorhandene Induktivitäten aus dem Spektrum entfernt (cut and shift-Funktion). Die Anzahl der berechneten Zeitkonstanten wird mittels der Software verdreifacht. Somit wurden insgesamt 213 Zeitkonstanten (71 Messdatenpunkte im Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz) berechnet. Zusätzlich wird der untere Frequenzbereich im Rahmen der DRT-Berechnung um drei Größenordnungen auf 10^{-3} Hz bzw. 10^{-4} Hz erweitert. Dadurch können auch Messdaten mit überwiegend kapazitiven Charakter berechnet werden, die nicht zur realen Achse konvergieren (wie etwa Diffusionsprozesse im Sub-Hz-Bereich). Dadurch wird weder das EIS-Spektrum extrapoliert, noch werden neue Annahmen über das Verhalten der Mess-Zelle bei diesen Frequenzen getroffen [206].

Bei den in dieser Arbeit dargestellten DRT wird ein vergleichsweise geringer Regularisierungsparameter von 0,02 bis 0,1 verwendet um etwaige untergeordnete oder sich überlagernde Prozesse besser lokalisieren und deutlicher darstellen zu können. Zur Diskussion wurden hauptsächlich eindeutige Peaks herangezogen, die auch bei größeren Regularisierungsparametern, wenn auch undeutlicher, erkennbar wären. Kleinere Peaks, die erst durch die feine Regularisierung erkennbar sind werden nicht diskutiert.

Zur Darstellung der Verteilungskurve wird entweder der relative Widerstandsbeitrag g_k oder der absolute Widerstandsbeitrag h_k über der logarithmischen Frequenz aufgetragen. Es werden Trendpfeile eingefügt um die Entwicklung spezifischer Polarisationswiderstände, ausgehend von der jeweils ersten Messung, besser nachvollziehen zu können.

5.4.5 Zyklrierprotokolle zur galvanostatischen Analyse

Zur galvanostatischen Untersuchung von Batterie-Vollzellen bzw. -Halbzellen wurden unterschiedliche Zyklrierprotokolle verwendet, welche im Folgenden im Rahmen von Tabelle 5.10, Tabelle 5.11 und Tabelle 5.12 für die als Basis verwendete Elektroden-Aktivmaterial-Kombination Graphit|LPF, zusammengefasst sind.

Die Zyklrierprotokolle gelten grundsätzlich auch für die in Kapitel 8.5 untersuchten alternativen Elektroden-Aktivmaterial-Kombinationen, wobei die im Falle von Zellen mit LCO- und NCM-111-Kathoden verwendeten Abbruchkriterien angepasst wurden. Demnach wurde hier bis zu einem Potential von 3,0 V entladen und bis 4,2 V beladen, ehe der jeweils nächste Schritt im Zyklierungsplan begann.

Zyklierprotokoll 1: Zell-Formierung (Zell-Typ Graphit | LFP)**Tabelle 5.10:** Zyklierprotokoll für die Zell-Formierung von Graphit | LFP-Experimentalzellen.

Schritt	Stromrate	Abbruchkriterium	Weitere Informationen
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ s}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	C/10	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	C/10	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ min}$	Messung Ruhestrom
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 2)			
Beginn Zyklus			
Ladung	C/5	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	C/5	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ min}$	Messung Ruhestrom
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 2)			
Ladung	1C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	1C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ min}$	Messung Ruhestrom

Zyklierprotokoll 2: Konstante Belastung (Zell-Typ Graphit | LFP)**Tabelle 5.11:** Zyklierprotokoll für eine zyklische Belastung mit einer konstanten Stromdichte von Graphit | LFP-Experimentalzellen.

Schritt	Stromrate	Abbruchkriterium	Weitere Informationen
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ s}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	1C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	1C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 100)			
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ min}$	Messung Ruhestrom

Zyklierprotokoll 3: Variable Belastung (Zell-Typ Graphit | LFP)**Tabelle 5.12:** Zyklierprotokoll für eine zyklische Belastung von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit variierenden Stromdichten.

Schritt	Stromrate	Abbruchkriterium	Weitere Informationen
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ s}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	1C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	1C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 5)			
OCV (Pause)	-	$t = 30 \text{ min}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	2C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	2C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 5)			
OCV (Pause)	-	$t = 30 \text{ min}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	5C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	5C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 5)			
OCV (Pause)	-	$t = 30 \text{ min}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	10C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	10C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 5)			
OCV (Pause)	-	$t = 30 \text{ min}$	Messung Ruhestrom
Beginn Zyklus			
Ladung	1C	$U > 3,8 \text{ V}$	Delithierung LFP / Lithierung Graphit
Entladung	1C	$U > 2,5 \text{ V}$	Lithierung LFP / Delithierung Graphit
Wiederholung (Anzahl Zyklen = 5)			
OCV (Pause)	-	$t = 60 \text{ min}$	Messung Ruhestrom

6. Poröse und unporöse Glasflakes als Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien

Zur Untersuchung der grundsätzlichen Funktion von Glasflakes als Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten wurde zunächst ein Natrium-Borosilikatglas in einem speziellen Zusammensetzungsbereich verwendet, welches nach Bildung der Schmelzphase und der eigentlichen Formgebung zu Glasflakes eine Phasenseparation und schlussendlich die Herstellung poröser Glasflakes nach dem sog. Vycor-Prozess erlaubt. Insgesamt standen drei unterschiedliche Morphologien zur Untersuchung zur Verfügung: unporös-unbehandelte, unporös-phasenseparierte und poröse Glasflakes, wobei letztere Morphologie aufgrund des mehrstufigen Laugungsprozesses zur Erzeugung einer Porosität ebenfalls in drei Unterkategorien unterteilt wurde. Die Nomenklatur zur Kennzeichnung von Glasflakes unterschiedlicher Morphologie ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Neben der Analyse des Einflusses der Glasflake-Morphologie auf die ionische Leitfähigkeit in einem organischen Batterie-Elektrolyten wurde anhand galvanostatischer Untersuchungen von Graphit|LFP-Experimentalzellen der Einfluss auf spezifische Kenngrößen wie die Zyklenstabilität oder die Schnellladefähigkeit ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Studien bildeten die Grundlage für weiterführende Untersuchungen wie etwa die Erprobung von Glasflakes in praktikablen Separatorenkonzepten (vgl. Kapitel 8).

Tabelle 6.1: Nomenklatur von Natrium-Borosilikat-Glasflakes mit unterschiedlicher Morphologie.

Nomenklatur	Glasflakes-Morphologie (mit Kurzbeschreibung des Verfahrensweges)
GF 1_A	unporöse Glasflakes (unbehandelt)
GF 1_B	unporös-phasenseparierte Glasflakes (getempert)
GF 1_C-1	unporöse Glasflakes (oberflächlich mit HF geätzt)
GF 1_C-2	poröse Glasflakes (HF-geätzt und HCl-gelaugt)
GF 1_C-3	poröse Glasflakes (HF-geätzt, HCl-gelaugt und NaOH gelaugt)

Der für dieses Kapitel relevante Hintergrund ist in den Kapiteln 2.2.2 (*Poröse Gläser*), 2.3 (*Elektrochemische Grundlagen*) und 5.1.2 (*Vycor-Prozess*) zusammengefasst.

6.1 Mikrostrukturanalyse von Glasflakes unterschiedlicher Morphologie

Morphologie und Materialzusammensetzung

In Abbildung 6.1 sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen gemahlener, klassierter und unporös-unbehandelter Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF 1_A) dargestellt. Zur weiteren Analyse der Morphologie, der Oberflächen- und Poreneigenschaften und auch des elektrochemischen Verhaltens im organischen Batterie-Elektrolyten mit und ohne Elektroden-Aktivmaterialbeteiligung wurde die Größenfraktion mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $d_p < 32 \mu\text{m}$ gewählt. Die Partikelgrößenverteilung ist in Anhang C, Abbildung C-5.3 dargestellt, wobei hier ein d_{50} -Wert von $23,1 \mu\text{m}$ ermittelt wurde. Die durchschnittliche Dicke der Glasflakes beträgt etwa $4,8 \mu\text{m}$ (zur Dickenmessung s. Kapitel 5.3.2). Exemplarisch ist in Abbildung 6.1b eine Elektronenmikroskop-Aufnahme eines Glasflake-Querschnitts dargestellt.

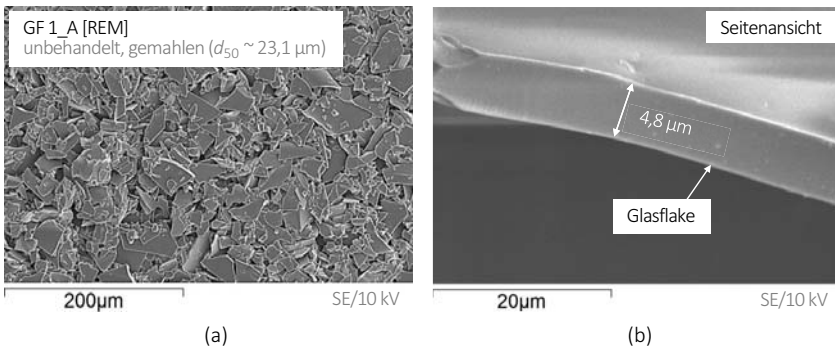


Abbildung 6.1: Elektronenmikroskop-Aufnahmen gemahlener Natrium-Borosilikat-Glasflakes der Größenfraktion mit $d_p < 32 \mu\text{m}$, **a:** unporös-unbehandelte Glasflakes (GF 1_A), **b:** Seitenansicht eines Glasflakes zur Bestimmung der Dicke (exemplarisch).

Die Partikel weisen eine makroskopisch glatte Oberfläche auf. Dies ist auch im Vergleich zu den weiteren untersuchten Morphologien in den detailreicheren Darstellungen in Abbildung 6.2, aufgenommen mit einem Elektronenmikroskop mit Feldemissions-Kathode (FE-REM), zu erkennen. Die Glasflakes wurden schräg von oben untersucht (Abbildung 6.2d).

In Abbildung 6.2b und Abbildung 6.2c sind jeweils FE-REM-Aufnahmen unporös-phaseseparierter (GF 1_B) und poröser (GF 1_C-3) Natrium-Borosilikat-Glasflakes dargestellt. In ersterer Abbildung zeigt sich eine kraterförmige Oberfläche, die sich besonders gut in der als Inset eingefügten kontrastreichen Darstellung abzeichnet und sich deutlich von der Oberfläche eines unbehandelten Glasflakes unterscheidet. Innerhalb der Krater befindet sich die entmischte Natriumborat-Phase (dunkle Erscheinung), wohingegen die Silikat-Phase die heller erscheinenden, netzförmigen Strukturen darstellen.

Nachdem die Natriumborat-Phase im dreiphasigen Laugungsprozess (gemäß Kapitel 5.1.2) entfernt wurde, zeigen die Glasflakes eine poröse, netzartige Struktur aus Silikat-Glas (s. Abbildung 6.2c).

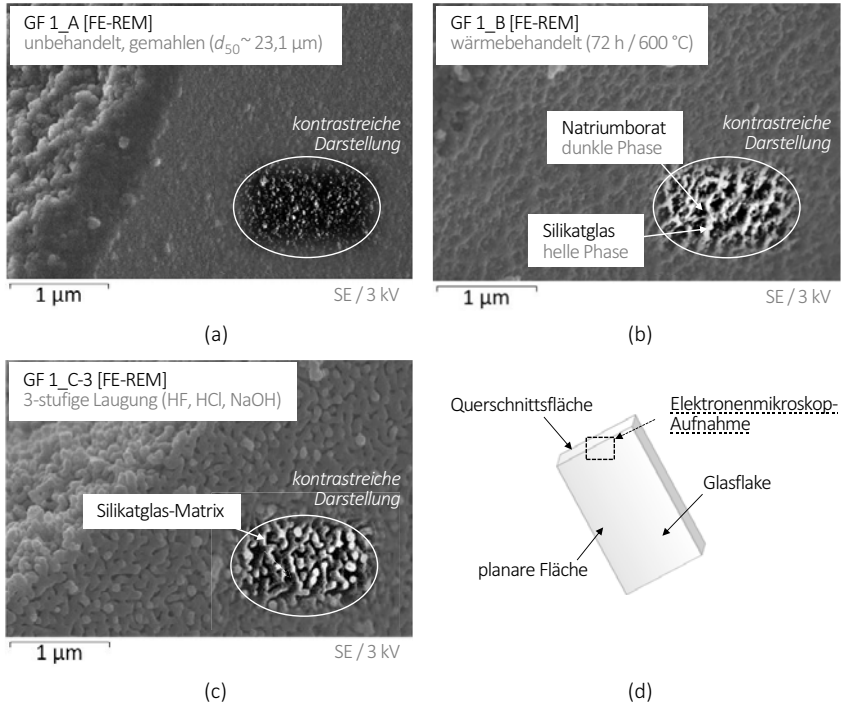


Abbildung 6.2: Elektronenmikroskop-Aufnahmen (Feldemissionskathode) klassierter Natrium-Borosilikat-Glasflakes, **a:** unporös-unbehandelte Glasflakes (GF 1_A), **b:** unporös-phasenseparierte Glasflakes (GF 1_B), **c:** poröse Glasflakes (GF 1_C-3), **d:** schematische Darstellung des Bild-Aufnahmepunktes am einzelnen Glasflake.

Die Materialzusammensetzung der Glasflakes wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt und mit der Ausgangszusammensetzung (Einwaage) verglichen (vgl. Tabelle 6.2). Die RFA-Messungen zeigen einen leicht reduzierten Bor-Gehalt in den Glasflakes. Dies ist möglicherweise auf die temperaturkatalysierte Verflüchtigung von in der Glasschmelze vorliegendem B_2O_3 zurückzuführen, welches nach der Reaktion



mit Luftfeuchtigkeit zu gasförmiger Dioxoborsäure (HBO_2) reagieren kann und somit der B_2O_3 -Gehalt im späteren Glashalbezeug um etwa 3 %, bezogen auf die Gesamtmasse, leicht reduziert wird [239].

Nach der Temperaturbehandlung und dem dreistufigen Laugungsprozess können mittels EDX nur noch eine geringe Menge von B_2O_3 und lediglich Spuren von Na_2O detektiert werden. Da elementares Bor aufgrund seiner geringen molaren Masse via EDX nur schwer detektiert werden kann, stellt die

angegebene Zusammensetzung für poröse Glasflakes eine qualitative Materialzusammensetzung dar. Die restlichen Anteile bestehen aus SiO_2 , Al_2O_3 bzw. Zirkonoxid (ZrO_2) können im Rahmen der Messungen nicht mehr festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass diese Anteile entweder ebenfalls entmischt und bei der Laugung des getemperten Glases aus dem Glasverbund entfernt werden oder für eine verlässliche Messwerterfassung mittels EDX zu geringe Restanteile vorhanden sind. Es muss darauf hingewiesen werden, dass es sich auch hierbei um eine qualitative Materialzusammensetzung handelt.

Tabelle 6.2: Analyse der Materialzusammensetzung von unporös-unbehandelten (GF 1_A) und porösen Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF 1_C-3) mittels EDX und RFA im Vergleich zur Gemengezusammensetzung (Einwaage).

Komponente	Massenanteile der Komponenten			
	Einwaage	GF 1_A (EDX)*	GF 1_A (RFA)	GF 1_C-3 (EDX)
SiO_2	49,22	48,74	51,7	> 97,50
B_2O_3	41,36	41,36	38,3	~ 2,00
Na_2O	7,87	7,82	7,84	< 0,5
Al_2O_3	1,00	1,23	1,23	-
ZrO_2	0,50	0,80	0,49	-

* normiert auf 100 % (Annahme für B_2O_3 -Gewichtsanteil: 41,36 %)

Oberflächen- und Poreneigenschaften

Die jeweiligen Oberflächen- und Poreneigenschaften der Glasflakes unterschiedlicher Morphologie wurden mittels Stickstoffadsorption (BET-Methode) und der Quecksilber-Pososimetrie untersucht, wobei lediglich Porendurchmesser ≤ 100 nm zur Datenauswertung berücksichtigt wurden (vgl. Abbildung 6.3). Größere Porendurchmesser im niedrigen, einstelligen μm -Bereich kennzeichnen die Zwischenräume der einzelnen Glasflakes in der jeweils charakterisierten Schüttung zueinander.

Unporös-unbehandelte (GF 1_A) sowie unporös-phasenseparierte Glasflakes (GF 1_B) zeigen eine spezifische Oberfläche von kleiner $2 \text{ m}^2/\text{g}$ und keine relevante Porosität, wobei unter Berücksichtigung von Makroporen (Betrachtungsbereich 3 nm bis $30 \mu\text{m}$) eine Porosität im Bereich von etwa 30 % gemessen wurde. Nach der HF-Ätzung (GF 1_C-1) zeigt sich eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche um etwa den Faktor 30. Nach diesem Schritt ist jedoch noch keine durchgehende Porosität des Glases zu erwarten, da die Laugungsgeschwindigkeit der eingesetzten HF (5 %; gewichtsbezogen in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$) kleiner $10 \text{ \AA}/\text{s}$ beträgt [240] und somit lediglich die silikatreiche Glasflake-Oberfläche wie gewünscht angeätzt wurde (Penetrationstiefe ca. 300 nm). Durch die anschließende HCl-Laugung und die damit einhergehende Erzeugung eines perkolierenden Poren-Netzwerks wurde die spezifische Oberfläche der Glasflakes weiter erhöht und nach abschließender NaOH-Nachbehandlung zu einem Wert von etwa $54 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

Ein ähnlicher Verlauf zeigt sich bei der Betrachtung der ermittelten Porositätswerte. Durch die HF-Vorbehandlung wird eine Porosität von etwa 28 % bestimmt, wobei diese für die spätere Anwendung als Batterie-Separatoren aufgrund der fehlenden Perkolation zumindest zur Erfüllung der spezifischen Zielsetzung der vorliegenden Arbeit nicht ausreichend ist. Die höchste Porosität zeigt sich bei HCl-gelaugten Glasflakes (61 %), während für die Porosität der NaOH-nachbehandelten Glasflakes ein Wert von etwa 52 % gemessen wird.

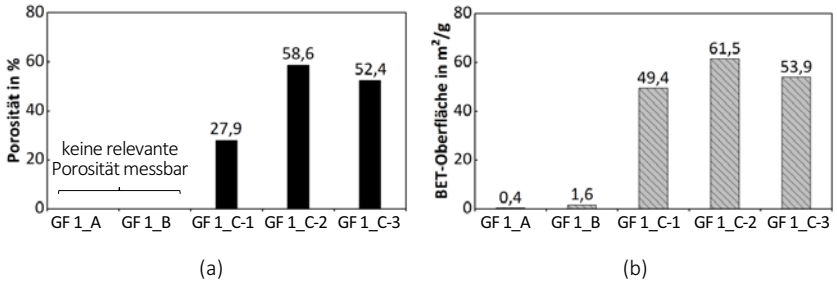


Abbildung 6.3: Oberflächen- und Poreneigenschaften von unporös-unbehandelten (GF 1_A), unporös-phasenseparierten (GF 1_B), teilporös-HF-gelaugten (GF 1_C-1), porös-HF-HCl-gelaugten (GF 1_C-2) und porös-HF-HCl-NaOH-gelaugten (GF 1_C-3) Natrium-Borosilikat-Glasflakes, **a:** Porosität, **b:** BET-Oberfläche.

Da die spezifischen Porengrößen bzw. Porenvolumina womöglich einen Einfluss auf die Ionenleitung durch den mit Batterie-Elektrolyten getränkten Separator haben, wurden diese ebenfalls analysiert. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 6.4 dargestellt. Eine Bewertung des elektrochemischen Einflusses jener Porenparameter erfolgt in Kapitel 6.3.

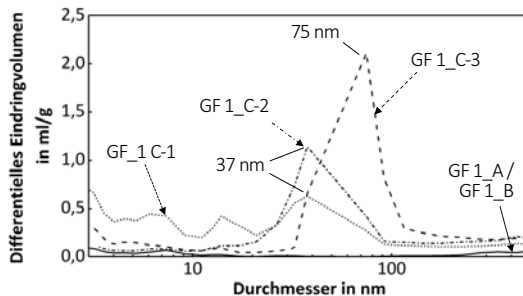


Abbildung 6.4: Porenvolumina und Porendurchmesser von unporös-unbehandelten (GF 1_A), unporös-phasenseparierten (GF 1_B), teilporös-HF-gelaugten (GF 1_C-1), porös-HF-HCl-gelaugten (GF 1_C-2) und porös-HF-HCl-NaOH-gelaugten (GF 1_C-3) Natrium-Borosilikat-Glasflakes.

Oberflächlich mit HF-geätzte (GF_1 C-1) sowie mit HCl-gelaugte Glasflakes (GF_1 C-2) zeigen überwiegend Poren mit Durchmessern im Bereich um 37 nm (Verteilung 20–90 nm), wobei erstere zusätzlich noch Verteilungen kleinerer Poren in den Bereichen um 6,5 nm und 14 nm aufweisen. Diese kommen vermutlich durch die Ätzung und den dadurch eröffneten Zwei-Phasen-Bereich von Silikat und Natriumborat zustande. Durch die NaOH-Nachbehandlung (GF_1 C-3), welche eine Aufweitung der Poren bewirkt, kann eine Verdoppelung des mittleren Porendurchmessers auf etwa 75 nm (Verteilung 35–100 nm) festgestellt werden. Kleinere Porengrößen sind weitestgehend nicht vorhanden und können daher vernachlässigt werden. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass das meiste sich eventuell in den Poren befindliche Kolloidal-Silikat durch die Nachbehandlung entfernt wurde – zumindest Partikel mit maximalen Durchmessern von bis etwa 38 nm (Wert für die Erweiterung der mittleren Porendurchmesser von 37 nm auf 75 nm, s. Abbildung 6.4). Für die Nachbehandlung beträgt die Laugungsgeschwindigkeit somit etwa 6 nm/h.

6.2 Elektrochemisches Verhalten in Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen

Zur Erprobung der grundsätzlichen Eignung von Glasflakes als Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien wurden galvanostatische Untersuchungen, beispielhaft im System Graphit|LFP, durchgeführt. Ein besonderes Augenmerk wurde auf das elektrochemische Verhalten bei der Zell-Formierung, auf die Zyklenstabilität und die jeweilige Schnellladefähigkeit gelegt.

Es wurden Natrium-Borosilikat-Glasflakes dreier unterschiedlicher Morphologien, nämlich unporös-unbehandelt (GF 1_A), unporös-phasensepariert (GF 1_B) und porös (GF 1_C-3) zur Untersuchung ausgewählt.

Das Verhalten bei der Zell-Formierung, insbesondere im ersten Zyklus, ist von besonderem Interesse. Es wurde der jeweilige irreversible Kapazitätsverlust C_{irr} festgestellt, welcher unter anderem in direkten Zusammenhang mit der SEI-Bildung steht. Zudem wurde gezielt auf Auffälligkeiten während der ersten Be- bzw. Entladung geachtet, welche auf etwaige unerwünschte Nebenreaktionen zwischen Glas/Batterie-Elektrolyt oder Glas/Elektroden-Aktivmaterialien hinweisen können. Weiterhin wurde über eine CC-Zyklisierung (engl.: *constant current*) mit 1C die Zyklenfestigkeit bei konstanter Strombelastung untersucht und abschließend mit der Erhöhung des Be- und Entladestromes auf bis zu 10C die jeweilige Hochstrombelastbarkeit (Schnellladefähigkeit) quantifiziert. Für alle Be- und Entladungsschritte wurde über feste Abbruchkriterien ein DoD von näherungsweise 100 % angestrebt.

Die irreversible Kapazität C_{irr} ist eine wichtige Kenngröße einer Lithium-Ionen-Batterie und sollte möglichst gering sein. Abbildung 6.5 zeigt die jeweils erste Be- und Entladung (repräsentative Verläufe) einer experimentellen Graphit|LFP-Vollzelle mit Glasflakes unterschiedlicher Morphologie als Separator. Da in diesem Falle keinerlei Hilfsstoffe wie Binder oder Stützmatrizes in der Separatorenschicht (Schütthöhe 100 μm) verwendet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die festgestellten

Unterschiede beim elektrochemischen Verhalten auf die Materialzusammensetzung bzw. Morphologie der Glasflakes zurückzuführen sind.

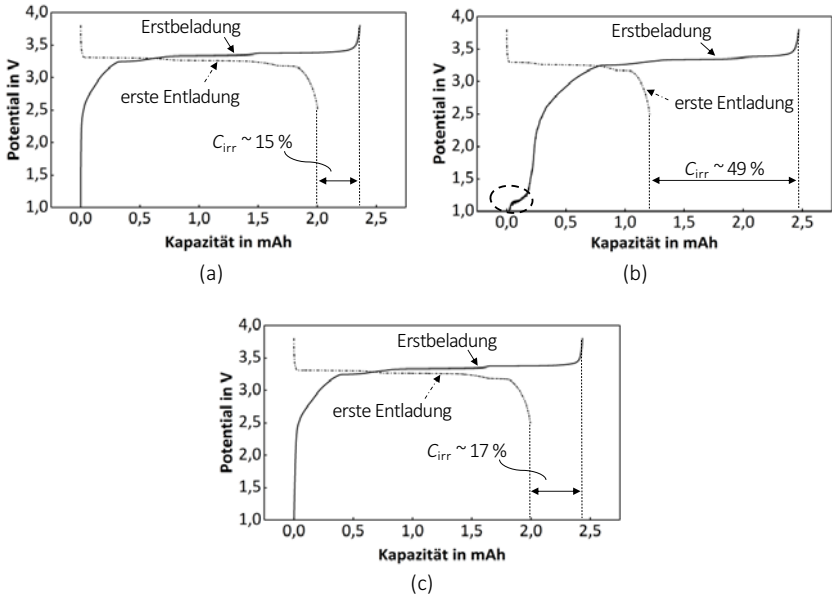


Abbildung 6.5: Erste Beladung/Entladung (0,1C, DoD annähernd 100 %) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit einer Schüttung (Schütthöhe 100 μm) aus Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren mit unterschiedlicher Morphologie, **a:** unporös-unbehandelte Glasflakes (GF 1_A), **b:** unporös-phasenseparierte Glasflakes (GF 1_B), **c:** poröse Glasflakes (GF 1_C-3).

Während bei den Experimentalzellen mit unporös-unbehandelten bzw. porösen Separatoren-Glasflakes ein regulärer steiler Anstieg des Zell-Potentials zu beobachten ist, zeigen sich bei der Zelle mit unporös-phasenseparierten Glasflakes Irregularitäten (Zittern) in der Evolution des Zell-Potentials bei etwa 1,1 V nomineller Zell-Spannung (Markierung; Abbildung 6.5b). Hier lässt sich eine unerwünschte Nebenreaktion des Batterie-Elektrolyten mit der entmischten Natriumborat-Phase vermuten, da von den drei untersuchten Morphologien lediglich in dieser Zelle ein Glas mit einer entmischten Phase vorliegt. Diese parasitären Nebenreaktionen scheinen demnach einen direkten Einfluss auf die Höhe der irreversiblen Kapazität C_{irr} und somit auch auf die Entwicklung der reversiblen Kapazität C_{rev} bei fortschreitender Be- und Entladung zu haben. Ein fehlerhafter Zell-Bau kann zudem ausgeschlossen werden, da die initiale Kapazität bei allen Zellen nahezu gleich groß ist (Abweichung $\pm 2\%$). Es unterscheidet sich lediglich der individuelle Kapazitätsverlauf. Das sog. Staging (vgl. Kapitel 2.1.5) kann bei allen drei Vergleichszellen beobachtet werden, wobei sich die typischen Konturen bei den Zellen mit unporös-unbehandelten und mit porösen Separatoren-Glasflakes vor allem bei der ersten Entladung deutlicher abzeichnen als bei Zellen mit unporös-phasenseparierten Separatoren-Glasflakes. Dies

deutet auf eine gestörte SEI-Bildung hin, wonach die Delithiierung von Lithium-Ionen aus den einzelnen Graphen-Lagen gehemmt wird.

Nach der Zell-Formierung, also nach Abschluss der ersten fünf vollständigen Be- und Entladungen mit unterschiedlichen Stromdichten, erfolgt eine konstante Belastungsphase mit 1C (DoD annähernd 100 %) über 95 weitere Zyklen hinweg, wobei zwischen den einzelnen Be- und Entladeschritten keinerlei Pausen eingehalten wurden. In Abbildung 6.6 ist der entsprechende und jeweils repräsentative Verlauf der Zell-Kapazität über die jeweilige Anzahl der Be- und Entladungen, abhängig vom verwendeten Separatoren-Glasflakes-Typ, dargestellt. Die entsprechende Coulomb-Effizienz ist in einem gesonderten Diagramm zusammengefasst und die Zell-Formierung ist gekennzeichnet (Abbildung 6.6b).

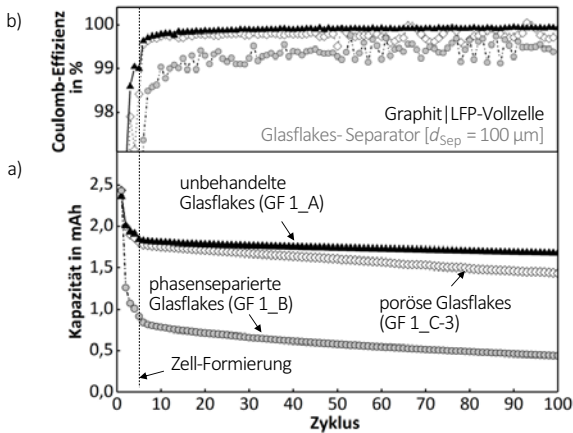


Abbildung 6.6: Galvanostatische Analyse (Zell-Formierung und 95 Beladungen/Entladungen mit 1C, DoD annähernd 100 %) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren unterschiedlicher Morphologie (unporös unbehandelt – GF 1_A, unporös-phasensepariert – GF 1_B, porös – GF 1_C-3; Schütthöhe 100 μm), **a:** Zyklenstabilität, **b:** Coulomb-Effizienz.

Der bereits beschriebene Trend von Testzellen mit unporös-phasenseparierten Separatoren-Glasflakes ist weiterhin klar zu erkennen. Nach den ersten fünf Zyklen der Zell-Formierung zeigt die Zelle lediglich eine Restkapazität von etwa 37 %, während die Vergleichszellen mit unporös-unbehandelten und porösen Separatoren-Glasflakes eine Restkapazität von etwa 70 – 75 % aufweisen. Trotzdem muss festgestellt werden, dass der größte Kapazitätsverlust der Zelle mit unporös-phasenseparierten Glasflakes nach 100 vollendeten Be- und Entladungen während der Zell-Formierung auftritt. Während der Zyklierung mit konstant 1C stabilisiert sich die Coulomb-Effizienz ($\eta_{CE} = 99,35 \%$). Möglicherweise spielen hier Konzentrationsgradienten von Li^+ -Ladungsträgern bzw. vom Glas entmischte Spezies eine Rolle. Diese können während der Zell-Formierung und den im Zyklierprotokoll eingebrachten halbstündigen Pausen entsprechend mehr Einfluss auf die Kinetik an Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen

haben als bei späterer kontinuierlicher Be- und Entladung ohne Pause und größeren Lade-/Entladeraten.

Im weiteren Verlauf der Zyklierung ist auch bei Zellen mit unporös-unbehandelten bzw. porösen Glasflakes-Separatoren ein Trend zu erkennen, wonach erstere Zelle eine Restkapazität von 69 % ($\eta_{CE} = 99,93\%$ bei Zyklus 100) und letztere Zelle etwa 60 % ($\eta_{CE} = 99,78\%$ bei Zyklus 100) verbleibende Kapazität zum Ende der Zyklierung zeigt. Zudem zeigt die Zelle mit unporös-unbehandelten Glasflakes-Separatoren ein deutlich konstanteres Be- und Entladeverhalten (Abbildung 6.6b).

Nach der Untersuchung der Zyklenstabilität über einen Betrachtungszeitraum von 100 Vollzyklen erfolgte die Analyse der Schnellladefähigkeit mit den identischen Experimentalzellen (vgl. Abbildung 6.7). Dazu wurde die Be- und Entladestromdichte sukzessive gesteigert. Für jeweils 5 Zyklen wurde mit 1C, 2C, 5C und 10C zyklert, wobei zwischen den einzelnen Zyklen gleicher Lade-/Entladerate keine Pausen eingehalten wurden - wohl aber bei den jeweiligen Steigerungen/Reduzierungen der C-Rate (30 Minuten). Dies minimiert den Einfluss von durch hohe Ströme aufgebaute Konzentrationsgradienten der Ladungsträger auf die jeweils nächsten 5 Zyklen höherer/niedrigerer C-Rate. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Ergebnisse normalisiert dargestellt.

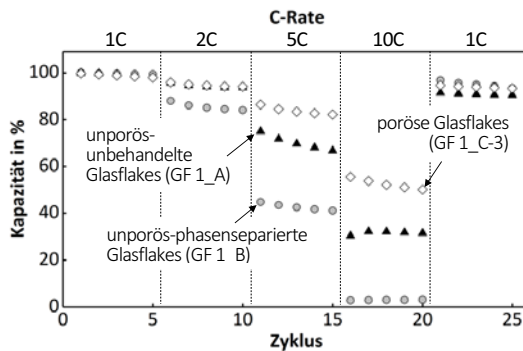


Abbildung 6.7: Schnellladefähigkeit von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren unterschiedlicher Morphologie (GF 1_A/B/C-3; Schütthöhe 100 µm) nach zyklischer Belastung (Zell-Formierung und 95 Beladungen/Entladungen mit 1C, DoD annähernd 100%); Ergebnisse normiert.

Zu Beginn der Untersuchung, bei einer Zyklierung mit 1C, können keine größeren Unterschiede zwischen den drei untersuchten Experimentalzellen festgestellt werden. Erste Unterschiede zeigen sich bei der ersten Erhöhung der Be- und Entladestromdichte, wonach die Testzelle mit unporös-phasenseparierten Separatoren-Glasflakes (GF 1_B) deutlich schlechter be- und entladbar ist. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Analyse der Zell-Formierung, die bereits auf eine gehemmte Lithium-Ionen-Diffusion durch die Elektroden/Elektrolyt-Grenzschicht hindeutet. Dieser Trend setzt sich bei der weiteren Erhöhung des Be- und Entladestromes fort. Bei 10C ist die be- bzw. entladbare Kapazität dieser Zelle annähernd null. Zellen mit unporös-unbehandelten Glasflakes (GF 1_A) bzw. porösen Glasflakes

(GF 1_C-3) unterscheiden sich erst ab einer Belastung mit 5C, wobei hier und auch bei einer weiteren Steigerung der C-Rate die Testzelle mit porösen Separatoren-Glasflakes zu deutlich höheren Kapazitäten be- bzw. entladen werden kann. Bei 10C können noch über die entsprechenden 5 Zyklen gemittelte 52,5% der Zell-Kapazität entnommen werden. Die Testzelle mit unporös-unbehandelten Separatoren-Glasflakes zeigt eine durchschnittliche be- bzw. entladbare Zell-Kapazität von etwa 31,6%. Diese Unterschiede zeigen deutlich die verbesserte Fähigkeit der hochporösen Glasflakes (Typ GF 1_C-3), die bei hohen Be- und Entladeströmen entstehenden Lithium-Ionen-Konzentrationsgradienten an Grenzschichten hin zum Separator abzubauen bzw. erst gar nicht entstehen zu lassen.

Betrachtet man die Volldarstellung der Entladekurven in Abbildung 6.8 bei unterschiedlichen C-Raten der drei Testzellen – dargestellt ist jeweils der dritte der fünf durchgeführten Entladungen aus Abbildung 6.7 – können anhand der Kurvenformen deutliche Unterschiede beobachtet werden.

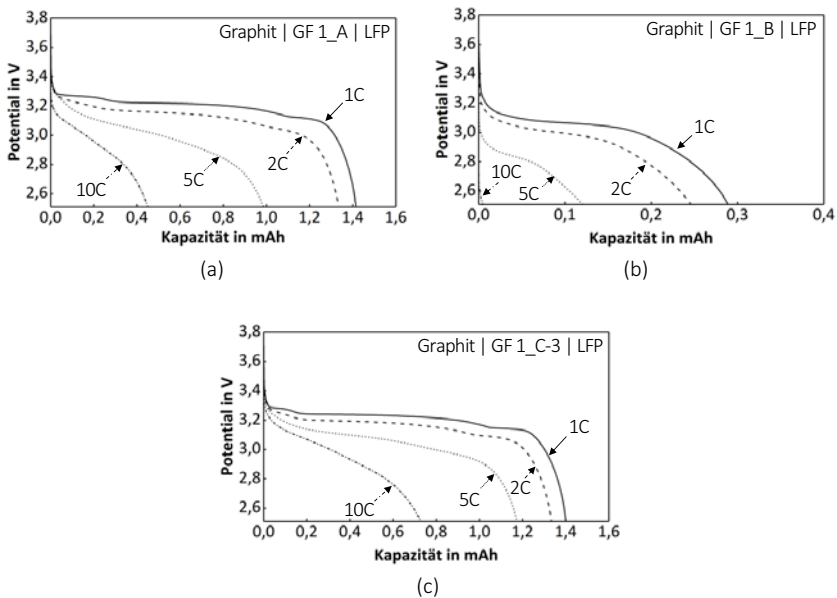


Abbildung 6.8: Vollständige Entladekurven von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren unterschiedlicher Morphologie (Schütthöhe 100 µm), belastet mit variierenden Stromdichten; gemessen nach zyklischer Belastung (Zell-Formierung und 95 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %). **a:** unporös-unbehandelte Glasflakes (GF 1_A), **b:** unporös-phaseseparierte Glasflakes (GF 1_B), **c:** poröse Glasflakes (GF 1_C-3).

Das bereits diskutierte Staging ist besonders bei der Entladung mit 1C festzustellen, zumindest wenn unporös-unbehandelte (GF 1_A) und poröse Glasflakes (GF 1_C-3) als Separatoren verwendet werden. Bei der Experimentalzelle mit unporös-phaseseparierten Separatoren-Glasflakes (GF 1_B) verschwim-

men die charakteristischen Stufen und können bereits bei einer Zyklisierung mit 1C nicht mehr erkannt werden (vgl. Abbildung 6.8c). Vermutlich sind Polarisierungseffekte dafür verantwortlich. Eine tragende Rolle spielt sicherlich die Diffusionslimitierung an der Grenzschicht Graphit-Anode/Elektrolyt (SEI), welche die Be- und Entladereaktionen zunehmend hemmt. Es deutet darauf hin, dass die Zelle schon bei der Zell-Formierung derart geschädigt wurde (vgl. Abbildung 6.6). Eine geregelte Interkalation kann in Folge dessen nicht mehr stattfinden. Bei der Verwendung von porösen Separatoren-Glasflakes verschwinden die Stufen erst ab einer Zyklisierung mit 5C. Bei Zellen mit Separatoren aus unporös-unbehandelten Glasflakes ist bei 5C kein Staging mehr zu erkennen. Diese Umstände lassen sich möglicherweise ebenfalls über eine durch die Glaszusammensetzung induzierte veränderte SEI-Morphologie erklären.

6.3 Einfluss der Glasflake-Morphologie auf elektrochemische Eigenschaften

In den vorhergehenden Kapiteln 6.1 und 6.2 wurden Glasflakes unterschiedlicher Morphologie, d.h. mit unterschiedlichen Poren- und Oberflächeneigenschaften, analytisch untersucht und elektrochemisch als Separatoren erprobt. Die unterschiedlichen Ergebnisse, vor allem die der galvanostatischen Untersuchungen, werden nachfolgend anhand einer Modellvorstellung diskutiert, wobei zusätzlich Kennwerte kommerzieller Separatoren aus der Literatur zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass eine Porosität in den Glasflakes, vor allem im Falle eines perkolierenden Poren-Netzwerkes, positive Eigenschaften auf die Schnellladefähigkeit von Graphit|LFP-Experimentalzellen hat. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden Analysen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie von elektrolytgetränkten, losen Glasflakes-Schüttungen unterschiedlicher Morphologie durchgeführt, d.h. es wurden die Separatoren untersucht, die in Kapitel 6.2 diskutiert wurden, nur ohne den Einfluss der Elektroden-Aktivmaterialien. Als Referenz diente der reine Batterie-Elektrolyt (LP30®), wobei hier ebenfalls mit einem Spacer eine Flüssigkeitshöhe von 100 µm eingestellt wurde. Für diese Untersuchungen wurde der Zell-Aufbau in vereinfachter Form ohne Elektroden-Aktivmaterialien, schematisch dargestellt in Abbildung 5.13, verwendet.

Die unterschiedlichen Morphologien zeigen bei der Bestimmung der Zell-Innenwiderstände und den daraus berechneten ionischen Leitfähigkeiten deutliche Unterschiede (vgl. Abbildung 6.9).

Elektrolytgetränkte unporös-unbehandelte (GF 1_A), unporös-phasenseparierte (GF 1_B), als auch die noch unporösen HF-geätzten Glasflakes (GF 1_C-1) zeigen vergleichbare ionische Leitfähigkeiten von etwa 2,4 – 2,6 mS/cm. Dies entspricht einer MacMullin-Zahl von etwa 4,3 (vgl. Gleichung 2.5). Nach Erzeugung eines perkolierenden Poren-Netzwerkes, also nach anschließender HCl-Laugung (GF 1_C-2) bzw. weiterführender NaOH-Nachbehandlung (GF 1_C-3), werden Leitfähigkeiten im Bereich von über 5 mS/cm gemessen, was in etwa einer Verdoppelung entspricht. Die höchste MacMullin-Zahl wird mit einer Schüttung von porösen Glasflakes (Typ 1_C-3) und einem Wert von 2,0 erreicht. Damit zeigt sich zudem, dass die Erzeugung eines perkolierenden Poren-Netzwerkes einen größeren Effekt auf die ionische Leitfähigkeit hat als die eigentlichen Porendurchmesser, wonach eine Verdoppelung letzterer eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit um nur etwa 6 % bewirkt.

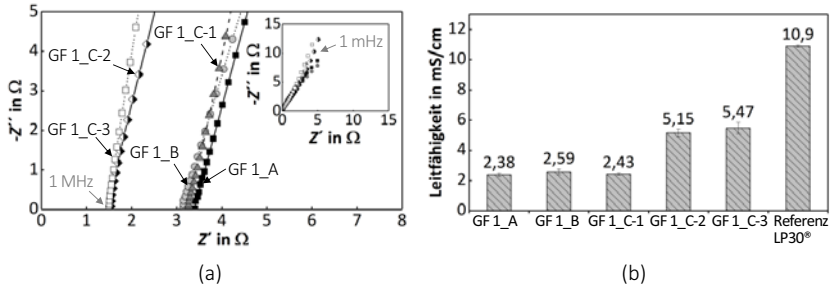


Abbildung 6.9: EIS-Analyse einer elektrolytgetränkten Schüttung von gemahlene, unporös-unbehandelten (GF 1_A), unporös-phasenseparierten (GF 1_B), teilporös-HF-gelaugten (GF 1_C-1), porös-HF-HCl-gelaugten (GF 1_C-2) und porös-HF-HCl-NaOH-gelaugten (GF 1_C-3) Natrium-Borosilikat-Glasflakes bei Raumtemperatur, **a:** Nyquist-Darstellung, **b:** ionische Leitfähigkeit im Vergleich zum Standard-Lithium-Ionen-Batterie-Elektrolyt LP30®.

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, stellt die Tortuosität τ_T eine wichtige Kenngröße für Separatoren dar. Diese ist unter der Berücksichtigung der Porosität ϵ direkt mit der MacMullin-Zahl N_M verknüpft (vgl. Gleichung 2.6). In Tabelle 6.3 ist ein Vergleich der errechneten Tortuositäten von Separatoren aus porösen und unporösen Mikrometer-Glasflakes im Vergleich mit kommerziell erhältlichen polymerbasierten Separatoren zusammengestellt.

Die berechnete Tortuosität für poröse Glasflakes liegt mit einem Wert von 1,1 vergleichsweise niedrig und spiegeln den äußerst geringen spezifischen Widerstand, vor allem im Vergleich zu kommerziellen Separatoren, wider. Zur Berechnung der Tortuosität einer Schüttung aus unporösen Glasflakes werden Werte einer Porositätsmessung unter der Berücksichtigung der Glasflakes-Zwischenräume (bis 30 μm) verwendet. Die errechneten Werte zeigen deutlich den Einfluss des perkolierenden Poren-Netzwerkes in den Glasflakes auf die Tortuosität und den damit verbundenen niedrigeren spezifischen Widerstand selbiger im Elektrolyten.

Tabelle 6.3: Porosität ϵ , Tortuosität τ_T und MacMullin Zahl N_M von Glasflakes mit perkolierendem Poren-Netzwerk (GF 1_C-3) im Vergleich zu kommerziellen, polymerbasierten Separatoren Celgard® 2325 und Separion® S240P30 und einer Schüttung unporös-unbehandelter Glasflakes (GF 1_A).

Separator	Typ / Material	ϵ / -	τ_T / -	N_M / -
Glasflakes GF 1_C-3	Glasflakes (porös)	0,52	1,1 \pm 0,02	2,0 \pm 0,03
Polymer-Trilayer-Separator	Celgard® 2325; PP/PE/PP	0,39*	3,4 \pm 0,3	8,6 \pm 0,4
Keramik-Polymer-Separator	Separion® S240P30; PET-Vlies (Al ₂ O ₃ /SiO ₂ -beschichtet)	0,46*	3,3 \pm 0,3	7,3 \pm 0,5
Glasflakes GF 1_A	Glasflakes-Schüttung (unbehandelt-unporös)	0,30	1,4	4,5

* Daten aus Hersteller-Datenblatt

In einer Schüttung von unporösen Glasflakes haben die Ionen lediglich die Möglichkeit, außen um die Glasflakes von einer zur anderen Elektrode zu strömen. Werden poröse Glasflakes verwendet, ergeben sich, in der Annahme eines vollständig vorliegenden perkolierenden Poren-Netzwerkes, zusätzliche Leitungspfade für Ladungsträger im Batterie-Elektrolyten. Neben der Leitung um die Glasflakes herum, können die Ionen nunmehr auch durch die Glasflakes hindurchströmen. Bildhaft ist der Unterschied der Ionenleitung durch eine Schüttung von Glasflakes unterschiedlicher Morphologie in Abbildung 6.10 dargestellt, wobei die Pfeile die möglichen Leitungspfade der Ladungsträger darstellen.

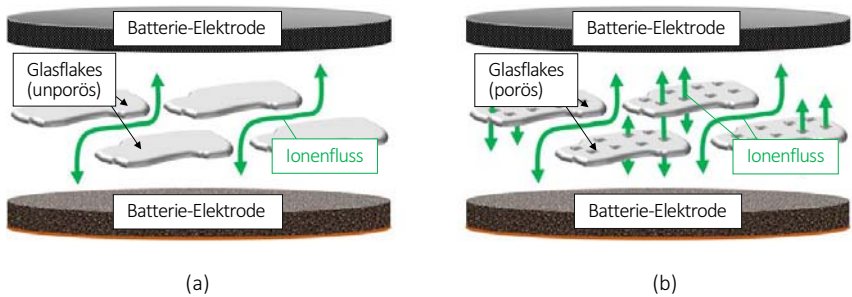


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung möglicher Leitungspfade für Ladungsträger im Batterie-Elektrolyten zwischen zwei Elektroden durch Glasflake-basierte Separatoren unterschiedlicher Morphologie, **a:** unporöse Glasflakes, **b:** Glasflakes mit perkolierendem Poren-Netzwerk.

6.4 Bewertung des Einflusses der Glasflake-Morphologie auf Eigenschaften als Separatoren in Lithium-Ionen-Batterien

In den vorhergehenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Morphologien eines Natrium-Borosilikatglases in Form von Mikrometer-Glasflakes charakterisiert, die grundsätzliche Funktion als Batterie-Separatoren bewertet sowie das spezifische elektrochemische Eigenschaftsprofil in Graphit|LFP-Experimentalzellen ermittelt.

Glasflakes aus Natrium-Borosilikatglas im verwendeten Zusammensetzungsbereich eignen sich grundsätzlich als Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien. Es gibt jedoch, das elektrochemische Profil der Glasflakes betreffend, gravierende Unterschiede, je nachdem welche Glas-Morphologie verwendet wird. In Abbildung 6.11 ist eine Einordnung des Einflusses verschiedener Glasflakes-Morphologien auf spezifische elektrochemische Charakteristika, wie etwa die ionische Leitfähigkeit im Batterie-Elektrolyten, die Reaktivität des Glases in selbigen und Batterie-Kennwerte wie die mit diesen Separatoren mögliche Zyklenstabilität sowie das Schnellladeverhalten von Graphit|LFP-Experimentalzellen, zusammengefasst. Die im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen generierten Messdaten werden nachfolgend mit einem Referenzwert verglichen. Dieser beschreibt gewissermaßen eine verlustfrei arbeitende Batteriezelle, die bei Raumtemperatur betrieben wird. Somit würde das bestmögliche Profil

eines Separators das aus den vier gewählten Eigenschaften aufspannende Quadrat in Abbildung 6.11 ausfüllen.

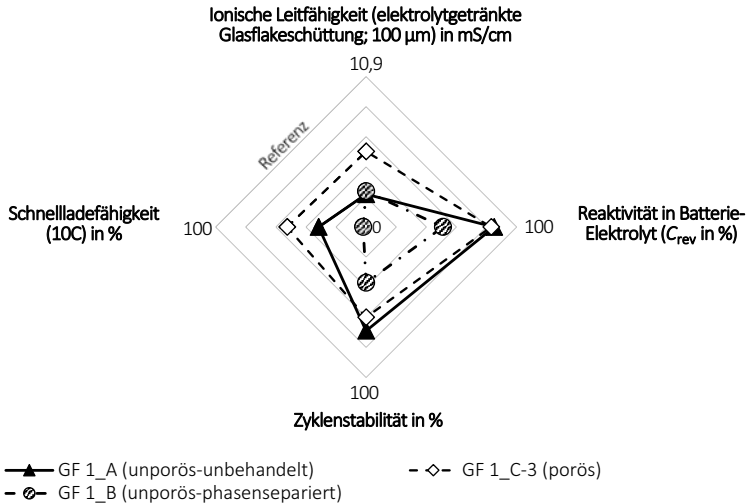


Abbildung 6.11: Einordnung spezifischer elektrochemischer Eigenschaften von Natrium-Borosilikat-Glasflakes unterschiedlicher Morphologie im Batterie-Elektrolyten und in experimentellen Graphit|LFP-Batteriezellen.

Wie in Abbildung 6.11 deutlich zu erkennen, zeigen die verglichenen Glasflake-Morphologien ein grundsätzlich unterschiedliches elektrochemisches Profil. Entmischte Glasflakes, welche in diesem Fall aus einer Silikat- und einer Natriumboratphase bestehen, erfüllen zwar die grundsätzliche Funktion eines Batterie-Separators, also die räumliche Trennung der Batterie-Elektroden, jedoch sind die erzielten elektrochemischen Eigenschaften unzureichend. Mögliche Gründe hierfür sind parasitäre Nebenreaktionen der entmischten Natriumboratphase mit dem Batterie-Elektrolyten und eine damit verbundene verstärkte Ausbildung der SEI, was bereits im ersten Be- und Entladezyklus zu einer irreversiblen Schädigung der Gesamtzelle führt. Diese Nebenreaktionen hemmen Lithiierung bzw. Delithiierung und entsprechend schlecht ist die Coulomb-Effizienz in den ersten Be- und Entladungsvorgängen und das Schnellladeverhalten. Phasenseparierte Glasflakes wurden daher im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Die beiden weiteren Morphologien, unporös-unbehandelt bzw. porös, zeigen im Vergleich ein jeweils sehr interessantes Leistungsprofil, wobei das Vorhandensein eines perkolierenden Poren-Netzwerkes eine entscheidende Rolle spielt. In Abwesenheit von Elektroden-Aktivmaterialien, bei der Analyse der ionischen Leitfähigkeit von elektrolytgetränkten Glasflakes-Schüttungen, zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Porosität innerhalb des einzelnen Glasflake. Bei unporösen Glasflakes ist eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit des eingesetzten organischen Elektrolyten um den Faktor 4 festzustellen. Dies ist im Vergleich zu kommerziellen polymerbasierten Separatoren (Faktor 8)

ein guter Wert. Bei der Verwendung von Glasflakes mit einem perkolierenden Poren-Netzwerk und einer gemessenen Porosität von etwa 50 % erhöht sich die Leitfähigkeit der elektrolytgetränkten Glasflakes-Schüttung nochmals um mehr als das Doppelte in Bezug auf unporöse Glasflakes. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf zusätzliche Leitungspfade für Ladungsträger im Elektrolyten, d.h. die Glasflakes werden nicht nur von den Ionen um-, sondern zusätzlich durchströmt.

Die festgestellten Unterschiede der Leitfähigkeiten haben auch einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten von Glasflakes-Separatoren in Batterie-Experimentalzellen. Bei der Untersuchung der Zyklenstabilität bei einer konstant applizierten Be- und Entladestromdichte zeigen Zellen mit unporös-unbehandelten Glasflakes-Separatoren die besten Eigenschaften, wobei eine Coulomb-Effizienz von mehr als 99,9 % bei 1C und einem DoD von annähernd 100 % erreicht werden kann. Bei einer Erhöhung der Be- und Entladestromdichte zeigen wiederum poröse Glasflakes mit einer maximal be- bzw. entladbaren Zell-Kapazität von über 50 % bei 10C bessere Eigenschaften, wonach die zusätzlichen Ionen-Leitungspfade auch für den Vollzellenbetrieb vorteilhaft sind. Diese Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus der Untersuchung des Morphologie-Einflusses auf die Leitfähigkeit im Batterie-Elektrolyten.

Weitere galvanostatische Untersuchungen von Experimentalzellen mit unporös-unbehandelten sowie porösen Glasflakes, welche bereits mit einem Schnellladetest und 10C belastet wurden, zeigen jedoch eine irreversible Schädigung der Zellen mit porösen Glasflakes-Separatoren (s. Abbildung 6.12). Werden derartige Zellen erneut mit konstant 1C belastet degradieren diese zügiger als im Vergleich zu einer Zelle mit unporös-unbehandelten Glasflakes (Abbildung 6.12a). Entsprechend niedrig ist die errechnete Coulomb-Effizienz (Abbildung 6.12b). Möglicherweise spielt die Glaszusammensetzung eine Rolle, da auch bei den unporös-unbehandelten sowie porösen Glasflakes eine Wechselwirkung mit dem Elektrolyten und/oder den Elektroden-Aktivmaterialien nicht ausgeschlossen werden kann. Dieser Punkt wird in Kapitel 7 erneut diskutiert.

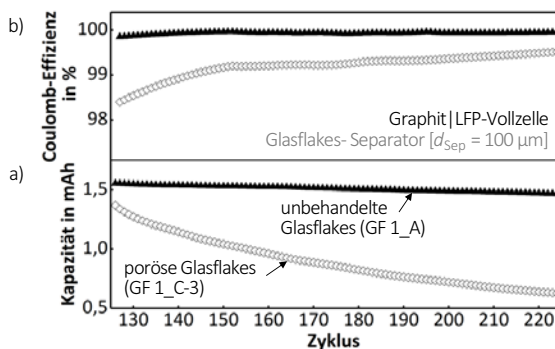


Abbildung 6.12: Galvanostatische Analyse (100 Beladungen/Entladungen mit 1C, DoD annähernd 100 %) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren unterschiedlicher Morphologie (unporös-unbehandelt – GF 1_A, porös – GF 1_C-3; Schütthöhe 100 µm), **a:** Zyklenstabilität, **b:** Coulomb-Effizienz.

Neben der mangelnden Langzeitstabilität der porösen Glasflakes mit variierenden und erhöhten Be- und Entladestromdichten müssen auch wirtschaftliche und ökologische Gesichtspunkte der Herstellung glasbasierter Separatoren mit porösen oder unporösen Glasflakes diskutiert werden. Letztere stellen sicherlich die interessantere Variante dar. Es existieren im Gegensatz zur Herstellung poröser Glasflakes keine schwer rezyklierbaren Stoffströme und auch die Weiterverarbeitung mit einem Bindersystem gestaltet sich vergleichsweise leicht, da die eigentliche Funktion der Glasflakes nicht sonderlich beeinträchtigt werden sollte. Bei porösen Glasflakes könnte der Binder die Poren verengen oder gar verschließen und den durch die Porosität gewonnenen Vorteil zunichtemachen. Poröse Glasflakes eignen sich vielmehr für Spezialanwendungen, wo eine schnelle Be- und Entladefähigkeit erforderlich ist. Deshalb werden im Folgenden lediglich unporöse Glasflakes näher untersucht.

Da auch bei unporösen Glasflakes Nebenreaktionen mit dem Batterie-Elektrolyten nicht ausgeschlossen werden können, worauf die Unterschiede bei der galvanostatischen Analyse hindeuten, wird im nachfolgenden Kapitel 7 der Einfluss der Glaszusammensetzung auf die elektrochemischen Eigenschaften in Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Die in Abbildung 6.11 dargestellte Reaktivität im Batterie-Elektrolyten vereint die irreversiblen Kapazitätsverluste, hervorgerufen von Nebenreaktionen Elektrolyt/Elektroden und Elektrolyt/Glas-Separator. Um den alleinigen Einfluss des Glas-Separators zur ermitteln, werden in Kapitel 8 elektrochemisch inerte Polymer-Separatoren untersucht, wonach der mit diesen Experimentalzellen ermittelte irreversible Kapazitätsverlust weitestgehend den Elektrolyt/Elektrode-Reaktionen zugeordnet werden kann und somit als Referenz angesehen wird.

7. Einfluss der Materialzusammensetzung von Glas-Separatoren auf das elektrochemische Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien

In Kapitel 6 wurde der Einfluss der Glasflake-Morphologie auf die Eigenschaften im Batterie-Elektrolyten diskutiert und anhand eines Natrium-Borosilikatglases eingehend analytisch und elektrochemisch untersucht. Im nachfolgenden Kapitel liegt der Fokus auf der Ermittlung des Einflusses der Materialzusammensetzung der Separatoren-Glasflakes auf die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Batterien. Alle untersuchten Glasflakes weisen eine unporös-unbehandelte Morphologie auf. Es wurden, zusätzlich zu dem in Kapitel 6 diskutierten Natrium-Borosilikatglas (GF_1_A), Lithium-Borosilikat- (GF_2) und Lithium-Silikat-Glasflakes (GF_3) als Separatoren erprobt. Zunächst wurden anhand von galvanostatischen Untersuchungen in Graphit|LFP-Experimentalzellen eventuell auftretende und Separatorglas-induzierte Unterschiede untersucht, die einen Einfluss auf elektrochemische Zelleigenschaften haben. Anhand zusätzlicher EIS-Messungen und DRT-Analysen unterschiedlich gealterter und belasteter Zellen in verschiedenen Ladungszuständen und mit Hilfe von *Post-mortem*-Untersuchungen werden nachfolgend mögliche Wechselwirkungen zwischen Separatoren-Glas und Elektroden-Aktivmaterialien bzw. Separatoren-Glas und Batterie-Elektrolyt sowie deren Zusammenhänge beleuchtet.

Der für dieses Kapitel relevante Hintergrund ist in den Kapiteln 2.1.3 (*Elektrolyt*), 2.1.5 (*Kinetische Prozesse und Degradationsmechanismen*) sowie in Kapitel 2.3 (*Elektrochemische Grundlagen*) zusammengefasst.

7.1 Galvanostatische Analyse verschiedener Glas-Separatoren in Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen

Unporös-unbehandelte Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1_A) zeigen als Separatoren in Graphit|LFP-Experimentalzellen im Vergleich zu porösen oder unporös-phasenseparierten Glasflakes hinsichtlich der Be- und Entladeeffizienz die besten elektrochemischen Eigenschaften (vgl. Kapitel 6.2). Im direkten Vergleich und unter identischen Testbedingungen werden die GF_1_A-Glasflakes im Folgenden mit Glasflakes alternativer Materialzusammensetzungen verglichen.

Es wurden Glasflakes aus Lithium-Borosilikatglas (GF_2) untersucht, wobei hier bezüglich der Materialzusammensetzung im Vergleich zu GF_1_A-Flakes lediglich der Natrium-Gehalt mit Lithium substituiert wurde. Als dritte Glaszusammensetzung wurden Lithium-Silikat-Glasflakes (GF_3) charakterisiert. Die Glasflakes wurden jeweils als lose, elektrolytgetränkte Schüttung zwischen zwei Elektroden als Separatoren eingebracht (Schütthöhe 100 μm , via Spacer). Die galvanostatische Zyklierung wurde, analog zu Kapitel 6.2, mit identischen Versuchsparametern wiederholt.

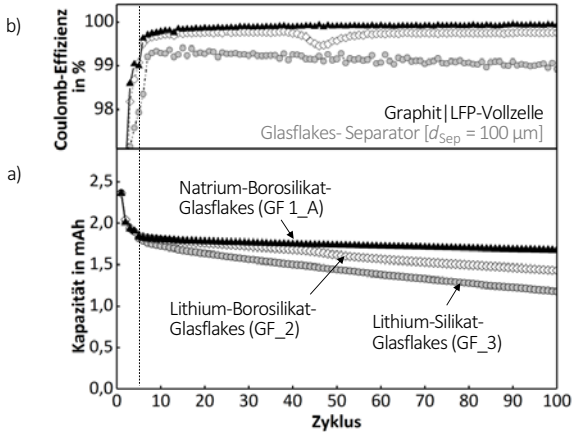


Abbildung 7.1: Galvanostatische Analyse (Zell-Formierung und 95 Beladungen/Entladungen mit 1C, DoD annähernd 100 %) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Glasflakes-Separatoren unterschiedlicher Materialzusammensetzung (Natrium-Borosilikatglas – GF_1_A, Lithium-Silikatglas – GF_2 und Lithium-Borosilikatglas – GF_3; Schütthöhe 100 μm), **a:** Zyklenstabilität, **b:** Coulomb-Effizienz.

In Abbildung 7.1 ist ein Vergleich repräsentativer Kapazitätsverläufe bis 100 Zyklen dargestellt (Gesamtbelastung 250 Zyklen). Die initiale Zell-Kapazität und der Kapazitätsverlust während der Zell-Formierung ist bei allen drei Testzellen grundsätzlich vergleichbar. Der Unterschied bei der ermittelten irreversiblen Kapazität liegt im ersten Zyklus lediglich bei etwa 0,2%. Dies kann auch durch Abplatzungen des Aktivmaterials beim Stanzvorgang der Elektroden-Coins erklärt werden und deutet zunächst nicht auf einen Einfluss des Glases auf die Ausbildung der Primär-SEI hin. Der irreversible Kapazitätsverlust beträgt jeweils etwa 13 – 14%. Erst im weiteren Verlauf der Zyklierung zeigen sich, abhängig von der Glaszusammensetzung der Separatoren, Unterschiede bei der be- bzw. entladbaren Zell-Kapazität. Zellen mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes als Separatoren zeigen einen geringen und konstanten Kapazitätsverlust pro Zyklus. Die errechnete Coulomb-Effizienz liegt bei 99,84 % bei Zyklus 10 und steigert sich kontinuierlich auf 99,92 % (Zyklus 100) bzw. 99,94 % (Zyklus 250 – nicht dargestellt). Bei Zellen mit Lithium-Borosilikat-Glas-Separatoren (GF_2) zeigt sich zunächst ein ähnlicher Verlauf, bis bei Zyklus 35 - 40 eine stärkere Degradation festzustellen ist. Testzellen mit Lithium-Silikat-Glasflakes (GF_3) als Separatoren zeigen zwar einen konstanten, jedoch den von allen untersuchten Glaszusammenset-

zungen größten Kapazitätsverlust im Betrachtungsfenster von 100 Zyklen. Die errechnete Coulomb-Effizienz der Zellen mit den Alternativgläsern als Separatoren liegt für Zyklus 100 bei 99,0 % (GF_3) bzw. bei 99,75 % (GF_2). Zellen mit GF_2 Glasflakes-Separatoren erfahren nach 150 Zyklen erneut eine Phase mit einem stärkeren Kapazitätsverlust wie etwa bei Zyklus 35-40, ehe sich diese erneut auf $\eta_{CE,250} = 99,6\%$ stabilisiert. Zellen mit GF_3 Glas-Separatoren degradieren minimal ($\eta_{CE,250} = 98,8\%$).

Bei einer detaillierteren Ansicht ergeben sich bei der Be- und Entlade-Charakteristik Unterschiede, die auf eine eventuelle Wechselwirkung des Separatoren-Glases mit dem Batterie-Elektrolyten und/oder den Elektroden-Aktivmaterialien hindeuten können (vgl. Abbildung 7.2). Bei der Darstellungsweise wird gezielt nur ein Teil der Gesamtprofile der Erstbeladung bzw. ersten Entladung abgebildet, um die Potentialverläufe beim charakteristischen Staging genauer untersuchen zu können.

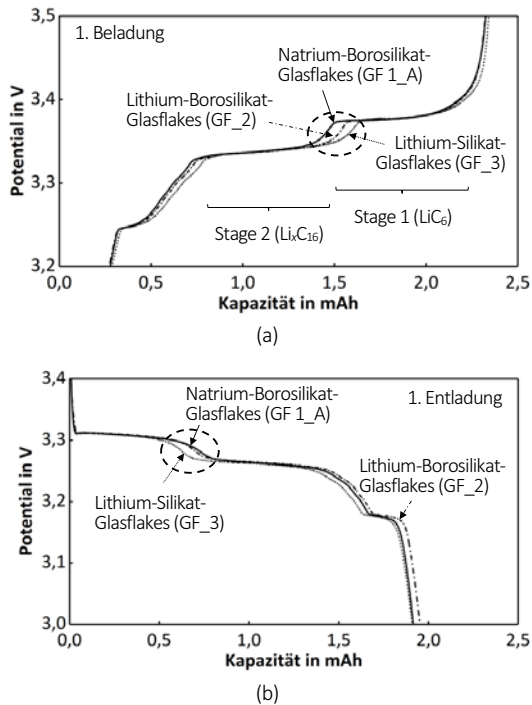


Abbildung 7.2: Zell-Formierung (C/20, DoD annähernd 100 %) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Glasflakes-Separatoren unterschiedlicher Materialzusammensetzung (Natrium-Borosilikatglas – GF 1_A, Lithium-Silikatglas – GF_2 und Lithium-Borosilikatglas – GF_3; Schütthöhe 100 μ m), **a:** erste Beladung, **b:** erste Entladung.

Bei der Betrachtung der individuellen Be- und Entladeprofile zeigen sich geringe Unterschiede beim Lithierungs- bzw. Delithierungsverhalten. Besonders in Stage 2 (Li_xC₁₆) scheint die Graphit-Anode einer

Zelle mit Lithium-Silikat-Glasflakes mehr Lithium-Ionen aufnehmen zu können als beide Vergleichszellen. Da in der darauffolgenden Stage 1, hin zur vollständigen Befüllung der einzelnen Graphenlagen mit Lithium-Ionen (entsprechend LiC_6 ; Markierung mit schwarzer Strichlinie), ein identisches Bild nur mit umgekehrten Vorzeichen beobachtet werden kann, egalisiert sich dieser Effekt mit dem Resultat einer nahezu identischen Zell-Kapazität aller Testzellen nach initialer Beladung (vgl. Abbildung 7.2a). Dies bekräftigt die Annahme, dass es besonders auf der Anodenseite Auswirkungen des Separatoren-Glases auf die Elektroden Eigenschaften geben könnte, wobei jedes Glas seine positive oder negative Beeinflussung bei leicht abweichenden Zell-Potentialen zu entfalten scheint. Eine Hysterese des Zell-Potentials ist zunächst nicht zu beobachten. Die einzelnen Stages sind jeweils deutlich zu erkennen und treten für alle Experimentalzellen bei einem vergleichbaren Potential auf. Diese Effekte konnten durch jeweils zwei identisch präparierte Vergleichszellen reproduziert werden.

Aufgrund der gezeigten galvanostatischen Untersuchung und der ermittelten Unterschiede bei den elektrochemischen Zell-Eigenschaften kann davon ausgegangen werden, dass es Nebenreaktionen aufgrund der Wechselwirkung von Separatoren-Glas und Batterie-Elektrolyten und eine damit verbundene Eigenschaftsveränderung der Graphit-Anode hinsichtlich des De- und Lithierungsverhaltens gibt. Im Folgenden wird der Fokus auf Separatoren aus Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF 1_A) gelegt, da mit diesen die beste Zyklenstabilität aller Zellen erreicht wurde. Für vereinzelte Charakterisierungen wie etwa *Post-mortem*-Untersuchungen gealterter Batterie-Komponenten (Kapitel 7.2) oder EIS-Messungen mit der Interpretation über die DRT (Kapitel 7.3) werden zur Diskussion jedoch auch ausgewählte Ergebnisse von Zellversuchen mit Separatoren aus Alternativgläsern herangezogen.

7.2 *Post-mortem*-Analyse gealterter Batterie-Elektroden und Separatoren

Um genauer zu verstehen, ob und welche Wechselwirkungen sich zwischen Separatoren-Glas und Batterie-Elektrolyt bzw. Separatoren-Glas und Elektroden-Aktivmaterialien ergeben und ob es schlussendlich einen positiven oder negativen Einfluss der Separatoren auf die elektrochemischen Prozesse innerhalb einer Batteriezelle gibt, wurden *Post-mortem*-Untersuchungen von gealterten Elektroden-Aktivmaterialien und gläsernen Separatoren-Glasflakes durchgeführt.

Morphologie

Ausgangspunkt für die Untersuchung sind Graphit | LFP-Versuchszellen, die definiert über 500 Vollzyklen (1C, DoD annähernd 100%) gealtert wurden (Messroutine, vgl. Kapitel 5.4.1). Zur Analyse wurden unporös-unbehandelte Natrium-Borosilikat-Separatoren-Glasflakes (GF 1_A) sowie Graphit-Elektroden herangezogen, welche nach Beendigung der galvanostatischen Analyse aus demontierten Batterie-Experimentalzellen entnommen wurden. Die Prüflinge wurden in einer Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre über die in Kapitel 5.4.3 vorgestellten Routen 1 und 2 präpariert, um möglichst viele Informationen über die Partikel-Morphologie, Elektrolytbestandteile und eventuell vorhandene Passivierungsschichten zu erhalten.

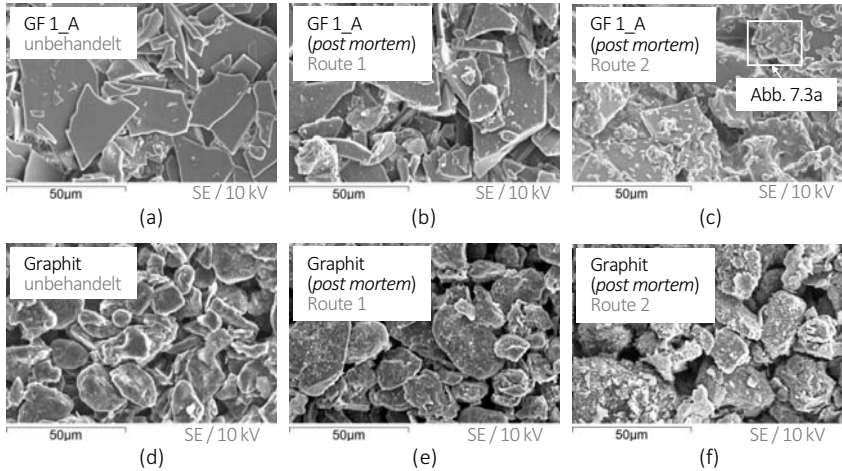


Abbildung 7.3: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1_A) und Graphit-Elektroden, **a:** unbehandelte Glasflakes, **b:** *Post-mortem*-Probe einer mit 500 Vollzyklen (1C) belasteten Zelle – präpariert nach Route 1, **c:** präpariert nach Route 2, **d:** unbehandelte Graphit-Elektrode, **e:** *Post-mortem*-Probe einer mit 500 Vollzyklen (1C) belasteten Zelle – präpariert nach Route 1, **f:** präpariert nach Route 2.

Zum weiteren Vergleich sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen von identisch gealterten bzw. präparierten Lithium-Borosilikat- (GF_2) und Lithium-Silikat-Glasflakes (GF_3) sowie die zugehörigen Graphit-Anoden in Anhang C, in den Abbildung C-7.1 bzw. Abbildung C-7.2 dargestellt.

In Abbildung 7.3 sind beispielhaft Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Natrium-Borosilikat-Glasflakes und der dazugehörigen Graphit-Anode nach jeweils unterschiedlicher Probenpräparation dargestellt. Dabei sind in den Abbildung 7.3b bzw. Abbildung 7.3e Aufnahmen von mit DMC gewaschenen und getrockneten Proben und in den Abbildung 7.3c bzw. Abbildung 7.3f ungewaschene, getrocknete Proben dargestellt. Die Abbildung 7.3a bzw. Abbildung 7.3d zeigen den unbehandelten Zustand der *post mortem* untersuchten Proben zum besseren Vergleich.

Die unterschiedliche Probenpräparation liefert deutlich abweichende Ergebnisse hinsichtlich der Morphologie der Zell-Bauteile. Wurden die Separatoren-Glasflakes lediglich bei moderaten Temperaturen von kleiner 50 °C getrocknet, zeigen sich auf deren Oberfläche deutliche auskristallisierte Elektrolytbestandteile. Wurden die Glasflakes jedoch vor der Trocknung noch einem mehrstufigen Wasch- und Spülprozess mit Dimethylcarbonat (DMC) unterzogen, sind diese bis zu 10 µm großen Kristalle mikroskopisch nicht mehr zu erkennen, d.h. alle in DMC löslichen Feststoffe wurden von der Probe entfernt und lediglich die chemisch-gebundenen unlöslichen Bestandteile bleiben auf der Glasflake-Oberfläche als optisch feine Ablagerungen zurück und können charakterisiert werden.

Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei der Betrachtung einer gealterten Graphit-Anode ab. Auf der mit DMC gewaschenen/gespülten Probe zeigen sich wie auch bei der identisch präparierten Glasflake-Probe feine Ablagerungen, die bei der unbehandelten Probe nicht zu erkennen sind. Bei der unge-

waschenen und getrockneten Graphit-Anode sind ebenfalls deutlichere Ablagerungen, wenn auch in einer anderen Morphologie als bei den identisch präparierten Glasflakes, auszumachen. Dies könnte an den jeweiligen Oberflächen anhaftenden unterschiedlichen funktionellen Gruppen liegen, die als Kristallisationskeim fungieren können.

Materialzusammensetzung (EDX-Analyse)

Ein ungewaschener, getrockneter Natrium-Borosilikat-Glasflake (GF 1_A), entnommen aus einer Graphit|LFP-Zelle und definiert gealtert über 500 Zyklen (1C, DoD annähernd 100 %), wurde mittels eines EDX-Flächenscans (engl.: *mapping*) auf dessen Materialzusammensetzung untersucht. In Abbildung 7.4a ist eine Elektronenmikroskop-Aufnahme des Glasflakes mit kombinierter Farb-Codierung dargestellt. Die Abbildung 7.4b-e zeigt die zugehörigen Verteilungen ausgewählter Elemente. Zur besseren Übersicht sind interessante und nachfolgend diskutierte Stellen in allen Abbildungen markiert. Als Vergleich ist in Anhang C, Abbildung C-7.3, ein identisch charakterisierter, un behandelter Glasflake dargestellt.

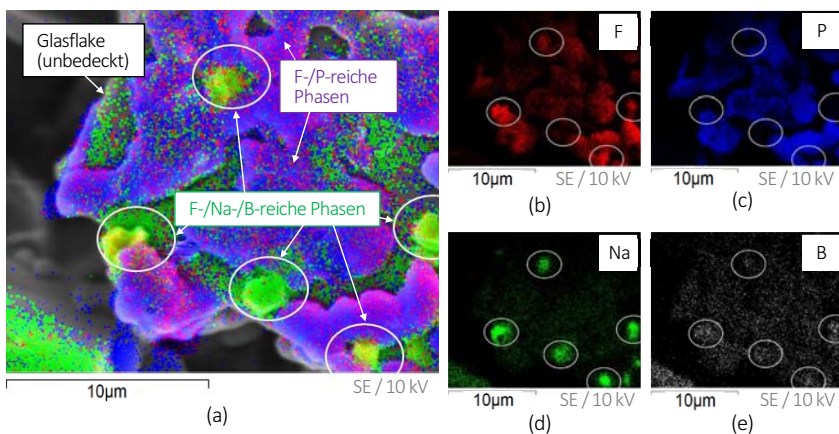
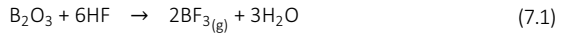


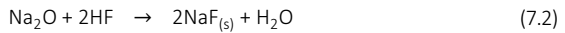
Abbildung 7.4: EDX-Mapping und Elementverteilung eines Natrium-Borosilikat-Separator-Glasflakes (GF 1_A) nach 500 Vollzyklen (1C, DoD annähernd 100 %) und Präparation nach *Post-mortem*-Präparationsroute 2, **a:** Elektronenmikroskop-Aufnahme mit kombinierter Farb-darstellung, **b:** Fluor (F), **c:** Phosphor (P), **d:** Natrium (Na), **e:** Bor (B).

Es wird zwischen drei unterschiedlichen Phasen unterschieden. Einerseits sind einige Stellen des Glasflakes von weiteren oberflächlich anhaftenden Phasen weitestgehend unbedeckt. Hier sind Reflexe von im Glas vorkommenden Bor, Natrium und Silizium sichtbar (Letzteres nicht als Elementverteilung gezeigt). Diese Phase ist aufgrund der Verteilung des Natriums überwiegend grünlich dargestellt. Eine weitere Phase, welche deutlich sichtbar auf der Glasflake-Oberfläche kristallisiert ist, besteht zum Großteil aus Fluor- und phosphorhaltigen Phasen (bläulich-violette Farbe). Dies spiegelt hauptsächlich die

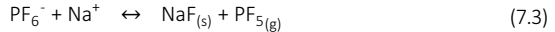
Auskristallisierung des ohnehin im Elektrolyten vorliegenden Leitsalzes LiPF_6 wider, wenn davon ausgegangen wird, dass das mit EDX nicht detektierbare Lithium ebenfalls vorhanden ist. Zusätzlich zeigt sich eine dritte Phase, bei der neben Fluor auch Natrium und Bor, jedoch kein Phosphor detektiert werden kann (vgl. Markierungen). Da Natrium und auch Bor im ursprünglichen Elektrolyten und auch in den verwendeten Elektroden-Aktivmaterialien nicht als Ionen vorliegen, müssen diese Bestandteile bei fortschreitender Zell-Alterung aus der Glasmatrix der Glasflakes gelöst worden sein. Eine Möglichkeit, die Ionen aus dem Glas zu lösen, ist die Laugung mit HF, welche aus einer Reaktion des Elektrolyt-Leitsalzes mit Restfeuchte oder aus den Zersetzungsreaktionen des Elektrolyt-Leitsalzes gebildet werden kann (s. Kapitel 2.1.5, Reaktionen 2.8 – 2.11) [117]. Die Reaktionen



und



beschreiben die Laugung von Glasbestandteilen. Da in den Elementverteilungen deutlich mehr Natrium als Bor an den betreffenden Stellen detektiert wird, erscheint die Kristallisation von Natriumfluorid (NaF) als möglich (Reaktion 7.2 / 7.3). Demnach wird durch die HF-Laugung des Glases erneut Wasser frei, welches einerseits mit dem Elektrolytleitsalz LiPF_6 oder mit dem nach der Reaktion



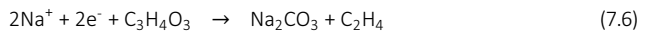
entstehenden Phosphorpentafluorid erneut zu HF weiterreagieren kann (s. Reaktion 2.10, Kapitel 2.1.5). Phasen mit entsprechendem Bor-Anteil könnten möglicherweise zu Natriumtetrafluorborat (NaBF_4) nach der Reaktion



kristallisiert sein [241–243]. Das verwandte Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4) ist zudem ein erprobtes Elektrolyt-Leitsalz und könnte über die Reaktion



gebildet werden [66,244]. Zusätzlich zu den bereits diskutierten Elementen gibt es eine homogene Verteilung von Kohlenstoff und Sauerstoff (Elementverteilungen nicht dargestellt), welche auf die Zersetzungsprodukte der Elektrolytlösungsmittel zurückzuführen sind. Unter diesen Umständen ist auch die Bildung von Natriumcarbonat (Na_2CO_3), besonders bei den Fluor-, Bor- und Natriumreichen Phasen nach der Reaktion



denkbar. Na_2CO_3 -Beschichtungen von Graphit-Anoden werden bereits als vielversprechende Vorbehandlung zur Verbesserung elektrochemischer Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Batterie beschrieben [83,245,246]. Ebenso wird dem verwandten Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) eine SEI-stabilisierende Wirkung attestiert (Reaktion 2.13) [247].

Das Vorkommen von natrium- und auch borhaltigen Phasen bestätigt die Vermutungen der galvanostatischen Analyse aus Kapitel 7.1, wonach eine Interaktion des Batterie-Elektrolyten mit dem Separatoren-Glas stattfindet, letzteres gelaugt wird und wiederum Ionen in den Elektrolyten abgibt.

Materialzusammensetzung und Oxidationszustand (XPS-Analyse)

Als zweite Probe wurde eine gealterte Graphit-Anode untersucht (vgl. Abbildung 7.3e). Da bei einer EDX-Analyse dieser Probe die Elementverteilungen von Natrium und Bor lediglich am Rande der Messgenauigkeit detektiert werden konnten, wurde ein Scan mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Der Prüfling wurde nach der Vorgehensweise von *Post-mortem*-Präparationsroute 1 mit DMC gewaschen und gespült, um kristallisierte und in DMC lösliche Phasen zu entfernen. Ziel ist die Charakterisierung der Materialzusammensetzung von chemisch-gebundenen, oberflächlich an den Graphit-Partikeln anhaftenden Phasen bzw. Schichten. Interessante Bereiche des XPS-Spektrums sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die dargestellten Peak-Maxima wurden über eine Lorentz-/Gaussche-Peakanalyse in *OriginLab Origin* bestimmt.

Die XPS-Analyse der Graphit-Anode zeigt grundsätzlich eine ähnliche Elementverteilung wie die vorab diskutierte mittels EDX charakterisierte ungewaschene Separatoren-Glasflakes. Trotz des DMC-Wasch- und Spülprozesses können Spuren von Bor und Natrium mit XPS detektiert werden. Das bedeutet, dass diese Elemente möglicherweise auf der Oberfläche der Graphit-Partikel in unterschiedlichen in DMC unlöslichen und möglicherweise chemisch-gebundenen Phasen vorliegen. Die Interpretation der XPS-Spektren basiert auf Informationen der NIST-Datenbank [248] und weiteren relevanten Publikationen [141,248–257]. Im Anhang, in Tabelle C-7. 1, sind die durch den Fit errechneten Peak-Maxima sowie aus Datenbanken und relevanten Veröffentlichungen zuordenbare Elemente bzw. Elementverbindungen, Spektrallinien und mögliche Bindungsarten gesammelt.

Wie erwartet zeigen sich im Bereich von 285 – 289 eV dem Kohlenstoff zuordenbare Signale. Zusammen mit den Reflexen um die Bindungsenergien von 532 eV, welche dem Sauerstoff zugehörig sind, zeigen sich mögliche C-C, C-O oder C=O-Bindungen. Da letzteres Signal mit einer vergleichsweise hohen Intensität gemessen wird, deutet das auf die Zersetzungsprodukte der Elektrolyt-Lösungsmittel hin, welche ebenfalls in der SEI, besonders im SEI/Elektrolyt-Grenzbereich, in selbige eingelagert werden können [132]. Neben Kohlenstoff und Sauerstoff werden Fluor (z.B. als Lithiumfluorid; LiF) und auch Phosphor detektiert, wobei die ermittelten Bindungsenergien von etwa 134 eV auch auf das Vorkommen von Eisenphosphat (FePO_4) hinweisen können. Dies könnte auf eine mögliche Zersetzung der LFP-Kathode hinweisen. Die betreffenden Eisen-Ionen könnten mit fortschreitender Be- und Entladung über den Elektrolyten zur Anode diffundieren und dort an die SEI angebunden sein. Bei der Betrachtung der bereits erwähnten Signale für Natrium und Bor fällt die im Vergleich zur EDX-Analyse umgekehrte Intensität auf, wonach lediglich Spuren von Natrium, jedoch größere Anteile von Bor

detektiert wurden. Die ermittelten Peak-Maxima bestätigen dennoch grundsätzlich die Interpretation der EDX-Ergebnisse, wonach möglicherweise NaF, Na_2CO_3 oder NaBF_4 gebildet werden können (vgl. Reaktionen 7.2-7.4, 7.6). Eine weitere Analyse anhand von Datenbanken eröffnet zudem weitere oxidische Natrium- oder Lithium-Bor-Verbindungen, die möglicherweise gebildet werden können [248].

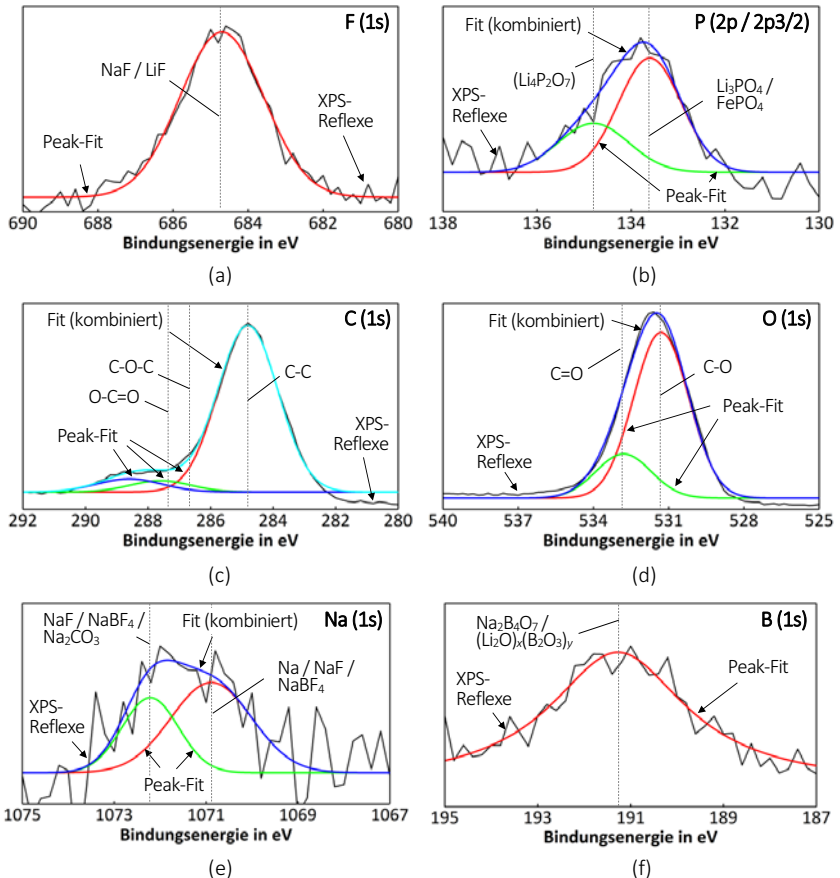


Abbildung 7.5: Spektren und Lorentz/Gaussche-Peak-Analyse aus XPS-Messung einer gealterten Graphit-Anode (500 Voltzyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) – präpariert nach *Post-mortem*-Präparationsroute 1, **a:** Fluor (F), **b:** Natrium (Na), **c:** Sauerstoff (O), **d:** Bor (B), **e:** Phosphor (P), **f:** Kohlenstoff (C)².

² Datenerfassung durch Dr.-Ing. Sebastian Lehmann und Dipl.-Ing. Lukas Zielbauer (Mitarbeiter des Keylab Glastechnologie – Lehrstuhl Keramische Werkstoffe) am XPS des Keylab Device Engineering, Bayrisches Polymer Institut, Universität Bayreuth.

Die XPS-Analyse bestätigt zusammen mit den Ergebnissen der EDX-Analyse die Erkenntnisse der galvanostatischen Untersuchungen, wonach Wechselwirkungen von Separatoren-Glas und Batterie-Elektrolyten, genauer dem Elektrolytleitsalz, festgestellt werden können. Im Folgenden wird diese Wechselwirkung anhand von EIS-Messungen und DRT-Analysen fortschreitend gealterter Graphit|LFP-Experimentalzellen detailliert untersucht.

Die Morphologie sowie die Materialzusammensetzung gealterter LFP-Kathoden bleibt hingegen mit dem Ausgangszustand nahezu gleich und zeigt keinen Einfluss des Glas-Separators. Es können keine nur im Glas vorkommenden Ionen auf einer mit DMC gewaschenen LFP-Kathodenoberfläche mit EDX oder XPS detektiert werden. In Anhang C, Abbildung C-7.4 ist eine Elektronenmikroskop-Aufnahme einer gealterten LFP-Kathode, präpariert nach den Routen 1 bzw. 2, dargestellt und kann mit dem Ausgangszustand, abgebildet in Abbildung 5.11, verglichen werden.

7.3 Glas-Separatoren-induzierte und altersabhängige Entwicklung von Zell-Innen- und Phasenübergangswiderständen

Nach den Ergebnissen aus den Kapiteln 6.2, 7.1 und 7.2 wird deutlich, dass sich das Glas im Batterie-Elektrolyten als chemisch instabil erweist, da je nach Glaszusammensetzung eine gewisse Auslaugung während fortschreitender zyklischer Belastung festzustellen ist.

Da die Literatur den Einfluss von Glas-Laugungsprodukten auf die elektrochemischen Prozesse und die Zell-Alterung in einer Lithium-Ionen-Batterie mit flüssigen Elektrolyten nicht detailliert beschreibt, wird im Folgenden die Wechselwirkung zwischen Glas und Batterie-Elektrolyten anhand von elektrochemischen Analysen und Elektroanalytik (DRT) genauer untersucht. Weiterhin wird mit den gewonnenen Erkenntnissen ein Reaktionsmechanismus abgeleitet und in einer Modellvorstellung zusammengefasst (vgl. Kapitel 7.4).

Analyse der Durchtritts- und Übergangswiderstände gealterter und ungealterter Graphit|LFP-Experimentalzellen

Wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, hemmen unterschiedliche Degradationsmechanismen und die damit verbundenen Polarisationen spezifische elektrochemische Prozesse von Lithium-Ionen-Batterien zunehmend im Laufe deren Lebensdauer. Dazu zählen beispielsweise die Zersetzung des Elektrolyten und des Leitsalzes, die Degradation der Elektroden-Aktivmaterialien, die Bildung von Passivierungsschichten an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt oder die morphologische Veränderung des Separators.

Eine wichtige Kenngröße zur Ermittlung spezifischer Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Batterien ist deren Impedanz. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Messroutine für elektrochemische Charakterisierungen sah mehrere EIS-Untersuchungen vor, welche hauptsächlich nach der Zell-Präparation, nach der Zell-Formierung und nach einer gewissen Anzahl beaufschlagter Be- und Entladungen mit konstanten Stromdichten sowie verschiedenen Ladezuständen durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 5.4.1). Dies eröffnet die Möglichkeit die altersbedingte Veränderung von Zell-

Innenwiderständen sowie individueller Polarisationswiderstände zu beobachten. Die Angabe der Ladezustände von 0 % bzw. 100 % ist hierbei als Näherungswert zu betrachten, da diese bei einer CC-Zyklisierung mit moderaten C-Raten von mindestens 1C in der Regel nicht erreicht werden, da zuvor die Diffusionslimitierung der Ladungsträger eine weitere Lithiierung bzw. Delithiierung der Elektroden-Aktivmaterialien verhindert ehe das Zell-Potential die festgelegten Abbruchkriterien erreicht.

In Abbildung 7.6 sind die EIS-Spektren in der Nyquist-Darstellung von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Separatoren-Glasflakes unterschiedlicher Materialzusammensetzung dargestellt. Unterstützend wurden die entsprechenden Zeitkonstanten der Impedanzen mittels des Tools *ec-idea* [206] umgerechnet und in einer Verteilungskurve (DRT) dargestellt (vgl. Abbildung 7.7). Dies ermöglicht einerseits eine bessere Auflösung der EIS-Daten sowie eine gezieltere Zuordnung einzelner physikalischer Prozesse innerhalb der Batteriezelle. Die Interpretation der einzelnen Peaks erfolgte anhand von Literaturdaten (vgl. Kapitel 2.3.4). Informationen zur Vorverarbeitung der EIS-Daten sind in Kapitel 5.4.4 zusammengefasst.

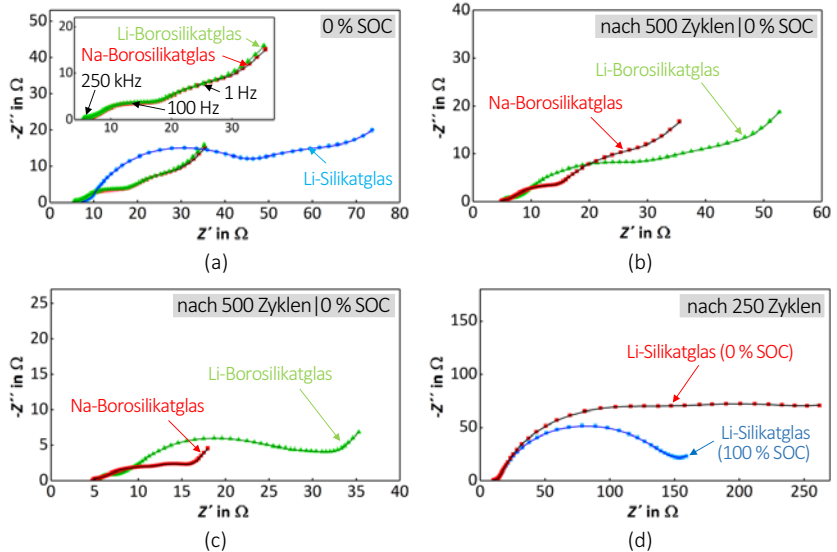


Abbildung 7.6: EIS-Analyse (Symbole) und rekonstruiertes Spektrum (durchgezogene Linie; via DRT mit $\lambda = 0,05$) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Glasflakes-Separatoren (GF_1_A, GF_2; GF_3; Schütthöhe 100 μm), **a:** nach Zell-Formierung (0 % SOC), **b:** nach 500 Zyklen (0 % SOC), **c:** nach 500 Zyklen (100 % SOC), **d:** Zellen mit Lithium-Silikat-Glasflakes-Separatoren nach 250 Zyklen (0 % SOC, 100 % SOC)

In Abbildung 7.6a ist die jeweilige Input-Impedanz, sowie die aus der DRT rekonstruierten Impedanzdaten der Messung „nach Zell-Formierung“ dargestellt. Die Residuen für alle gezeigten rekonstruierten Spektren sind stets kleiner als 0,5 % (Betrachtungsbereich bis 10^5 Hz). Im niederfrequenten (~ 1 Hz),

mittelfrequenten (~ 100 Hz) und hochfrequenten Bereich (~ 250 kHz) sind halbkreisförmige Kurvenverläufe beobachtbar, wobei die beiden Erstgenannten abgeflacht erscheinen. Dies deutet auf ein Überlappen individueller physikalischer Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten hin. Dieser Umstand wird bei der Betrachtung der entsprechenden DRT in Abbildung 7.7a deutlich, wonach sich die Peaks der Graphit-Anode und deren Elektrode/Elektrolyt-Interphase (SEI) mit Peak II sowie Peak III der LFP-Kathode jeweils in mehrere Peaks aufteilen. In diesen Frequenzbereichen zeigen Zellen mit Borosilikat-Glasflakes-Separatoren eine nahezu identische Polarisation nach den ersten 5 Zyklen der Zell-Formierung. Die Zelle mit Lithium-Silikat-Glasflakes-Separatoren zeigt prinzipiell einen ähnlichen Verlauf hinsichtlich der Peakpositionen, jedoch übergeordnet höhere Polarisationswiderstände, vor allem im Bereich von Graphit-Anode (II) und LFP-Kathode (III), sowie dem Ladungsübertrittswiderstand der Graphit-Anode, der bei niedrigen Ladeständen ebenfalls Peak III beeinflussen kann (vgl. Kapitel 2.3.4). Die Impedanz der SEI (Peak bei etwa $100 - 300$ Hz) ist bei allen drei Experimentalkzellen etwa gleich groß.

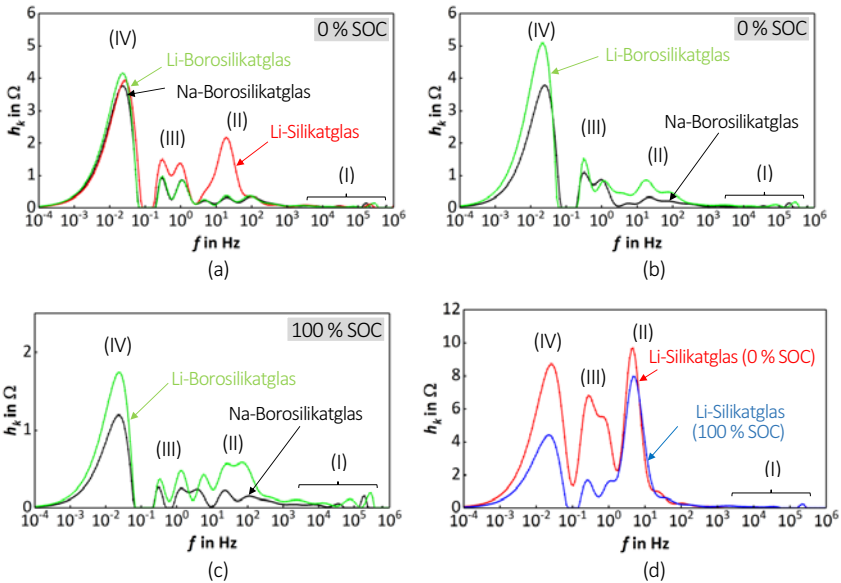


Abbildung 7.7: DRT ($\lambda = 0,05$) von Graphit|LFP-Experimentalkzellen mit Glasflakes-Separatoren (GF_1_A, GF_2, GF_3; Schütthöhe $100 \mu\text{m}$), **a:** nach Zell-Formierung (0 % SOC), **b:** nach 500 Zyklen (0 % SOC), **c:** nach 500 Zyklen (100 % SOC), **d:** Zellen mit Lithium-Silikat-Glasflakes-Separatoren nach 250 Zyklen (0 % SOC, 100 % SOC)

Nach 500 beaufschlagten Be- und Entladungen ($1C$, $\text{DoD} \sim 100\%$) wurde erneut eine EIS-Messung im entladenen (Abbildung 7.6b, Abbildung 7.7b) und beladenen Zustand (Abbildung 7.6c, Abbildung 7.7c) durchgeführt. Bei den Darstellungen fehlen die Verläufe der Zelle mit Lithium-Silikatglas-Separatoren. Diese Zellen degradieren deutlich schneller als Zellen mit Borosilikatglas-Separatoren. Eine nach 500 Be-

und Entladungen durchgeführte EIS-Messung wurde aufgrund des instationären Verhaltens der Zelle als nicht aussagekräftig erachtet. Die entsprechenden EIS-Spektren und DRT sind in Abbildung 7.6d bzw. Abbildung 7.7d zusammengefasst, wobei die EIS bereits nach 250 Zyklen gemessen wurde.

Die individuellen Impedanzen der Zellen verändern sich unterschiedlich, je nachdem welche Glaszusammensetzung der eingesetzte Separator hat. Während die Zelle mit Natrium-Borosilikatglas-Separatoren die geringste Änderung erfährt, erhöhen sich die Impedanzen von Zellen mit lithiumhaltigen Glas-Separatoren deutlicher. Zellen mit Lithium-Borosilikatglas-Separatoren zeigen eine Zunahme der Polarisationsverluste überwiegend im mittelfrequenten Bereich (1 – 1000 Hz; Graphit-Anode), Zellen mit Lithium-Silikatglas-Separatoren zusätzlich auch bei niedrigeren Frequenzen (0,1 – 1 Hz). Da bei 100 % SOC letzterer Peak deutlich reduziert ist, könnte dies auf einen deutlich gehemmten Ladungsübertrittswiderstand der Graphit-Anode hindeuten, der bei niedrigen Ladezuständen eben genau bei diesen Frequenzen seinen Einfluss zeigt.

Die EIS der unformierten Zellen („nach Zell-Präparation“) ist geprägt von diffusionsdominierten und blockierenden Anteilen, welche weitestgehend durch die ionische Leitung von Ladungsträgern im Elektrolyten (Frequenzbereich $< 10^{-1}$ Hz) sowie die elektronische Leitung durch die Elektroden-Aktivmaterialien im Ausgangszustand und der Edelstahl-Elektroden der Messzelle (Frequenzbereich $> 10^3$ Hz) bestimmt wird [258–261]. Sie ähnelt EIS-Messungen zur Überprüfung der ionischen Leitfähigkeit elektrolytgetränkter Glasflake-Schüttungen ohne Elektroden-Aktivmaterialien (vgl. Kapitel 6.3) und konvergiert nicht zur Realteil-Achse. Die berechnete DRT hat somit für ein solches Verhalten entsprechend eine geringe Aussagekraft, da ein Peak lediglich durch die Annahme eines (in diesem Falle nicht vorhandenen) RC-Verhaltens zustande kommen kann. Der berechnete Peak liegt bei etwa 10^2 Hz ($\lambda = 0,05$) und somit außerhalb des Messbereiches der EIS-Analyse. Auf eine Diskussion dieser Messdaten wird aus diesem Grund verzichtet. In Anhang C, Abbildung C-7.5 sind die EIS-Daten in der Nyquist-Darstellung sowie eine entsprechende DRT für eine Zelle, gemessen „nach Zell-Präparation“, mit vergrößertem Tikhonov-Regularisierungsparameter dargestellt. Dadurch können die kapazitiven Anteile innerhalb des EIS-Messbereiches abgebildet werden. Solch hohe Regularisierungsparameter erschweren jedoch die Interpretation der an den Elektroden ablaufenden Reaktionen und werden ansonsten kleiner gewählt.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Zell-Innenwiderstand bzw. dessen Entwicklung über die beobachtete Zell-Alterung. Der Zell-Innenwiderstand wird über den Schnittpunkt des EIS-Spektrums mit der Realteil-Achse bei hohen Frequenzen abgelesen bzw. in diesem Fall über eine Annäherung über ein Ersatzschaltbild und einen entsprechenden Fit (Modell 1; Anhang C, Abbildung C-5.8) bestimmt. Üblicherweise vergrößert sich dieser mit zunehmenden Zell-Alter aufgrund bereits diskutierter Alterungsmechanismen wie etwa einer fortschreitenden SEI-Bildung, Elektrolytzersetzung, Aktivmaterialablösung, Korrosion der Stromableiter oder eine Veränderung der Poreneigenschaften im Separator [197,262,263]. Dieses Verhalten ist bei den Experimentalzellen mit Lithium-Borosilikat (GF_2) und Lithium-Silikat-Glasflakes (GF_3) zu beobachten. Die Vergleichszelle mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1_A) zeigt jedoch ein differenziertes Verhalten. Hier erhöht sich zunächst der Zell-Innenwiderstand nach der Zell-Formierung aufgrund von SEI-Bildung und korrespondierender Lithium-Ladungsträgerverarmung. Nach einer anschließenden Zyklisierung über weitere 245 Be- und Entladungen (1C, DoD annähernd 100 %) verringert sich dieser wieder. Dieses Verhalten bestätigt die

Erkenntnisse aus der galvanostatischen Analyse dieser Vergleichszellen, wonach sich der jeweilige Kapazitätsverlauf aller Testzellen während der Zell-Formierung in etwa gleich und erst bei fortschreitender zyklischer Belastung bei Zellen mit lithiumhaltigen Glas-Separatoren deutlich negativer verändert als mit der Natrium-basierten Variante (vgl. Kapitel 7.1).

In Tabelle 7.1 sind die über Näherung mittels Fit ermittelten Zell-Innenwiderstände, aufgeschlüsselt nach Zell-Alter und Glasflake-Materialzusammensetzung, zusammengefasst. Der Zell-Innenwiderstand, jeweils ermittelt nach der Zell-Präparation, bewegt sich demnach in etwa um den Bereich von 4,4 Ω ($\pm 0,5 \Omega$). Die Unterschiede ergeben sich zum einen aus der womöglich leicht abweichenden Schütthöhe der Glasflakes und aus der damit verbundenen abweichenden Elektrolytmenge, oder aus der Lage der Glasflakes in der Schüttung zueinander. Da Wechselwirkungen zwischen Glas und Batterie-Elektrolyt festgestellt werden konnten und man davon ausgehen kann, dass diese bereits ab dem Zeitpunkt der Erstkontaktes beider Spezies beginnen, könnte dies ebenfalls einen Einfluss auf die Elektrolyteigenschaften und entsprechend auf dessen ionische Leitfähigkeit haben. Zwischen Zell-Präparation und der EIS-Messung „nach Zell-Präparation“ wurde eine Konditionierungs- bzw. Ruhephase von etwa einer Stunde eingehalten um eine vollständige Benetzung alle Zellbauteile mit Elektrolyten gewährleisten zu können. Da dieser Missstand im Rahmen dieser Arbeit mit präparativen Maßnahmen nicht kompensiert werden konnte, wird die Entwicklung der Innenwiderstände qualitativ beobachtet.

Tabelle 7.1: Entwicklung der Innenwiderstände R_i von Graphit|LFP-Zellen mit Glasflakes unterschiedlicher Zusammensetzung als Separator (Schütthöhe 100 μm).

Glas-Typ	Material	Innenwiderstand R_i in Ω		
		(Zu-/Abnahme im Vergleich zur Ausgangsprobe in %)		
		nach Zell- Präparation	nach Zell- Formierung	nach 250 Zyklen
GF_1_A	Natrium-Borosilikatglas	4,6	6,0 (+ 30 %)	4,4 (- 4 %)
GF_2	Lithium-Borosilikatglas	3,8	5,4 (+ 42 %)	6,7 (+ 76 %)
GF_3	Lithium-Silikatglas	4,9	7,3 (+ 49 %)	10,2 (+ 104 %)

Schnellladefähigkeit unterschiedlich gealterter Zellen mit unporösen Natrium-Borosilikat-Glasflakes

Von den drei untersuchten Glaszusammensetzungen kann lediglich bei der Verwendung von Natrium-Borosilikat-Glasflakes als Separatoren anhand von EIS- und DRT-Analysen festgestellt werden, dass sich die Zell-Innenwiderstände und die spezifischen Übergangswiderstände bei fortschreitender Zellalterung kaum erhöhen und teilweise sogar erniedrigen. Zur weiteren Untersuchung wurde eine entsprechende Graphit|LFP-Testzelle einem differenzierten Zyklertprotokoll unterzogen. Dieses Belastungsprofil sieht neben der einleitenden Zell-Formierung eine Reihe von stromstärkenabhängigen Zyklierungen mit einer mehrmaligen Steigerung der C-Rate auf bis zu 10C (Zyklertprotokoll 3) vor (vgl. Kapitel 5.4.5). Dazwischen wurde stets mit 1C be- und entladen (Zyklertprotokoll 2). Insgesamt erfährt die Experimentalzelle 550 Be- und Entladungen, wobei jeweils eine Entladetiefe von annähernd 100 % angestrebt wurde. Diese insgesamt vier Hochstrombelastungsphasen (HP-1 bis HP-4) wurden nach 10, 100, 500 und 525 vorhergehenden Vollzyklen durchgeführt um das Verhalten der Zelle und insbe-

sondere den Einfluss des Glases auf elektrochemische Prozesse zu Anfang und bei fortgeschrittenem Zell-Alter zu untersuchen. Der resultierende kombinierte Kapazitätsverlauf über die komplette Messung sowie die korrespondierende Coulomb-Effizienz ist in Abbildung 7.8a dargestellt. In Abbildung 7.8b sind zu besseren Vergleichbarkeit die jeweiligen C-Raten-abhängigen Zyklierungen gegenübergestellt.

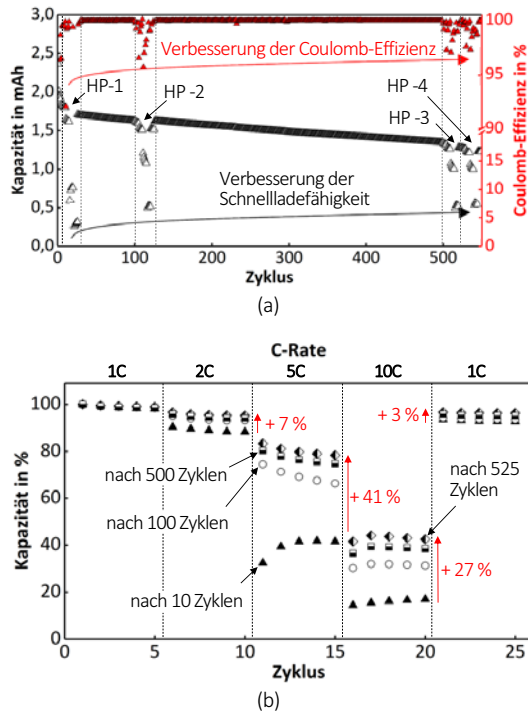


Abbildung 7.8: Intermittierende Schnellladetests nach 10, 100, 500 und 525 Beladungen/Entladungen während galvanostatischer Untersuchung (1C, DoD annähernd 100 %) einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes als Separatoren (GF 1_A; Schütthöhe 100 μm), **a:** Zyklusstabilität, **b:** Schnellladefähigkeit.

Die erste Messung der Schnellladefähigkeit (HP-1) wurde nach vorhergehenden 10 Vollzyklen durchgeführt, wobei diese aus der Zell-Formierung und fünf weiteren Be- und Entladungen mit 1C bestehen. An diesem Punkt kann davon ausgegangen werden, dass bereits eine kontrollierte Ausbildung einer SEI stattgefunden hat und diese vom nachfolgenden Schnellladetest nicht gestört wird.

Bei 10C können im Rahmen von HP-1 etwa 16 % der Zell-Kapazität be- bzw. entladen werden. Dies entspricht in etwa der Leistungsfähigkeit von vergleichbaren Zellen mit kommerziellen Polymer-Separatoren [222,264,265]. Bei der Betrachtung der jeweiligen entladbaren Kapazitäten im Rahmen der weiteren Schnellladetests HP-2 bis HP-4 kann eine sukzessive Erhöhung selbiger beobachtet werden. Die größte Verbesserung zeigt sich bei einer Zyklisierung mit 5C, wonach etwa 41 % mehr

Kapazität in die Versuchszelle ge- bzw. entladen werden kann als im Vergleich zu HP-1. Auch die Verbesserung um etwa 27 % bei 10C zwischen HP-1 und HP-4 ist erwähnenswert.

Eine weitere interessante Entwicklung zeigt sich bei der Coulomb-Effizienz während den Überbrückungsphasen zwischen den Schnellladetests. Hier wurde stets mit 1C zyklert. Die Coulomb-Effizienz innerhalb der Zyklen 40 – 100 ist nicht konstant. Zyklus 40 wird deshalb als Beginn für die Betrachtung gewählt, um einen Einfluss von HP-1 (Zyklus 11-35) ausschließen zu können. In den Zyklen 40 – 50 beträgt die Coulomb-Effizienz im Mittel 99,87 % und während den Zyklen 90 – 100 durchschnittlich 99,92 %. Nach HP-2 ist eine solche Erhöhung nicht mehr in diesem Maße feststellbar. Die durchschnittliche Coulomb-Effizienz liegt bei 99,94 % und bleibt bis zum Ende des Tests bei 1C konstant.

Die Verbesserung der Be- und Entladeeffizienz spiegelt sich auch in der jeweils festgestellten, globalen Verringerung der Zell-Kapazität während der einzelnen Hochstrombelastungsphasen (jeweils 25 Be- und Entladungen) wider. Während HP-1 verliert die Zelle etwa 7,3 % der Zell-Kapazität. Dieser Verlust wird über HP-2 (6,6 %) und HP-3 (4,9 %) auf einen Wert von 3,8 % bei HP-4 verringert, was ebenfalls für eine Stabilisierung der Anoden/Elektrolyt-Grenzfläche und eine damit verbundene höhere Toleranz gegenüber hohen Be- und Entladeströmen spricht.

Diese Messungen bestätigen eine materialcharakteristische Veränderung der Anode bzw. deren Elektroden/Elektrolyt-Interphase. Der Glasflake-Separator kann im Falle der Verwendung von Natrium-Borosilikatglas als chemisch-aktiv bezeichnet werden. Der positive Effekt des Glases auf die elektrochemischen Prozesse in Graphit|LFP-Experimentalzellen wird besonders in den ersten Zyklen deutlich. Danach scheint sich die Leistung langsam auf einem stabilen und hohen Niveau einzupendeln. Eine weiter fortschreitende Glas-Laugung ist für die Zellchemie zumindest in Bezug auf ein Natrium-Borosilikatglas und im Betrachtungszeitraum von 550 Be- und Entladungen nicht störend.

7.4 Bewertung des Einflusses der Glasflake-Materialzusammensetzung auf Eigenschaften als Separatoren in Lithium-Ionen-Batterien

Für Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen, organischen Elektrolyten gibt es zahlreiche bekannte Degradationsmechanismen. Bei den untersuchten Graphit|LFP-Zellen können nach eingehender elektrochemischer Charakterisierung sowie der *Post-mortem*-Analyse gealterter Batterie-Komponenten zwei der bereits diskutierten Effekte (vgl. Kapitel 2.1.5) erkannt werden. Zusätzlich werden Wechselwirkungseffekte von Batterie-Komponenten und Separatoren-Glas beobachtet. Nachfolgend werden die Ursachen und möglichen Zusammenhänge diskutiert.

Als erster und vermutlich über den Betrachtungszeitraum dominierender Effekt wird eine fortschreitende Bildung der anodenseitigen SEI beobachtet. Darauf weisen die altersbedingte Veränderung der Zell-Innenwiderstände und spezifischen Polarisationswiderstände der Graphit-Anode hin. Die irreversible Bindung von Lithium-Ladungsträgern in der SEI und die damit verbundene Verarmung dergleichen im Elektrolyten tragen zur Erhöhung der Gesamtimpedanz der Batterie-Zelle bei. Dieser Effekt wird grundsätzlich und vom Separator unabhängig für viele Elektroden-Aktivmaterial-/ Elektrolyt-Kombinationen beschrieben (Kapitel 2.1.5) und wird auch in den präparierten Experimentalzellen als

gegeben hingenommen. Diese Alterungseffekte werden jedoch, vor allem mit zunehmenden Zell-Alter, vom Separatorennglas beeinflusst. Damit dies überhaupt möglich sein kann, muss das Glas mit dem Elektrolyten, dem Leitsalz und/oder den Elektroden-Aktivmaterialien wechselwirken können.

Dabei spielt ein zweiter in den Graphit|LFP-Experimentalzellen auftretender Degradationsmechanismus eine wichtige Rolle – die Bildung von HF. Durch den Einsatz des feuchteempfindlichen Leitsalzes LiPF_6 befindet sich eine geringe Menge von HF im Elektrolyten (Reaktionsmechanismus s. Kapitel 2.1.5). Die Korrosion von Zell-Bauteilen wie beispielsweise der Aluminium-Stromkollektoren oder eine (meist) kathodische Aktivmaterialablösung und/oder -zersetzung tragen zur Zell-Alterung bei. Auch dieser Effekt wird in den Graphit|LFP-Experimentalzellen initial als separatorenenunabhängig angenommen. Mit zunehmendem Zell-Alter gliedert sich diese Reaktionskette jedoch in die der fortschreitenden SEI-Bildung ein und wird somit auch zunehmend vom Separatorennglas beeinflusst.

Beweise für das Vorhandensein von HF im Elektrolyten liefern entweder auskristallisierte Elektrolytbestandteile und/oder chemisch auf der Oberfläche gealterter Graphit-Partikel gebundene Phasen oder Schichten, die allesamt Ionen des Separatorennglases enthalten. Vermutlich wird die HF-Bildung durch das Einschleppen von Restfeuchte bei der Zell-Assemblierung initiiert und zusätzlich von auf der hydrophilen Glasoberfläche befindlichen OH^- -Gruppen katalysiert.

Die HF kann wiederum das Separatorennglas laugen und Glas-Ionen im Elektrolyten freisetzen, die durch die fortschreitende Be- und Entladung in die SEI eingelagert werden können. Die Laugung der Gläser geht zudem mit der Bildung von Wasser einher und dies steht in direkten Zusammenhang mit einer Neubildung von HF (Reaktionsmechanismus s. Kapitel 7.2). Sie befindet sich somit in einem Reaktionskreislauf und man kann von einer aktiven Neutralisation der HF durch das Separatorennglas sprechen. Ein positiver Nebeneffekt könnte somit die Verminderung der korrosiven Wirkung der HF auf die Kathode oder deren Stromableiter sein.

Spezifischer betrachtet spielt die Materialzusammensetzung der Separatorenngläser eine wichtige Rolle. Demnach zeigen Natrium- und Bor-Ionen einen positiven Effekt auf die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Graphit|LFP-Experimentalzellen. Es können ein mit zunehmendem Zell-Alter verringerter Zell-Innenwiderstand und eine Abnahme des Anoden-Polarisationswiderstandes festgestellt werden, was wiederum zu einer Stabilisierung der Coulomb-Effizienz und einer verbesserten Schnellladefähigkeit der Zellen führt. Die Glas-Ionen werden offenbar in die SEI auf Graphit-Partikeln eingelagert und vergrößern fortschreitend deren ionische Leitfähigkeit. Dies wird besonders beim Vergleich der DRT einer Graphit|LFP-Zelle mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren mit geringem und fortschrittenen Zellalter deutlich, wonach eine Reduktion der Polarisationsverluste bei Frequenzen die in der Literatur für die SEI beschrieben werden, festzustellen ist (vgl. Abbildung 7.9).

Es ist auch vorstellbar, dass die durch die Glaslaugung im Elektrolyt vorliegenden Glas-Ionen, besonders Natrium-Ionen, bevorzugt in die SEI eingelagert werden und somit bei zunehmenden Zell-Alter verhältnismäßig mehr Lithium-Ionen für die Lithierungs- und Delithierungsprozesse zur Verfügung stehen. Dafür spricht auch die Tatsache, dass Zellen mit Glas-Separatoren ohne Natrium-, jedoch mit Lithium-Ionen, eine schnellere Degradation zeigen, da dort vermutlich wie in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien Spezies wie etwa LiF gebildet werden, die für die Zell-Degradation üblicherweise

verantwortlich sind. Zusätzlich könnten die über das sog. Weathering (vgl. Kapitel 2.2.5) gebildeten Natriumcarbonate eine positive Auswirkung auf die elektrochemischen Prozesse haben, wobei dieser Effekt vermutlich dem der In-situ-Glaslaugung deutlich untergeordnet sein dürfte.

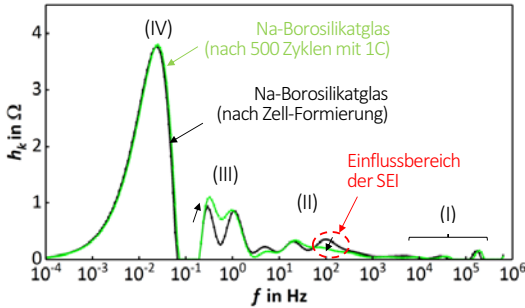


Abbildung 7.9: DRT ($\lambda = 0,05$) von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren (GF 1_A; Schütthöhe 100 μm) nach Zell-Formierung (0 % SOC) und nach 500 Zyklen (0 % SOC)

In Abbildung 7.10 ist der diskutierte Zusammenhang zwischen der Wechselwirkung des Elektrolytsalzes und dem Separatoren-Glas und den damit verbundenen materialcharakteristischen Veränderungen der Graphit-Anode schematisch dargestellt.

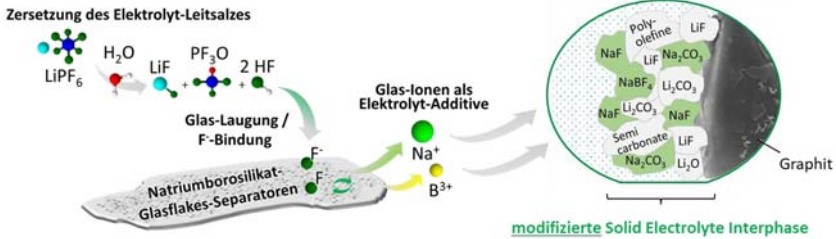


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung des Wechselwirkungs-Mechanismus von Natrium-Borosilikatgläsern (GF 1_A) und dem Elektrolytsalz LiPF_6 aus einem organischen Batterie-Elektrolyten (LP30[®]; EC:DMC 1:1, 1M LiPF_6) und einer Elektrode aus graphitischem Kohlenstoff und dessen Elektrolyt-Interphase (SEI); Moleküldarstellung erstellt mit *ChemSketch*.

Zusammen mit den Erkenntnissen aus Kapitel 6 zeigen sich unporöse Glasflakes aus Natrium-Borosilikatglas elektrochemisch als die beste Alternative zur Umsetzung der in Kapitel 4 vorgestellten Konzeptionen für Glas-Separatoren. Sie ermöglichen neben der besten Be- und Entladedynamik auch eine chemisch-aktive Komponente um beispielsweise die Schnellladefähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien zu verbessern.

Im Folgenden werden selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und Glasflakes-Separatoren/Batterie-Elektroden-Komposite hergestellt und anhand ihres physikalischen und elektrochemischen Eigenschaftsprofils mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren verglichen.

8. Glasbasierte Separatorensysteme

In den vorhergehenden Kapiteln 6 bzw. 7 wurde der Einfluss der Morphologie bzw. der Glaszusammensetzung von auf Mikrometer-Glasflakes basierten Separatoren auf spezifische elektrochemische Eigenschaften in Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien mit Graphit als Anoden- und LFP als Kathoden-Aktivmaterialien untersucht.

Der beste Kompromiss aus guten elektrochemischen Eigenschaften und gleichzeitig geringem Herstellungsaufwand stellen unporös-unbehandelte Glasflakes aus Natrium-Borosilikatglas dar, aus denen im Rahmen dieser Arbeit Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien entwickelt wurden (vgl. Kapitel 4). Es wurden einerseits selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und andererseits Glasflakes/LFP-Komposite hergestellt und jeweils anhand ihrer spezifischen thermischen, mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert, stets im Vergleich zu kommerziell erhältlichen polymerbasierten Separatoren. Zudem wird die grundsätzliche Funktion und Verhaltensweise sowie der Übertrag der im System Graphit|LFP ermittelten Eigenschaften der selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren in Verbindung mit alternativen Elektroden-Aktivmaterial-Paarungen untersucht.

Die Nomenklatur und Kennzeichnung der untersuchten gläsernen bzw. polymerbasierten Separatoren ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1: Nomenklatur und Kennzeichnung von glasbasierten und kommerziellen polymerbasierten Separatoren.

Nomenklatur	Separator (Typenbezeichnung)
GS_V1	Selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (Glas-Separator_Version 1)
GS_V2	Glasflakes/LFP-Komposite (Glas-Separator_Version 2)
PTS	Polymer-Trilayer-Separator (Celgard® 2325 – kommerziell)
KPS	Keramik-Polymer-Komposit-Separator (Separion® S240P30 – kommerziell)

Die Kapitel 5.2 (*Herstellung glasbasierter Separatoren*), 5.3.2 (*Spezielle Analytik zur Charakterisierung von Separatoren*) und 5.4 (*Elektrochemische Charakterisierung*) enthalten die für dieses Kapitel relevanten Hintergrundinformationen.

8.1 Selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren

Üblicherweise werden Lithium-Ionen-Batterien in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahrensweg assembliert. Damit die als Separatoren ausgewählten unporös-unbehandelten Glasflakes (GF_1_A) in diese Prozesskette integriert werden können ist eine Stützmatrix nötig, welche aus einem kommerziell erhältlichen Glasfaser-Basisvlies besteht worin die Glasflakes integriert wurden. Da für den Herstellungsprozess (vgl. Kapitel 5.2.2) ein Rakelverfahren verwendet wird, wurden die Prozessparameter so angepasst, dass ein einzelner Rakelvorgang zur Integration der Glasflakes in die Faserzwischenräume des Vlieses genügt.

In Abbildung 8.1 sind Fotografien eines selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separators (GS_V1) dargestellt. Die Komposit-Membran zeigt makroskopisch eine glatte Oberfläche, wobei einzelne Glasfasern des Basisvlieses erkannt werden können. Die Glasflakes sind homogen in der Glasfaser-Matrix verteilt und es sind keine Leerstellen zu beobachten. Der Komposit-Separator ist etwa 200 μm dick, flexibel und weist ein vom Grad der Integration, vom Binderanteil oder vom verwendeten Glasvlies-Typ abhängiges durchschnittliches Flächengewicht von etwa 70 – 100 g/m^2 auf. Bezogen auf die Standard-Dicke von etwa 25 μm einiger kommerzieller polymerbasierter Separatoren ($\sim 8,5 \text{ g}/\text{m}^2$; Berechnung siehe Anhang D; Gleichung D-Gl.5) ist das Flächengewicht von 9 – 13 g/m^2 für diese Glas-Separatoren durchaus vergleichbar.

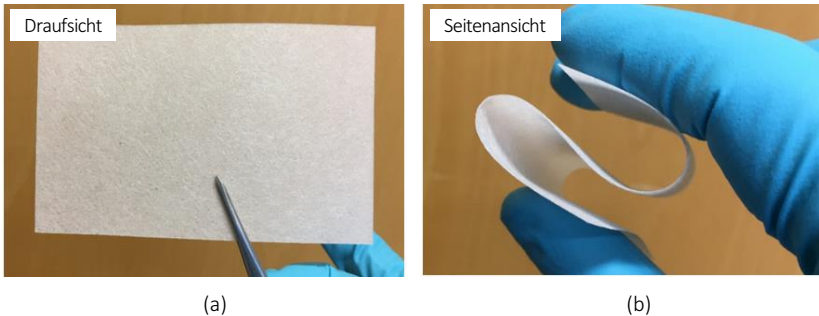


Abbildung 8.1: Fotografien eines selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separators (GS_V1), **a:** Draufsicht, **b:** Seitenansicht mit Demonstration der Flexibilität.

Die Ergebnisse der Untersuchungen physikalischer und elektrochemischer Eigenschaften der selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposite (GS_V1-Separatoren) werden nachfolgend dargestellt. Dabei werden die Morphologie sowie wichtige physikalische Kenngrößen wie beispielsweise die thermische und mechanische Stabilität und das Benetzungsvermögen mit organischem Elektrolyten und auch das elektrochemische Verhalten in Graphit|LFP-Experimentalzellen bei unterschiedlichen Anforderungsprofilen und Alterszuständen diskutiert. Zudem werden Einflussfaktoren bei der Kompositbildung von Glasflakes und Glasvlies erörtert.

Mikrostrukturanalyse

Zunächst erfolgte die Charakterisierung der Mikrostruktur der GS_V1-Separatoren. Dabei wurde besonders auf die Güte der Integration der Glasflakes in die Zwischenräume des Glasfaser-Basisvlieses geachtet. Da das verwendete Glasfaser-Basisvlies im unbehandelten Zustand im Vergleich zu kommerziellen Polymer-Separatoren mit über 200 μm sehr dick ist, wurde neben der Glasflake-Integration eine zusätzliche Glasflake-Beschichtung auf der Glasvlies-Oberfläche möglichst vermieden, um eine weitere unnötige Dickenzunahme des Separators zu umgehen.

In Abbildung 8.2 sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen des GS_V1-Separators dargestellt. Für das gezeigte Komposit wurde ein Ahlstrom 35G Glasfaser-Basisvlies, Natrium-Alginat als Binder (1 % Gewichtsanteil im trockenen Komposit), ein Mischungsanteil von Glasflakes:Binder:Wasser von 1:0,01:1 in der Beschichtungs-Suspension, Natrium-Borosilikat-Glasflakes mit $d_{50} \sim 23,1 \mu\text{m}$, eine Raketelhöhe von 80 % (bezogen auf die zuvor gemessene Glasvlieshöhe) und eine Rakel-Vorschubgeschwindigkeit von 2 mm/s gewählt.

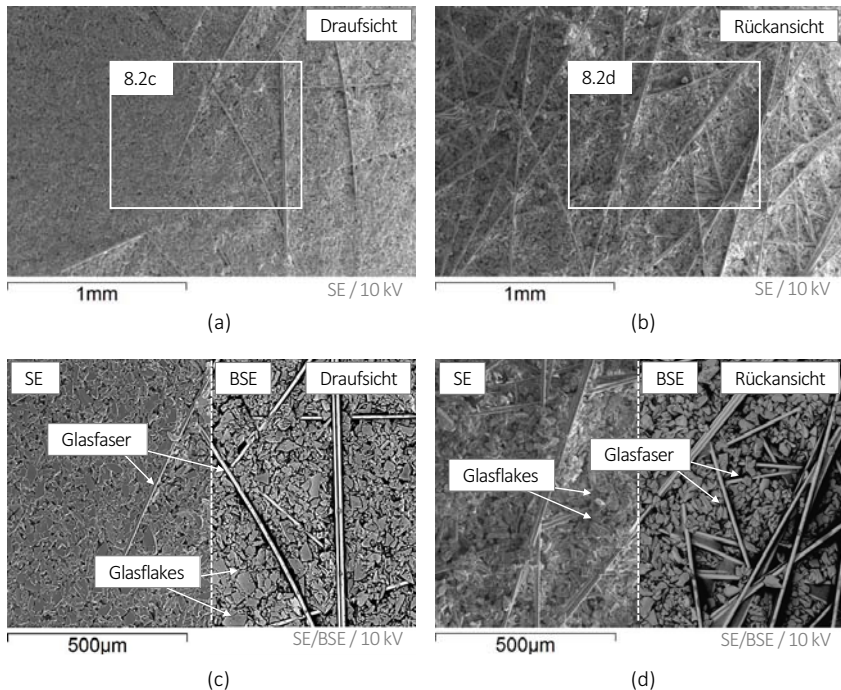


Abbildung 8.2: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (Glasvlies Ahlstrom Typ 35G, Natrium-Borosilikat-Glasflakes ($d_p \sim 4,8 \mu\text{m}$ / $d_{50} \sim 23,1 \mu\text{m}$), Natrium-Alginat-Binder (1 % Gewichtsanteil im Komposit), **a:** Draufsicht – Übersichtsdarstellung, **b:** Rückansicht – Übersichtsdarstellung, **c:** Draufsicht (SE-/BSE-Darstellung), **d:** Rückansicht (SE-/BSE-Darstellung).

In den Übersichtsdarstellungen (Abbildung 8.2a und Abbildung 8.2b) kann zunächst eine gleichmäßige Integration der Glasflakes in die Glasfaser-Matrix des Vlieses festgestellt werden. Es können keine Fehlstellen bzw. Löcher erkannt werden. Hierbei werden Löcher als solche mit einem Durchmesser von größer 20 µm bezeichnet, da dies in etwa der mittleren Kantenlänge der verwendeten Glasflakes entspricht. Die Glasflakes sind gleichmäßig von der Ober- bis zur Unterseite in das Glasvlies integriert. Auf der Ober- und der Unterseite können die oberflächlichen Glasfasern noch deutlich erkannt werden; d.h. es ist neben der Glasflakes-Integration keine weitere Schicht von Glasflakes auf dem Glasvlies aufgebracht.

In den jeweiligen Detailsichten (Abbildung 8.2c und Abbildung 8.2d) zeigt sich zudem eine auf die Glasvlies-Oberfläche bezogene Ausrichtung der Glasflakes in horizontaler Ebene, welche durch den Rakel-Prozess generiert wurde. Dadurch liegen die Glasflakes, wie gewünscht, in einer Art Ziegelmauerstruktur in den Zwischenräumen der einzelnen Glasfasern.

Weitere Ansichten des Separators sind in Abbildung 8.3 dargestellt. In der Querschnittsansicht in Abbildung 8.3a sind einzelne Glasfasern sowie die darin eingebetteten Glasflakes zu erkennen. In Abbildung 8.3b ist eine Bruchkante im Separator von schräg oben dargestellt, wobei die einzeln im Glasfaser-Basisvlies integrierten Glasflakes in ihrer horizontalen Auslage gezeigt werden.

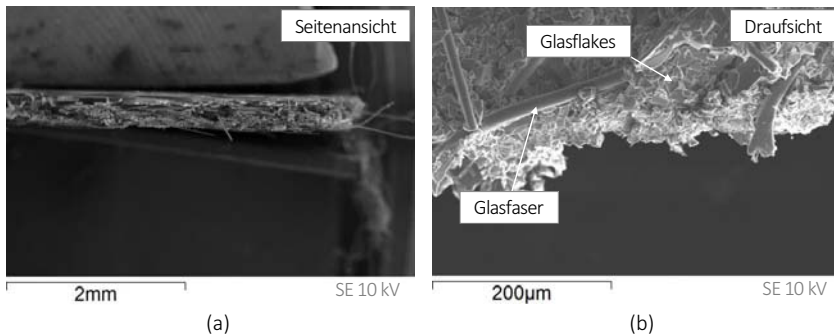


Abbildung 8.3: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1), **a:** Querschnitt eines Separators, **b:** Ansicht von schräg oben auf eine Bruchkante.

Optimierung der Integration von Glasflakes in Glasvliese

Ein primäres Ziel während der Präparation von Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren war es, die Herstellung in nur einem Rakelvorgang zu bewerkstelligen, wobei hier eine nahezu fehlerfreie Integration von Glasflakes in die Zwischenräume des Glasfaser-Basisvlieses von Vlies-Oberseite bis Vlies-Unterseite angestrebt wurde.

Bei der Komposit-Herstellung gibt es verschiedene Einflussfaktoren, die maßgeblich die Qualität der Glasflakes-Integration und somit auch die schlussendliche Funktion als Separator beeinflussen. Als wichtige Größen zeigten sich beispielsweise die Größe der Faserzwischenräume im Glasvlies, die Visko-

sität der Binder/Glasflakes-Suspension, die Glasflake-Größe sowie die Rakelhöhe und -vorschubgeschwindigkeit. Um den jeweiligen Einfluss zu beurteilen, wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Nachfolgend werden anhand den Abbildung 8.4 bis 8.6 sechs unterschiedliche Fälle, jeweils als Extrembeispiel dargestellt, beschrieben.

Fall 1: Faserzwischenräume im Glasvlies zu groß (vgl. Abbildung 8.4a)

Je größer der Abstand der Glasfasern im Glasvlies zueinander, desto schwieriger gelingt die Füllung der Faser-Zwischenräume mit Glasflakes. Dabei spielt die Viskosität der Glasflakes/Binder-Suspension oder die Glasflake-Größe eine untergeordnete Rolle. Erst bei deutlicher Erhöhung des Binderanteils in der Suspension (> 50 %; bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension im Falle eines Natrium-Alginat-Binders) können stoffschlüssige Filme erzeugt werden. In diesem Falle werden jedoch Porositätswerte von unter 10 % gemessen, was für die Funktion als Separator ungenügend ist.

Fall 2: Faserzwischenräume im Glasvlies zu klein (vgl. Abbildung 8.4b)

Wird ein Glasfaser-Basisvlies gewählt, dessen mittlerer Abstand der Glasfasern zueinander eher gering ist (< 10 μm) und es zudem noch aus vergleichsweise vielen Lagen von Glasfasern besteht, gelingt eine Integration von Glasflakes nur schwierig. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten klassierten Glasflakes mit einer mittleren Kantenlänge von etwa 23 μm sind für bestimmte Vliestypen zu groß. Da die verwendeten Glasflakes eine mittlere Dicke von etwa 4,8 μm aufweisen, würden kleinere mittlere Kantenlängen den Verlust des Flake-Charakters bedeuten und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt.

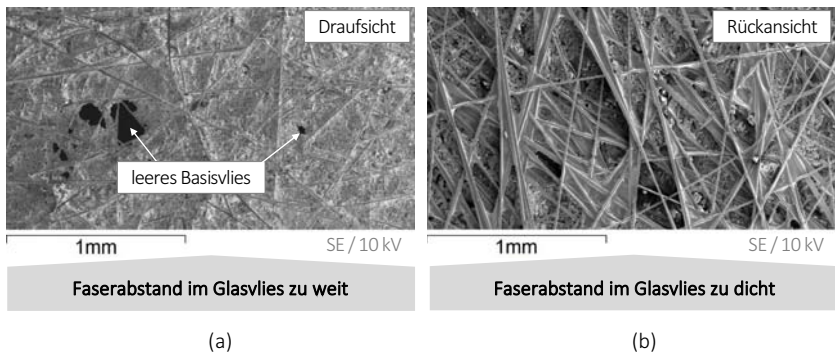


Abbildung 8.4: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von GS_V1-Separatoren mit unterschiedlichen Glasfaser-Basisvliesen, **a:** Freudenberg Typ 1785, **b:** Owens Corning FF25/1.

Fall 3: Glasflakes zu klein (vgl. Abbildung 8.5a)

Befindet sich ein hoher Feinanteil in der verwendeten Glasflakes-Fraktion, ist dieser einerseits für eine gute Glasflake-Integration binnen eines Rakelvorschubes und andererseits für die spätere Funktion in

der Zelle hinderlich. Die kleinen Glaspartikel in der Fraktion (Kantenlänge $< 1 \mu\text{m}$), wobei hier bewusst nicht mehr von Glasflakes gesprochen wird, hindern die größeren Glasflakes an der durch den Rakelvorschub gestützten Sedimentation (vgl. Kapitel 5.2.2). Die Folge dessen ist eine unerwünschte Beschichtung auf der Glasvlies-Oberfläche bzw. eine unzureichende Integration der Glasflakes in die Vliesstruktur. Die zunehmende Dicke beeinflusst zudem elektrochemische Parameter wie beispielsweise die Ionen-Diffusion durch den Separator und somit wichtige Zell-Parameter wie die Schnellladefähigkeit negativ.

Fall 4: Glasflakes zu groß (vgl. Abbildung 8.5b)

Ein ähnlicher Effekt, wie vorher beschrieben, wird bei der Verwendung von größeren Glasflakes ($d_{50} \sim 89 \mu\text{m}$) beobachtet. Diese Glasflakes sind schlicht zu groß um in die Faser-Zwischenräume des Vlieses geschoben werden zu können und führen ebenfalls zu einer Lochbildung und/oder einer Beschichtung des Vlieses. Die Folge ist eine unzureichende Funktion als Separator und die Gefahr von Zell-Kurzschlüssen.

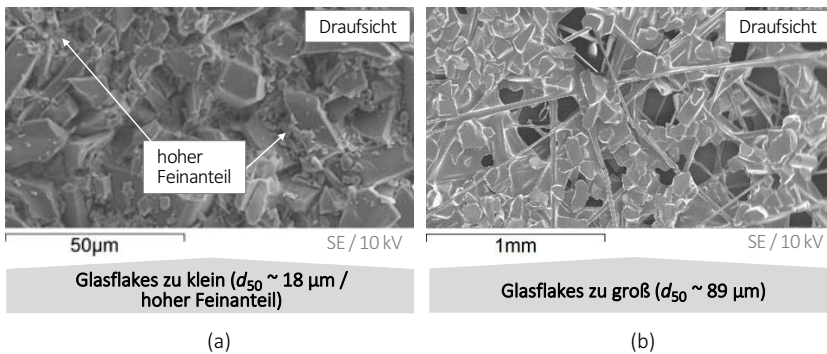


Abbildung 8.5: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von GS_V1-Separatoren mit unterschiedlichen Glasflake-Größenfraktionen, **a:** Glasflakes aus Mahlung mit hohem Feinanteil ($d_{50} \sim 18 \mu\text{m}$), **b:** Glasflakes mit $d_{50} \sim 89 \mu\text{m}$.

Fall 5: Glasflakes/Binder-Suspension zu niedrigviskos (vgl. Abbildung 8.6a)

Wird ein passendes Glasvlies mit adäquater Faser-Zwischenraumgröße und eine passende Glasflakes-Größenfraktion gewählt, spielt die Viskosität der Glasflakes/Binder-Suspension noch eine wichtige Rolle. Ist diese zu niedrigviskos, d.h. der Feststoffanteil ist prozentual niedriger als er sein sollte, bilden sich Löcher im Komposit. Die Sicherheitsfunktion des Separators ist somit nicht gegeben. Die Lochbildung ist ebenfalls bei einer zu hohen Vorschubgeschwindigkeit des Rakels festzustellen, wonach die Sedimentationszeit der Glasflakes zur Integration in die Faser-Zwischenräume zu kurz ist.

Fall 6: Glasflakes/Binder-Suspension zu hochviskos (vgl. Abbildung 8.6b)

Das andere Extrem bezüglich der Viskosität, wobei der Feststoffanteil in der Suspension deutlich höher ist, führt zu einer ungewollten Beschichtung des Glasvlieses auf dessen Oberfläche. Dies führt wiederum zu einer unerwünschten Dickenzunahme des Komposit-Separators. Einen ähnlichen Effekt hat eine zu hohe Einstellung der Rakelhöhe bei einer sonst passenden Parametrisierung.

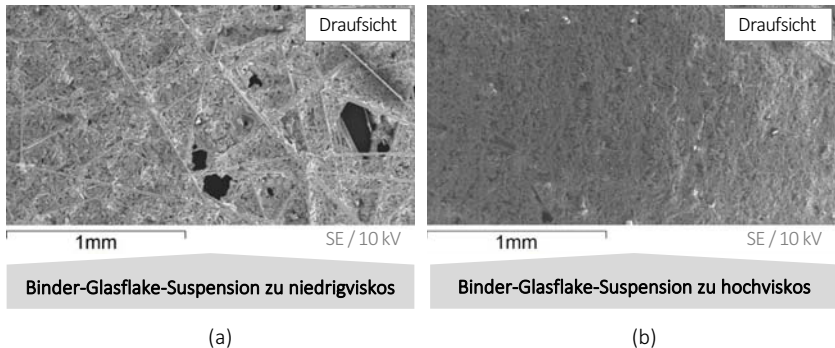


Abbildung 8.6: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von GS_V1-Separatoren mit unterschiedlichen Binder-Glasflake-Suspensionen, **a:** Verhältnis Binder:Glasflake:Wasser 0,01:1:2, **b:** Verhältnis Binder:Glasflake:Wasser 0,01:1:0,5.

8.2 Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite

Als Alternative zu den in Kapitel 8.1 beschriebenen selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren wurden Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite (GS_V2) hergestellt. Dabei wurde die bereits beschriebene Glasflakes/Binder-Suspension mit identisch klassierten, unporös-unbehandelten Natrium-Borosilikat-Glasflakes (Typ GF 1_A) mit mittlerem Partikeldurchmesser von $d_{50} \sim 23,1 \mu\text{m}$ verwendet und auf eine kommerzielle Batterie-Elektrode aufgebracht. Für einige Versuche wurden bereits im Hinblick auf eine mögliche Prozessskalierung zusätzliche Glas-Kurzfasern in geringen Mengen beigemischt. Diese sollen die dimensionale Stabilität der Separatorschicht erhöhen. Dabei handelte es sich jedoch lediglich um eine Machbarkeitsstudie. Für die Herstellung der Komposite wurde erneut ein Rakelverfahren (vgl. Kapitel 5.2.3) verwendet, um ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren zu simulieren.

Durch den Verzicht auf ein Glasfaser-Basisvlies als Trägermaterial werden deutlich dünnere Schichtdicken von kleiner $50 \mu\text{m}$ für den glasbasierten Separator ermöglicht. Die Nassfilmdicke entspricht der Trockenfilmdicke. In Abbildung 8.7 sind Fotografien von unbehandelten Batterie-Elektroden und der GS_V2-Separatoren, bereits im Coin-Format präpariert, dargestellt.

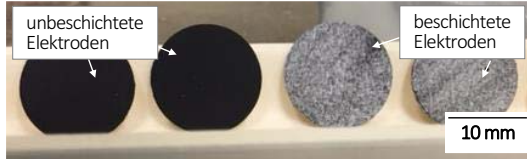


Abbildung 8.7: Fotografien von unbeschichteten (schwarze Erscheinungsform) und mit Glasflakes beschichteten LFP-Elektroden (weiße Erscheinungsform; Schichtdicke 30 µm) im Coin-Format (Durchmesser 12 mm).

Die Komposite zeigen eine weiße Erscheinungsform, wobei die schwarze Farbe der darunterliegenden Elektrodenwerkstoffe aufgrund des transparenten Glases noch deutlich zu erkennen ist. Im Falle der in Abbildung 8.7 gezeigten Komposite fungiert eine LFP-Elektrode als Substrat, da bei deren Herstellung vermutlich ein nichtwässriges, fluorhaltiges Bindersystem verwendet wurde, welches von der wässrigen Glasflakes/Binder-Suspension beim Beschichtungsversuch nicht angelöst wird. Beschichtungsversuche auf einer Graphit-Elektrode scheiterten aufgrund eines hierbei mutmaßlich verwendeten wässrigen Bindersystems. Dieses wurde während des Beschichtungsvorganges angelöst und es zeigten sich Aktivmaterial-Partikel in der späteren Separatorenschicht, welche eine mögliche Ursache für einen Kurzschluss sein könnten. Zudem kam es beim Trocknungsprozess zu einer unerwünschten Wölbung des Glasflakes/Elektrode-Komposites (vgl. Anhang C, Abbildung C-8.1).

Mikrostrukturanalyse

Bei der Charakterisierung der Mikrostruktur der GS_V2-Separatoren wird besonders auf die Güte der Beschichtung geachtet. Die Glasflakes sollen möglichst homogen und bestenfalls sich überlappend und in horizontaler Auslage auf der Batterie-Elektrode verteilt sein, wobei eine gewisse Porosität gewahrt werden soll. In Abbildung 8.8 sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen eines GS_V2-Separators in der Draufsicht und in der Seitenansicht dargestellt.

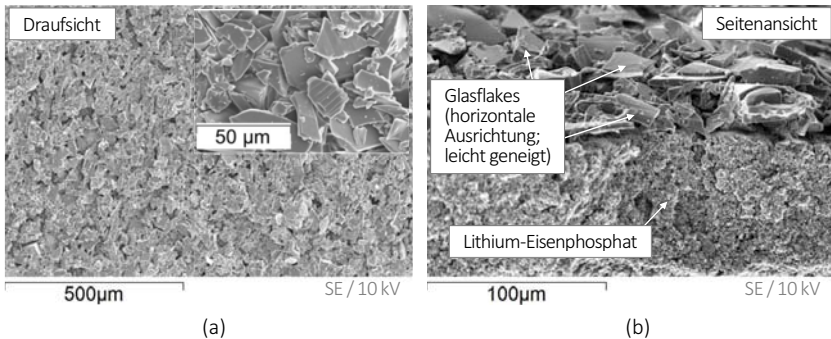


Abbildung 8.8: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes beschichteten LFP (Schichtdicke 50 µm), **a:** Draufsicht, **b:** Seitenansicht.

Die Parameter für den Beschichtungsprozess wurden von der Herstellung der selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren übertragen, wobei als Rakelhöhe die gewünschte Schichtdicke unter Berücksichtigung der vorher gemessenen Höhe der LFP-Elektrode eingestellt wurde.

Die Elektronenmikroskop-Aufnahmen bestätigen die gewünschte horizontale Ausrichtung der Glasflakes auf der Oberfläche der LFP-Elektrode. Bei einer detaillierten Analyse verschiedener Querschnitte zeigt sich zudem, dass die Glasflakes nicht ausschließlich flächig auf der Elektrode aufliegen, sondern leicht geneigt sind (s. Abbildung 8.8b). Grundsätzlich ist dies ein positiver Befund, da in diesem Falle die einzulagernden Ionen einen vermeintlich leichteren Zugang zum Elektroden-Aktivmaterial haben [266].

Zwischen den Glasflakes können Abstände erkannt werden, welche für eine gewisse Porosität der Separatoren-Schicht sorgen. Jedoch sind diese Abstände für einen praktischen Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien vermutlich zu groß. Möglicherweise könnte dies über die Anpassung der Glasflake-Größe hin zu kleineren Partikeln oder Fraktionen mit hohen Feinanteilen zumindest bei vergleichbar dünnen Schichtdicken von kleiner 50 μm verbessert werden.

Ermittlung der Mindestschichtdicke für Glasflakes-Separatoren

Die Glasflakes/LFP-Komposite dienen als Alternative zu den selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und sollen deutlich geringere Dicken aufweisen. Zur Ermittlung der minimal möglichen Separatordicke wurde eine Parameterstudie durchgeführt, wobei hier Kupferfolien als Substrat fungierten. Die Rezeptur der Glasflakes/Binder-Suspension blieb jedoch unberührt, außer dass etwa 3 % Glas-Kurzfasern, bezogen auf das Gesamtgewicht des Komposites, beigemischt wurden. Der Gewichtsanteil der Glasflakes wurde dementsprechend reduziert, so dass der Glas-Anteil in der Suspension gleich blieb.

In Abbildung 8.9 sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen von mit Glasflakes und Glaskurzfasern beschichteten Kupferfolien dargestellt, wobei jeweils die Beschichtungsdicke variiert wurde.

Neben Elektronenmikroskop-Aufnahmen wurden von den GS_V2-Separatoren auch Materialanalysen mittels EDX-Mappings durchgeführt. Dabei wurde vor allem auf das Kupfersignal (rote Farbe; z.B. Abbildung 8.9a) geachtet, da dieses verlässlich unbeschichtete Stellen aufzeigt und sich deutlich von den blau eingefärbten Glasflakes bzw. Glas-Kurzfasern abzeichnet.

Bei einer Beschichtungsdicke von 20 μm zeigen sich einige unbeschichtete Bereiche, die deutlich in der in Abbildung 8.9a eingefügten kombinierten Farbdarstellung zu erkennen sind. Da die verwendeten Kurzfasern einen Faserdurchmesser von 10 μm und die Glasflakes eine mittlere Dicke von etwa 5 μm aufweisen, ist es bei dieser geringen Schichthöhe schwierig, eine geschlossene Schicht zu generieren. Trotz alledem zeigen sich bei einer Erhöhung der Beschichtungsdicke um 10 μm auf eine Gesamtschichtdicke von 30 μm makroskopisch keine unbeschichteten Bereiche mehr. Bei der EDX-Analyse werden jedoch noch einige wenige Kupfer-Signale detektiert, welche in Abbildung 8.9b optisch mit roten Markierungen hervorgehoben werden. Bei einer weiteren Erhöhung der Beschichtungsdicke auf 50 μm bzw. 70 μm sind auch keine Kupfer-Signale mehr detektierbar und es kann von einer vollständig geschlossenen Beschichtung ausgegangen werden. Für elektrochemische Untersuchungen der GS_V2-Separatoren werden solche mit Beschichtungsdicken von 50 μm gewählt.

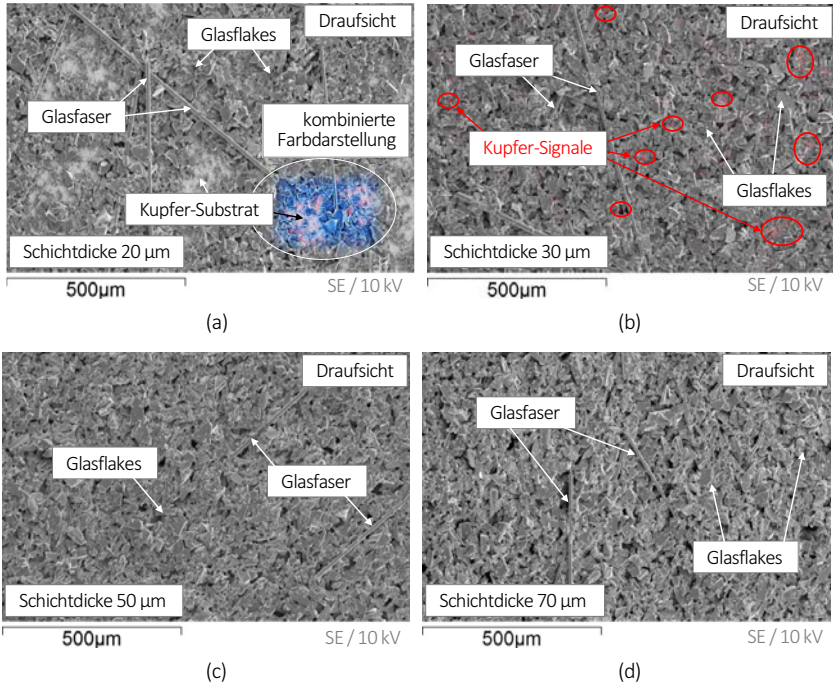


Abbildung 8.9: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes und Glas-Kurzfasern beschichteten Kupferfolien, **a:** Schichtdicke 20 μm, **b:** Schichtdicke 30 μm, **c:** Schichtdicke 50 μm, **d:** Schichtdicke 70 μm.

8.3 Physikalische Eigenschaften

An einen Separator für Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen-Batterien werden die unterschiedlichsten Anforderungen hinsichtlich thermischer und mechanischer Eigenschaften gestellt (vgl. Tabelle 3.1). Diese wurden an den hergestellten selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und den Glasflakes/LFP-Kompositen untersucht und werden nachfolgend im Vergleich zu kommerziell erhältlichen polymer-basierten Separatoren diskutiert.

Thermische Stabilität

Eines der Hauptziele, welches im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wurde, ist die Entwicklung eines Separators der deutlich temperaturstabiler ist als es polymerbasierte Separatoren nach dem Stand der Technik sind. Zur Ermittlung der Temperaturstabilität von Separatoren wurden thermogravimetrische Messungen, der sog. Hot-Oven-Test und der sog. Hot-Punch-Test (vgl. Kapitel 5.3.2) durchgeführt.

Zusätzlich wurden ausgewählte Prüflinge nach den jeweiligen Tests mittels eines Elektronenmikroskops auf morphologische Veränderungen untersucht.

Bei der Thermogravimetrie wurden unporös-unbehandelte Glasflakes (Typ GF 1_A), die gläsernen GS_V1- und GS_V2-Separatoren sowie kommerzielle Polymer-Trilayer- (PTS) und kommerzielle Keramik-Polymer-Verbund-Separatoren (KPS) in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur (RT) bis 585 °C untersucht. Zur besseren Übersicht werden die gewonnenen Messergebnisse in zwei Abbildungen dargestellt (vgl. Abbildung 8.10).

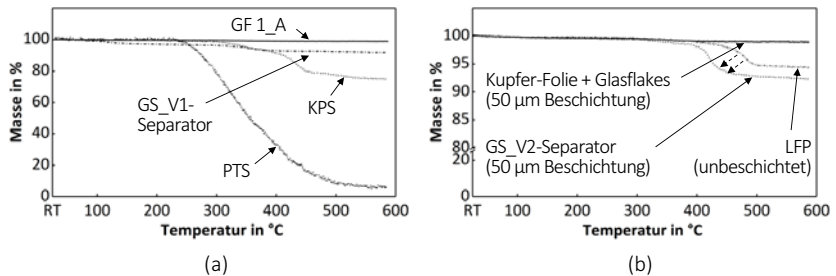


Abbildung 8.10: Thermogravimetrische Analyse im Temperaturbereich von Raumtemperatur (RT) bis 585 °C, **a:** Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1) und unporös-unbehandelte Glasflakes (GF 1_A) im Vergleich mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren PTS und KPS, **b:** Glasflakes/LFP-Komposite (GS_V2) mit Glasflakes/Kupferfolien-Komposite und unbeschichtete LFP-Elektroden.

Der kommerzielle PTS zeigt den ersten signifikanten Masseverlust aufgrund des verwendeten PE und PP (Schmelzpunkte 135 °C / 167 °C) ab einer Temperatur von etwa 250 °C, bis hin zu einem totalen Masseverlust von 96 % bei der Versuchsendtemperatur. Ein kommerzieller KPS ist aufgrund des eingesetzten Polyethylenterephthalats (Schmelzpunkt 250 °C) grundsätzlich temperaturstabiler. Der Masseverlust beim kontinuierlichen Aufheizen beginnt bei etwa 300 °C und endet in einem totalen Masseverlust von etwa 25 %. Dies entspricht vermutlich dem auf das Gesamtgewicht bezogenen Anteil der Polymer-Stützmatrix und den eventuell vorhandenen polymerbasierten Binderanteilen, wobei letztere sicherlich eine untergeordnete Rolle spielen. Eine optische Analyse von Bruchstücken des Separators zeigt den vollständigen Verlust des Polymers und die ehemalige Lage der Polymerstützmatrix (vgl. Anhang C, Abbildung C-8.2). Der GS_V1-Separator zeigt ebenfalls bei etwas mehr als 300 °C einen Masseverlust von etwa 7 %, stagniert jedoch danach bis zur Versuchsendtemperatur. Die Gewichtsreduzierung ist hierbei auf den Verlust von Feuchtigkeit und Binderanteilen, sowohl von der Kompositherstellung als auch vom Glasvlies selbst, zurückzuführen (s. Anhang C, Abbildung C-8.3). Zu Vergleichszwecken wird in die Darstellung die thermogravimetrische Analyse von unporös-unbehandelten Natrium-Borosilikat-Glasflakes (Typ GF 1_A) aufgenommen, wonach hier bei 585 °C ein totaler Masseverlust von lediglich etwa 1 %, bedingt durch den Verlust adsorbierter Feuchtigkeit, beobachtet wird (vgl. Abbildung 8.10a). Ein ähnliches Verhalten zeigen GS_V2-Separatoren, wobei hier der Gesamtgewichtsverlust aufgrund des Beitrages der LFP-Elektrode mit insgesamt 8 % höher ist als

derjenige einer mit Glasflakes beschichteten Kupfer-Folie (Gewichtsverlust 1,2 % / 585 °C). Die makro- und mikroskopische Erscheinungsform der glasbasierten Separatoren ist hingegen nach dem Test weitestgehend unverändert. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 8.11 Elektronenmikroskop-Aufnahmen der getemperten Separatoren dargestellt.

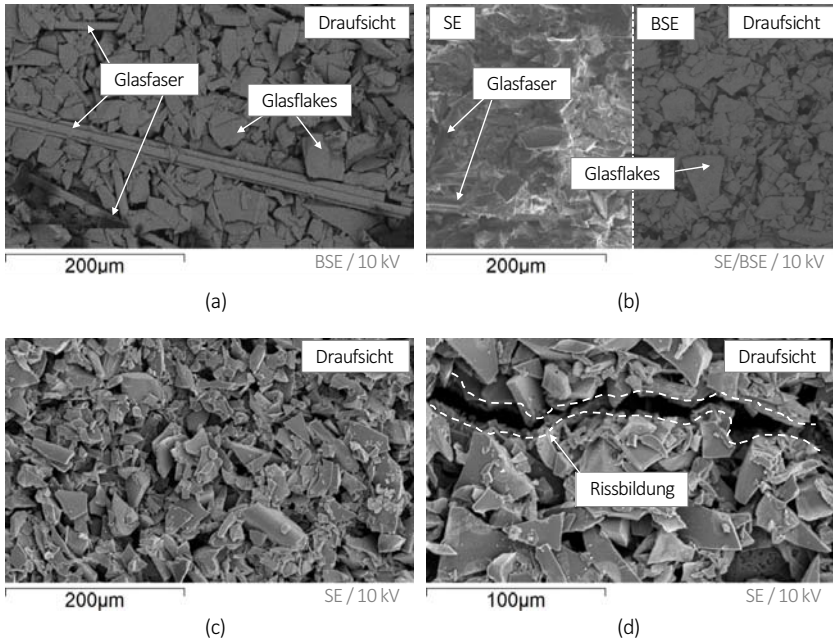


Abbildung 8.11: Elektronenmikroskop-Aufnahmen der *Post-mortem*-Analyse von bei 600 °C getemperten Glas-Systemseparatoren, **a/b:** selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren GS_V1 (Draufsicht), **c/d:** Glasflakes/LFP-Komposite GS_V2 (Draufsicht).

Nach der thermogravimetrischen Analyse eines Glasflakes/LFP-Komposites ist deutlich die noch vorhandene Anbindung der Glasflakes am LFP zu erkennen. Zwar bilden sich durch hohe Temperaturen induzierte Risse im LFP, welche sich bis in die obere Glasflakes-Separatorenschicht fortsetzen, jedoch haften selbst an diesen Stellen die Glasflakes noch am Aktivmaterial. Dieser Umstand sollte eine zuverlässige Separation der Batterie-Elektroden im Schadensfall, auch in Verbindung mit hohen Temperaturen, weiterhin gewährleisten (vgl. Abbildung 8.11c/d). Eine unbeschichtete LFP-Elektrode zeigt erst ab etwa 350 °C einen ersten Gewichtsverlust, welcher sich bei 600 °C etwa bei 6 % einpendelt. Optisch ist die Elektrode kaum verändert. Jedoch zeigt sich bei der Analyse über ein EDX-Mapping die Entmischung und Agglomeration fluorhaltiger Phasen, welche vermutlich im Binder enthalten sind (vgl. Anhang C, Abbildung C-8.4). Der Kurvenverlauf eines Komposites zeigt zudem eine gewisse Destabilisierung des LFP durch die Beschichtung mit Glasflakes, was deutlich an der Verschiebung des initialen

Gewichtsverlustes hin zu niedrigeren Temperaturen zu erkennen ist (vgl. Strich-Pfeile; Abbildung 8.10b). Möglicherweise besteht der Binder in der LFP-Elektrode aus einer Mischung wasserlöslicher und wasserunlöslicher Verbindungen, wobei erstere beim Beschichtungsprozess mit der ebenfalls wässrigen Glasflakes/Natrium-Alginat-Bindersuspension angelöst wurde und es so zu einer Destabilisierung der Gesamt-Elektrode kommen kann. Auch die Morphologie der GS_V1-Separatoren ist prinzipiell noch mit dem Ausgangszustand vergleichbar, wonach die Glasflakes weiterhin in den Zwischenräumen der Glasfasern verbleiben (vgl. Abbildung 8.11a/b). Der Verlust einzelner Glasflakes bei mechanischer Beanspruchung der Separatoren ist feststellbar. Dessen ungeachtet sollten diese Separatoren im gestützten Zell-Verbund auch nach so einer extremen Temperaturbeanspruchung weiterhin ihre Separationswirkung erfüllen.

Der Hot-Oven Test wurde mit Prüflingen des GS_V1-Separators und zwei kommerziellen Polymer-Separatoren durchgeführt. Die jeweilige Schwindung der Membranen ist in Abbildung 8.12 zusammengefasst. Fotografien der Separatoren bei den jeweiligen Temperaturen sind in Anhang C, Abbildung C-8.5 beigefügt.

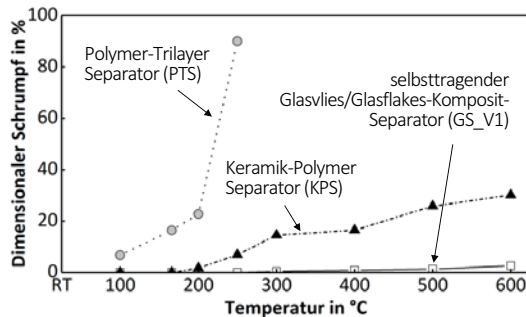


Abbildung 8.12: Temperaturabhängige Schwindung von Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1) im Vergleich mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren (PTS, KPS) von Raumtemperatur (RT) bis 600 °C.

Da die Auswertung auf der optischen Vermessung von Fotografien basierte, wird ein Fehler von 1 – 2 % angenommen, da ein leicht variierender Kameraabstand und -winkel die tatsächlichen Abmessungen verfälschen kann.

Beim GS_V1-Separator ist selbst bei einer Temperatur von 600 °C keine signifikante Schwindung messbar. Beim PTS zeigt sich bereits bei der Starttemperatur von 100 °C eine gewisse Verringerung der Dimensionen. Ab etwa 135 °C ist eine Farbänderung von weiß auf transparent feststellbar. Bei einer Temperatur von 166 °C ist bereits eine deutliche Schwindung von annähernd 20 % zu beobachten und bei 250 °C ist der Separator bereits vollständig geschmolzen. Der KPS zeigt bis 200 °C keine Änderung der äußeren Abmessungen, wobei danach ab 250 °C eine Wölbung bzw. Aufrollen feststellbar ist, was auf das Schmelzen der PET-Stützmatrix zurückzuführen ist. Die totale Schwindung in zweidimensionaler

Ebene beträgt etwa 30 % bei 600 °C, wobei diese Änderung im Zusammenhang mit dem Aufrollen steht. Beim Versuch die Membran wieder in eine flache Gestalt zu überführen, zerbricht diese in unzählige Stücke. Der Glas-Separator bleibt hingegen auch bei einer flächigen Belastung weitestgehend formstabil (vgl. Anhang C, Abbildung C-8.6).

Beim sog. Hot-Punch-Test erfolgt die Wärmeübertragung von einem erhitzten Kupfer-Pin zum Separator über Konvektion. In Abbildung 8.13 sind Fotografien der jeweiligen Separatoren nach einer einminütigen Aufheizdauer dargestellt, wobei der direkte Einflussbereich der erhitzten Kupferspitze mit einem schwarzen Strich-Kreis markiert ist.

Beim Glas- und auch beim Keramik-Polymer-Separator ist keine signifikante optische Schädigung feststellbar – selbst beim direkten Aufsetzen des Kupfer-Pins auf die jeweilige Membran. Beim Polymer-Trilayer-Separator zeigt sich hingegen bereits bei konvektiver Wärmeübertragung zügig eine Lochbildung, wobei das Loch nach erstmaliger Bildung durch den Temperatureinfluss vergrößert wird.

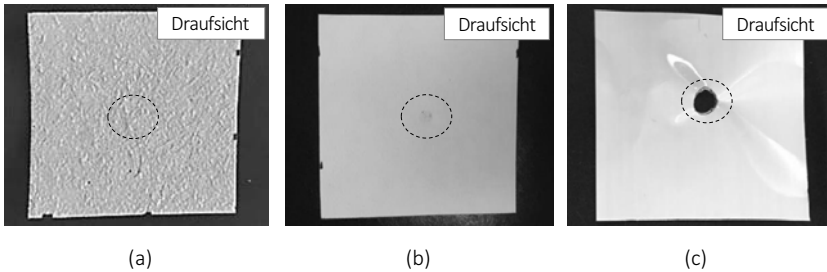


Abbildung 8.13: Verhalten von Separatoren bei konvektivem Aufheizen mit einem 200 °C heißen Kupfer-Pin, **a:** selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator (GS_V1), **b:** Polymer-Trilayer-Separator (PTS), **c:** Keramik-Polymer-Separator (KPS).

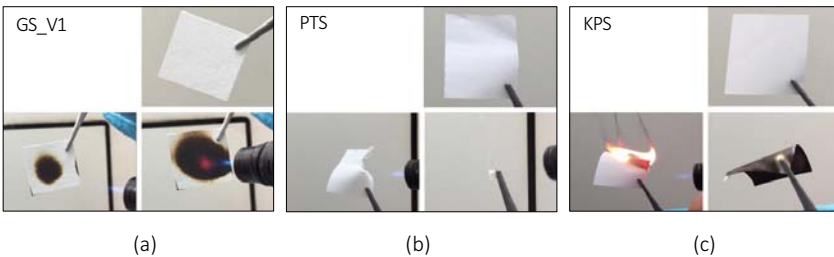


Abbildung 8.14: Test der Entflammbarkeit von Separatoren, **a:** selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator (GS_V1), **b:** Polymer-Trilayer-Separator (PTS), **c:** Keramik-Polymer-Separator (KPS).

Als letzter Test der thermischen Stabilität wurde die Entflammbarkeit untersucht, wobei die Prüflinge mittels eines Bunsenbrenners erhitzt wurden. Beim Polymer-Trilayer-Separator ist zügig eine deutliche

Schwindung unter leichter Rauchbildung feststellbar. Der Keramik-Polymer-Separator brennt hell und nach erstmaliger Entzündung selbstständig. Nach dem Erlöschen der Flamme bleibt eine deutlich schwarz-verfärbte Membran zurück, die zudem mechanisch äußerst instabil ist. In einer flächigen Zelle, z.B. einer Pouch-Zelle, sollte jedoch die Separationsfunktion auch nach einer solchen Temperatureinwirkung noch gegeben sein. Der Glas-Separator verfärbt sich ebenfalls, brennt jedoch nicht. Erst bei einer weiteren Erhitzung ist ein Glühen des Glases feststellbar. Eine Schwindung oder eine Lochbildung ist jedoch nicht zu erkennen. Somit kann konstatiert werden, dass die Separationswirkung auch nach einem sehr hohen Temperatureintrag weiterhin gegeben ist.

Mechanische Stabilität

Bezüglich der mechanischen Stabilität von Separatoren gibt es seitens der Industrie einige Vorgaben. Demnach muss ein Batterieseparator eine gewisse Zugfestigkeit und eine bestimmte Durchstoßfestigkeit aufweisen (vgl. Kapitel 3).

Die Zugfestigkeit von Separatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand von Prüflingen mit Abmessungen von 20 mm x 80 mm durchgeführt, wobei die Prüflinge mittels einer Zugprüfmaschine mit einer konstanten Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min gedehnt wurden. Das Ergebnis der Zugversuche ist in Abbildung 8.15 dargestellt.

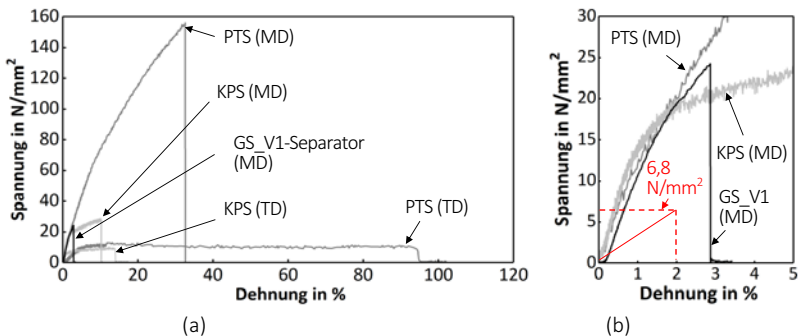


Abbildung 8.15: Zugfestigkeit von selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1) im Vergleich zu kommerziellen polymerbasierten Separatoren (PTS, KPS); Vorschubgeschwindigkeit 1 mm/min, **a:** Vergleich in Maschinenlaufrichtung (MD) und Transversalrichtung (TD), **b:** Detailansicht (MD) mit Vergleich der nötigen Industrienorm (rot)

Die Vergleichsseparator unterscheiden sich deutlich im Spannungs-Dehnungs-Verhalten, als auch in der Stabilität, je nachdem in welche Richtung die Membran gezogen wurde. Einzig der Glas-Separator zeigt keine signifikanten Unterschiede bei der Zugfestigkeit in Maschinen- und Transversalrichtung, wobei in Abbildung 8.15a repräsentativ der Zugversuch in Maschinenlaufrichtung gezeigt ist. Zusätzlich können beim Glas-Separator die geringsten Spannungs-Dehnungswerte beobachtet werden, wobei bis zum Riss des Glas-Separators die Anforderungen von 6,8 N/mm² bei weniger als 2% Dehnung deutlich

übertraffen werden. Bei einer Dehnung von 2 % kann der Glas-Separator mit bis zu $19,3 \text{ N/mm}^2$ belastet werden. Die kommerziellen Polymer-Separatoren zeigen bis dahin ähnliche Zugfestigkeiten (PTS – $19,2 \text{ N/mm}^2$, KPS – $19,9 \text{ N/mm}^2$; s. Abbildung 8.15b). Zwar können die einzelnen Fasern im Glasvlies durch eine Verschiebung ineinander etwas gedehnt werden, durch das Einbringen von Glasflakes in die Faserzwischenräume ist dies jedoch nur noch bedingt möglich, sodass die Glas-Separatoren bei vergleichsweise geringeren Zugkräften reißen. Ohnehin sind die reinen Glasvliese wesentlich geringer belastbar als in etwa Polymerfolien. Dies wird besonders bei der Zugprüfung eines PTS in Maschinenlaufrichtung deutlich. Dabei wird die Zugkraft quer zur Reckrichtung der Membran aufgenommen. So wird eine um den Faktor 6 höhere Spannungsaufnahmefähigkeit im Vergleich zum GS_V1-Separator festgestellt. In Transversalrichtung, also in Richtung der Membranreckung, ist der PTS jedoch vergleichsweise schlecht belastbar. Die aufgezeichneten Dehnungswerte sind zwar hoch, jedoch ist nach einer Dehnung von etwa 10 % ein Aufreißen der Poren zu beobachten. Der KPS zeigt ebenfalls einen Unterschied in der Belastbarkeit in Maschinen- bzw. Transversalrichtung. In Ersterer zeigt sich eine Spannungsaufnahmefähigkeit in der Größenordnung des Glas-Separators, wobei die zugehörige Dehnung um einen Faktor 3 höher gemessen wird. Da bei diesem Separator ein relativ grobmaschiges PET-Gewebe als Basis verwendet wird, werden nicht die Zugfestigkeiten einer gereckten Polyolefin-Folie erreicht. In Transversalrichtung ist jedoch ein ähnliches Verhalten, zumindest bis zum Riss der Membran, festzustellen. Die gemessenen Zugfestigkeiten für die kommerziellen Polymer-Separatoren befinden sich in der selben Größenordnung wie die in den jeweiligen Produktdatenblättern angegebenen Werte (vgl. Kapitel 4).

Das Durchstoßverhalten wurde ermittelt, indem münzförmige Prüflinge (Durchmesser 14 mm), in einen nach oben offenen Swagelok®-Zell-Aufbau gespannt und von einer abgerundeten Metallspitze (Durchmesser 2 mm) durchdrungen wurden. Die gewonnenen Ergebnisse der Durchstoßversuche sind in Abbildung 8.16 zusammengefasst. Dabei ist die zum Durchstoßen der jeweiligen Membran nötige Kraft über den Weg der Metallnadel durch die Membran aufgetragen. Der Null-Wert der Position wurde eingestellt, sobald die Metallspitze den Separator erstmalig berührte.

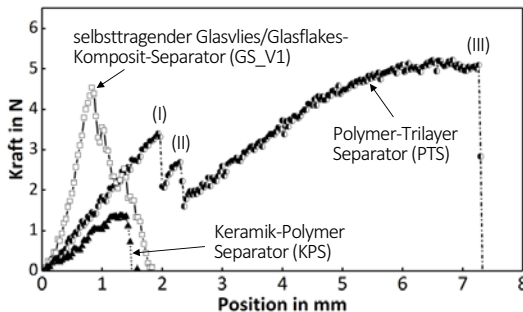


Abbildung 8.16: Durchstoßfestigkeit selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1) im Vergleich zu kommerziellen polymerbasierten Separatoren (PTS, KPS) gegenüber einer abgerundeten Metallspitze ($\varnothing 2 \text{ mm}$), Vorschubgeschwindigkeit 1 mm/min .

Zur Durchdringung des GS_V1-Separators sind im Vergleich die größten Kräfte nötig, wobei dies sicherlich der weitaus höheren Dicke geschuldet ist. Ein KPS bietet der Metallnadel den vergleichsweise geringsten Widerstand. Der PTS hingegen befindet sich bezüglich der Kraftaufnahme der drei Vergleichsmembranen in etwa in der Mitte, wobei hier ein differenziertes Verhalten beobachtet wird. Zunächst weitet die Nadel die Poren an den gereckten Stellen der Membran auf und diese wird teilweise durchdrungen (I). Bei weiterer Penetration reißen noch vorhandene, intakte Polymerstege (II) bis die Membran vollständig durchdrungen ist (III). Als Richtwert für den Vergleich der Durchdringungskraft mit den Separatoren GS_V1 und KPS wird im Falle des PTS Peak I verwendet.

Benetzungsverhalten mit organischen Batterie-Elektrolyten

Der Separator einer Lithium-Ionen-Batterie ist das Reservoir für den Elektrolyten, das bei der Zell-Assemblierung befüllt werden muss. Je schneller der Separator mit Elektrolyten benetzbar ist, desto schneller geschieht die Zell-Assemblierung. Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Glas- und Polymerseparatoren wurden dynamische Kontaktwinkelanalysen durchgeführt. Als Messflüssigkeit fungierte dabei Dimethylcarbonat (DMC), welches ebenfalls in zur galvanostatischen Analyse verwendeten LP30®-Elektrolyten als Lösungsmittel verwendet wurde.

Auf jedem Separator wurde ein Tropfen DMC (10 μl) aufgesetzt und der Verlauf des Kontaktwinkels beobachtet (vgl. Abbildung 8.17a-c). Beim PTS wird zunächst ein Kontaktwinkel von 31° gemessen, welcher binnen 60 Millisekunden auf 24° abnimmt. Um den ganzen Tropfen DMC aufzunehmen benötigt es etwa 60 Sekunden. Dies ist eine vergleichsweise lange Zeit und ist auf die materialklassenspezifisch schlecht benetzbare, unpolare Oberfläche des eingesetzten Polymers zurückzuführen. Der KPS hat ein Polymer-Gerüst aus PET. Dieses weist jedoch vergleichsweise große Faserzwischenräume auf, ist zusätzlich mit polaren, anorganischen Partikeln gefüllt und benetzt und somit deutlich schneller. Von Beginn an wird ein geringerer Kontaktwinkel im Bereich kleiner 21° gemessen. Ein DMC-Tropfen kann binnen 1,5 Sekunden aufgenommen werden. Somit ist die Benetzung um einen Faktor 40 schneller als beim PTS. Der GS_V1-Separator zeigt einen initialen Kontaktwinkel von etwa 20°. Die Messung der nachfolgenden Kontaktwinkel gestaltet sich schwierig, da der Tropfen DMC binnen 60 Millisekunden komplett aufgenommen wird. Dies deutet auf eine vergleichsweise schnelle Benetzung hin und ist auf die größeren Porendurchmesser und die ebenfalls polare Oberfläche des Glases zurückzuführen.

In Abbildung 8.17d ist die jeweilige Elektrolytaufnahmefähigkeit dargestellt. Dabei wird die Masse der elektrolytgetränkten Separatoren, bezogen auf das Gewicht des trockenen Separators, aufgetragen. Je nach durchschnittlicher Größe der Glasflakes, dem Binderanteil, dem Füllgrad von Glasflakes in das Glasfaser-Basisvlies und der Separatordicke wird eine Elektrolytaufnahme im Bereich von 155 % bis 345 % gemessen. Die hydrophile Oberfläche sowie die vergleichsweise großen Porendurchmesser von etwa 1–3 μm (Porengröße für kommerzielle Polymer-Separatoren etwa 0,04–0,09 μm) sind vermutlich der Grund für die schnelle Benetzung.

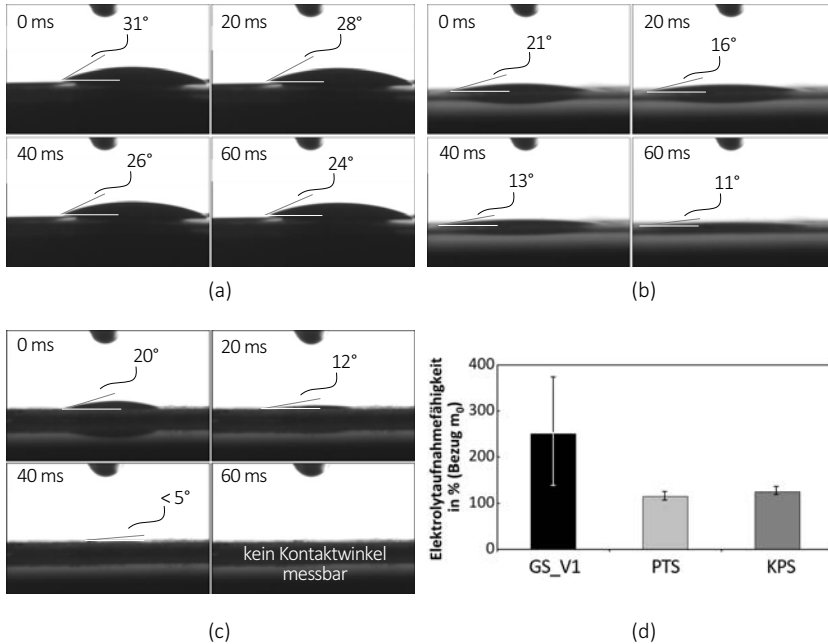


Abbildung 8.17: Zeitabhängige Kontaktwinkelanalyse verschiedener Separatoren mit $10\ \mu\text{l}$ Dimethylcarbonat (DMC), **a:** Kontaktwinkelanalyse eines Polymer-Trilayer-Separator (PTS), **b:** Kontaktwinkelanalyse eines Keramik-Polymer-Separator (KPS), **c:** Kontaktwinkelanalyse eines selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator (GS_V1), **d:** Elektrolytaufnahme- / -rückhaltefähigkeit.

8.4 Elektrochemisches Verhalten in Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen

Die vorgestellten selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und Glasflakes/LFP-Komposite wurden wie bereits lose Glasflakes-Schüttungen zuvor (vgl. Kapitel 6.2, 7.1, 7.3) elektrochemisch in Graphit|LFP-Experimentalzellen untersucht. Zum Vergleich und zur besseren Einordnung der spezifischen Leistungsfähigkeit der glasbasierten Separatoren wurden, die Elektroden-Aktivmaterialien betreffend, identisch präparierte Experimentalzellen mit kommerziellen Polymer-Separatoren untersucht.

Separatoren-abhängige Zyklenstabilität

Nach der Zell-Assemblierung wurde zunächst eine Zell-Formierung durchgeführt, welche fünf Be- und Entladungen umfasste, wobei die C-Rate von 0,1C über 0,2C auf 1C, sukzessive alle zwei Vollzyklen gesteigert wurde. Danach erfolgte eine Zyklierung mit konstanten Be- und Entladestromraten (1C) über

weitere 95 Vollzyklen. Für alle durchgeführten Be- und Entladungen wurde stets eine DoD von annähernd 100 % angestrebt.

Die Ergebnisse der beschriebenen Zyklierungen sind in Abbildung 8.18a zusammengefasst. Da die jeweilige repräsentative Entwicklung der Zell-Kapazität aller Versuchszellen einen ähnlichen Verlauf nimmt, bzw. die jeweiligen Unterschiede zunächst gering sind, werden zur besseren Übersicht die ersten 20 Zyklen (Abbildung 8.18b) sowie die Zyklen 80 bis 100 (Abbildung 8.18c) zusätzlich in separaten Darstellungen abgebildet. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird anhand von Abbildung C-8.9 und Abbildung C-8.10 im Anhang C diskutiert.

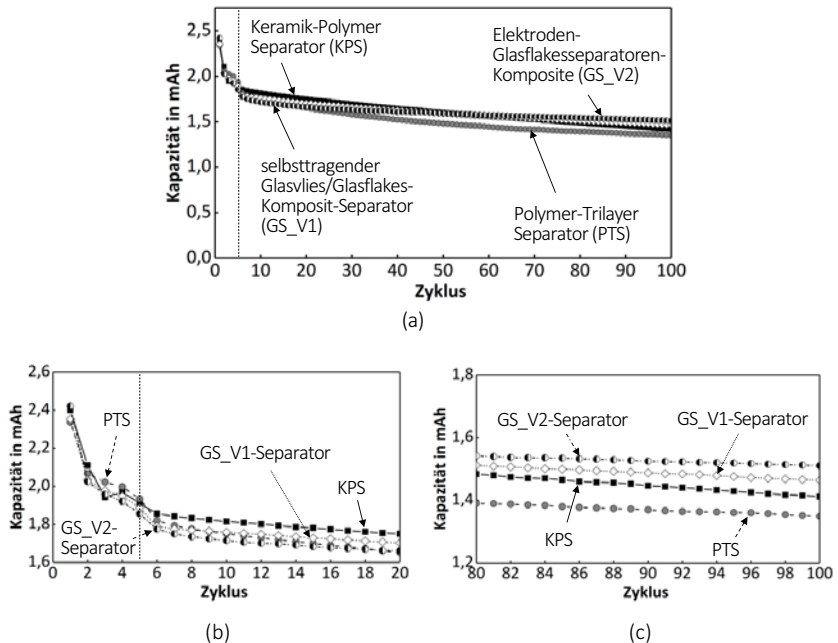


Abbildung 8.18: Galvanostatische Analyse von Graphit|LFP-Zellen mit glasbasierten Systemseparatoren (GS_V1, GS_V2) im Vergleich mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren (PTS, KPS), **a:** Übersichtsdarstellung der Zell-Formierung mit 95 anschließenden Be- und Entladungen mit 1C (DoD annähernd 100 %), **b:** Detaildarstellung der Zell-Formierung und anschließender Belastung mit 1C bis Zyklus 20, **c:** Detaildarstellung von Zyklus 80 bis 100.

Die initiale Kapazität der Zellen beträgt 2,38 mAh ($\pm 0,03$ mAh). Der Unterschied kann durch eventuell minimal unterschiedliche Aktivmaterialmengen erklärt werden, da bei der Präparation der Elektroden-Coins minimale Abplatzungen im Randbereich durch den Stanzvorgang beobachtet wurden. Der irreversible Kapazitätsverlust im ersten Zyklus liegt bei den polymerbasierten Separatoren durchschnittlich 2–4 % niedriger als bei den glasbasierten Separatoren, wobei sich diese ebenfalls unter-

scheiden (vgl. Tabelle 8.2). Bei fortschreitender Zyklisierung zeigt sich jedoch ein umgekehrtes Bild. Nach 100 Be- und Entladungen, wobei die meisten mit 1C durchgeführt wurden, zeigen die Zellen mit glasbasierten Separatoren eine noch höhere Zell-Kapazität als die Vergleichszellen mit polymerbasierten Separatoren. Der Unterschied beträgt etwa 4 % bzw. 7,2 %, wenn der erste Zyklus bei der Berechnung unberücksichtigt bleibt. Die Coulomb-Effizienz der Zelle mit KPS-Separator stabilisiert sich ab Zyklus 20 ($\eta_{CE} = 99,70\%$) und bleibt bis zum Ende des Betrachtungszeitraumes von 100 Zyklen konstant (Stabw. 0,043 %). Die Zelle mit einem PTS-Separator verhält sich ähnlich und stabilisiert sich bei etwa Zyklus 30 ($\eta_{CE} = 99,74\%$). Bis Zyklus 100 ist eine minimale Effizienzsteigerung festzustellen (s. Tabelle 8.2). Auffällig ist die etwas höhere Standardabweichung von 0,141 %, wobei hierbei die Zell-Formierung nicht zur Berechnung berücksichtigt wurde. Bei den glasbasierten Separatoren ist untereinander ein abweichendes Verhalten festzustellen. Während sich die Zellen mit Glasflakes/LFP-Kompositen ab Zyklus 40 auf eine konstante Effizienz von $\eta_{CE} = 99,90$ einpendeln (Stabw. 0,068 %) ist bei Zellen mit der selbsttragenden Variante GS_V1 eine kontinuierliche Steigerung zu beobachten. Für Zyklus 20 beträgt die Coulomb-Effizienz noch 99,75 % und steigert sich über $\eta_{CE} = 99,81\%$ (Zyklus 50) auf $\eta_{CE} = 99,84\%$ für Zyklus 100. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 7.1, wonach dieses Verhalten auch bei der Untersuchung von Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Schüttungen, also ohne Binder und Glasfaservlies gemessen wird. In Tabelle 8.2 dienen die Daten dieser Zell-Konfiguration als Referenz. Der Binder und das Glasfaser-Basisvlies wirken sich demnach minimal negativ auf die elektrochemischen Zell-Eigenschaften des Separators aus und verringern die erreichbare Coulomb-Effizienz bei 1C um durchschnittlich 0,1 % bei Zellen mit selbsttragenden Glas-Separator bzw. 0,05 % bei Zellen mit Glasflakes/LFP-Kompositen (ohne Glasfaser-Basisvlies, mit Binder) im Belastungszeitraum von Zyklus 5 bis 100 bei einer 1C-Belastung.

Tabelle 8.2: Reversible Kapazität C_{rev} , irreversible Kapazität C_{irr} und Coulomb-Effizienz η_{CE} von Graphit|LFP-Zellen mit unterschiedlichen Separatoren bei zyklischer Belastung mit konstantem Be-/Entladestrom entsprechend 1C.

Parameter	GF_1_A [Referenz]	GS_V1	GS_V2	Celgard® 2325	Separion® S240P30
C_{irr} im 1. Zyklus in %	15,1	13,6	16,4	11,4	12,5
C_{rev} nach 100 Zyklen in %	70,9	62,3	62,3	57,7	58,8
C_{rev} nach 100 Zyklen (um 1. Zyklus bereinigt)	83,3	72,0	74,6	65,3	66,9
η_{CE} bei Zyklus 100	99,92	99,84	99,90	99,76	99,72

Separatoren-abhängige Schnellladefähigkeit

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit eingeführten Testroutine (vgl. Kapitel 5.4.1) mit inkludierten Messprotokollen stromdichtenabhängiger Zyklierungen wurde das jeweilige elektrochemische Ver-

halten der glasbasierten Separatoren im Vergleich zu den polymerbasierten Separatoren beurteilt. Es erfolgten zwei Vergleichsmessungen nach 100 und nach 225 Vollzyklen, wobei zwischenzeitlich stets mit 1C belastet wurde. Die Basis bildeten erneut bis auf den Separator identisch präparierte Graphit|LFP-Experimentalzellen. Das Ergebnis repräsentativer Vergleichsmessungen ist in Abbildung 8.19 zusammengefasst, wobei zur besseren Vergleichbarkeit Gitternetzlinien eingefügt sind.

Ziel der Untersuchung ist neben dem grundsätzlichen Vergleich der Glas- und Polymer-Separatoren auch die Überprüfung der Übertragbarkeit der in Kapitel 7 nachgewiesenen positiven elektrochemischen Eigenschaften von Natrium-Borosilikat-Glasflakes auf die Entwicklung der Schnellladefähigkeit von gläsernen Systemseparatoren.

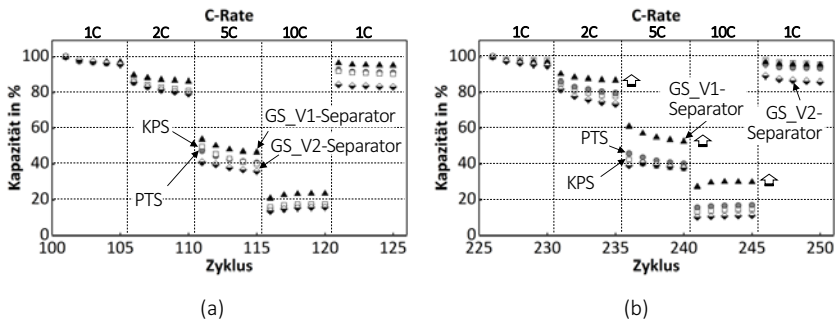


Abbildung 8.19: Schnellladefähigkeit von Graphit|LFP-Zellen mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1) und Glasflakes/LFP-Komposite (GS_V2) im Vergleich mit kommerziellen Polymer-Trilayer- (PTS) und Polymer-Keramik-Verbund-Separatoren (KPS) nach vorhergehender zyklischer Belastung mit 1C (DoD annähernd 100%), **a:** 100 vorhergehende Vollzyklen, **b:** 225 vorhergehende Vollzyklen.

Nach 100 vorhergehenden Vollzyklen mit 1C zeigen alle Vergleichszellen etwa denselben Kapazitätsverlust innerhalb der ersten 5 Zyklen dieser Messung, wobei hier ebenfalls mit 1C belastet wurde. Bereits bei einer Verdoppelung der C-Rate auf 2C zeigt sich eine um etwa 5 % höhere Entladekapazität bei der Zelle mit GS_V1-Separator im Vergleich zu den ebenfalls charakterisierten GS_V2-Separator bzw. den kommerziellen Vergleichs-Separatoren. Experimentalzellen mit diesen Polymer-Separatoren zeigen bis zum Ende dieses Tests fast gleiche Leistungsdaten zueinander, wohingegen diese bei den glasbasierten Separatoren deutlich auseinanderdriften. Experimentalzellen mit selbsttragender Separatoren-Variante können durchschnittlich auf Zell-Kapazitäten von höher als etwa 3 % (2C) bis 7 % (10C) im Vergleich zu Zellen mit Polymer-Separatoren beladen werden. Die Leistung der beschichteten glasbasierten Separatoren-Variante fällt hingegen ab. Einerseits liegt das Leistungsniveau stets unterhalb jenem von Zellen mit kommerziellen Separatoren, andererseits ist eine deutliche irreversible Schädigung der Zelle durch die hohen Be- und Entladeströme festzustellen. Dies zeigt sich besonders deutlich ab Zyklus 21 (globaler Zyklus 121), wonach wieder mit 1C zyklert wurde und die Gesamtkapazität der Zelle nominell um 17 % verringert wird. In Anbetracht identisch konfigurierter Zellen ist der Grund für die schlechte Leistung beim Separator zu suchen. Problematisch könnte sich die erhöhte Menge des

Binders und vor allem die direkte Anbindung des Separators am Elektroden-Aktivmaterial auswirken. Zudem könnten einige Glasflakes flächig auf der LFP-Elektrode aufliegen und die Ionendiffusion behindern – dass die Schnellladefähigkeit besonders bei hohen C-Raten im Vergleich zu Zellen mit GS_V1-Separatoren negativ abfällt, spricht dafür. Die Zellen mit kommerziellen Separatoren verlieren durch diesen Test etwa 8,8 % (KPS) bzw. 9,7 % (PTS) und Zellen mit selbsttragende Glas-Separator etwa 4,9 % der Zell-Kapazität.

Nach Beendigung dieser ersten stromdichtenabhängigen Messung und weiteren 100 Be- und Entladungen mit 1C wurde die Messung wiederholt (Abbildung 8.19b). Bei den ersten 5 Be- und Entladungen zeigt sich zunächst ein ähnliches Bild wie bei ersterer Messung mit einem Zell-Alter von 100 Zyklen, wobei alle Zellen hierbei ähnliche elektrochemische Eigenschaften zeigen. Nach Erhöhung der Laderaten ist bei den Zellen mit kommerziellen Separatoren zunächst ein ähnliches Be- und Entladeverhalten zu beobachten wie bei Messung 1. Bei weiterer Erhöhung der C-Rate ist bei der Zelle mit KPS eine leichte Degradation zu erkennen. Der PTS zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit identische Leistungswerte (Einschätzung der Messgenauigkeit, s. Anhang C, Abbildung C-8.9 und Abbildung C-8.10). Bei Zellen mit Glasflakes/Elektroden-Kompositen können Verbesserungen und Verschlechterungen im Vergleich zu Schnelladetest 1 festgestellt werden. Die konstatierte Schädigung der Zelle scheint sich im Laufe der zwischenzeitlichen Zyklierung mit 1C etwas stabilisiert zu haben, wonach während dieses Tests nominell lediglich 15 % der Zell-Kapazität verloren gehen. Dies könnte auf die bereits diskutierten positiven Effekte des Natrium-Borosilikat-Glases auf die elektrochemischen Prozesse (vgl. Kapitel 7) zurückzuführen sein, welche jedoch in diesem Fall von differenzierten Degradationsmechanismen deutlich überlagert werden. Auf der anderen Seite zeigt die Zelle eine Verschlechterung der Schnellladefähigkeit, vor allem bei 2C bzw. 10C. Bei der Zelle mit GS_V1-Separator (selbsttragende Variante) zeigt sich hingegen eine Verbesserung der Be- und Entladedynamik im Vergleich zu Messung 1. Die Verbesserungen betragen über die jeweils 5 Be- und Entladungen gemittelte 0,5 % bei 2C und jeweils 6,8 % bei 5C bzw. 10C.

Im Vergleich zu einer Schüttung von Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1-A) fällt die Verbesserung der Be- und Entladedynamik der gläsernen Systemseparatoren jedoch etwas geringer aus, was einerseits auf den verwendeten Binder und die damit verbundenen unterschiedlichen Porenverhältnisse, aber auch auf die geringere Menge von Glasflakes zurückzuführen sein könnte, die einen positiven Beitrag zur Leistungssteigerung liefern können. Dies obliegt der einfachen Annahme, dass die Gewichtsverhältnisse in einem GS_V1-Separator für Glasvlies zu Glasflakes zu Binder zu etwa 49:49:2 bestehen, was in Bezug auf eine etwaige Dicke von 150 – 200 μm eine geringere Menge von Glasflakes bedeuten würde als es in einer 100 μm hohen Glasflakes-Schüttung der Fall wäre. In GS_V2-Separatoren sind bei einer Dicke von 30 – 50 μm ohnehin weniger Glasflakes vorhanden, wobei sicherlich die bereits diskutierte direkte flächige Anbindung von Glasflakes, die die Ionenbewegung stören kann, eine übergeordnete Rolle spielt.

Altersabhängige Polarisationsverluste

Ähnlich wie in Kapitel 7.3 wird im Folgenden die Entwicklung der Zell-Innen- und Übergangswiderstände untersucht, wobei diese erneut anhand von EIS-Analysen und den daraus errechneten Verteilungs-

kurven der Relaxationszeitkonstanten (DRT) diskutiert wird. Zur besseren Wahrung eines stationären Verhaltens der Zelle während der EIS-Messungen wurde das untere Frequenzlimit auf 1 Hz festgelegt, wodurch es im Vergleich zu in Kapitel 7 gezeigten DRT-Analysen zu Verschiebungen bzw. Überlagerungen kommen kann. Diffusionsdominierte Prozesse, die zunehmend bei Frequenzen kleiner 1 Hz messbar sind, werden in diesem Fall nicht abgebildet und werden somit auch nicht beurteilt. Der Fokus liegt auf der Beobachtung der Veränderung von kathodisch- und anodisch-induzierten Polarisationsverluste. Das Ziel dieser Analysen ist die Überprüfung der Übertragbarkeit der in Kapitel 7 festgestellten chemischen Aktivität von einzelnen Natrium-Borosilikat-Glasflakes auf den hergestellten System-Separator und ob deren Einfluss erneut an den Elektroden bzw. deren Grenzflächen zum Elektrolyten zum Tragen kommt.

Es wurden identisch präparierte Graphit|LFP-Experimentalzellen untersucht. Als Vergleichsseparator fungierten der selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Kompositseparator (GS_V1) und ein kommerzieller Polymer-Trilayer-Separator (PTS). Alle Zellen wurden jeweils nach der Zellformierung (0 % SOC) und nach 100, 125 (Schnellladetest), 250 bzw. 500 Zyklen (1C, DoD annähernd 100 %) im entladenen (0 % SOC) und beladenen Zustand (100 % SOC) mittels EIS-Messung charakterisiert. Die Charakterisierung von Zellen mit GS_V2-Separatoren befindet sich im Anhang C, Abbildung C-8.7.

Zunächst wird eine Graphit|LFP-Zelle mit einem GS_V1-Separator mit fortschreitender Zell-Alterung im jeweils entladenen Zustand untersucht. In Abbildung 8.20 ist ein Vergleich der EIS-Spektren in der Nyquist-Darstellung und die zugehörigen DRT dargestellt. Beim Blick auf die EIS-Spektren in Abbildung 8.20a bzw. Abbildung 8.20b kann für alle Messungen ein grundsätzlich ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet werden. Es ist ein initialer Halbkreis bei hohen Frequenzen nahe der Realteil-Achse zu erkennen, welcher den Ladungsübertritt zwischen dem Elektroden-Aktivmaterial und den Stromkollektoren widerspiegelt. Dieser Ladungsübergang wurde im Rahmen aller EIS-Messungen in der vorliegenden Arbeit festgestellt, sofern im Zell-Verbund Elektroden-Aktivmaterialien eingesetzt wurden (vgl. vergrößerte Darstellung in Anhang C, Abbildung C-8.8 – am Beispiel für die in Abbildung 8.20a dargestellte EIS-Messung „nach 100 Zyklen“).

Der jeweilige Zell-Innenwiderstand wurde mittels Ersatzschaltbild (Modell 2) bestimmt und verringert sich vor allem zu Beginn der galvanostatischen Analyse in den ersten 100 Zyklen um etwa 28 %. Im weiteren Verlauf ist eine weitere Reduzierung um 2,5 % (nach Schnellladetest – 125 Zyklen), 0,9 % nach weiteren 125 Zyklen mit 1C (insgesamt 250 Zyklen) und 2 % zum Testende nach 500 Zyklen festzustellen (Bezug zu jeweils vorhergehenden Zell-Innenwiderstand). Dies bestätigt einerseits einen positiven Einfluss des Glases entweder auf die Elektrolytleitfähigkeit und/oder die Leitfähigkeit der Elektrodengrenzflächen und andererseits, dass hohe Be- und Entladestromdichten den Wechselwirkungseffekt minimal katalysieren. Demnach kann während einer konstanten Belastungsphase mit 1C eine Innenwiderstandreduzierung von durchschnittlich 0,005 % pro Zyklus beobachtet werden, wobei zur Berechnung die ersten 100 Zyklen nicht berücksichtigt wurden. Während des Schnellladetests verringert sich der Zell-Innenwiderstand um durchschnittlich 0,015 % pro Zyklus. Grundlage für diese Berechnung bilden drei identisch präparierte Graphit | LFP-Experimentalzellen mit Natrium-Borosilikat Glasflakes als Separatoren, welche abwechselnd für 100 Zyklen mit 1C (Zyklieprotokoll 1; Kapitel 5.4.5) mit nachfolgenden

Schnellladetest (Zyklierprotokoll 3; Kapitel 5.4.5) bis zu einer maximalen Zyklenanzahl von insgesamt 500 Zyklen belastet wurden.

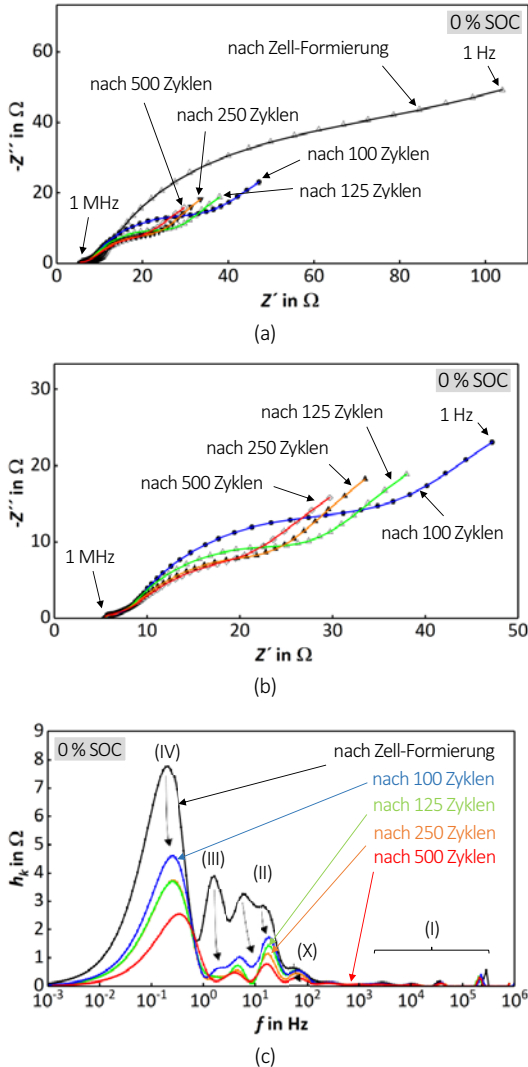


Abbildung 8.20: EIS-Analyse und DRT einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit selbsttragenden Glasflakes/ Glasvlies-Kompositseparator (mit unporös-unbehandelten Natrium-Borosilikat-Glasflakes Typ GF 1_A) in verschiedenen Alterszuständen (nach Zell-Formierung, nach 100, 125, 250 und 500 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) im entladenen Zustand (0 % SOC), **a:** Nyquist-Darstellung, **b:** Nyquist-Darstellung – ohne „nach Zell-Formierung“, **c:** DRT ($\lambda = 0,02$).

In den korrespondierenden DRT in Abbildung 8.20c zeigen sich mehrere Peaks (I) im Frequenzbereich größer 10^3 Hz. Diese sind den weiteren gemessenen Polarisationsverlusten deutlich untergeordnet bzw. fallen im Verhältnis zu den übrigen altersbedingten Impedanzänderungen kaum ins Gewicht und werden in folgender Diskussion vernachlässigt. Im weiteren Kurvenverlauf ist ein der Anode (II; 10 – 1000 Hz) und deren Elektrolyt-Interphase (X; 100 – 300 Hz) kennzeichnender Ladungsübergangswiderstand festzustellen, der mit fortschreitendem Zell-Alter deutlich kleiner wird. Der Ladungsdurchtrittswiderstand der Graphit-Anode beeinflusst, wie bereits in Kapitel 7.3 diskutiert, die Polarisationsverluste hin zu kleineren Frequenzen im einstelligen Hz-Bereich (Peaks III, IV). Eine Differenzierung zwischen diesen Einflüssen und eventuell vorhandenen kathodisch-induzierten Impedanzen kann in diesen Fall nicht erfolgen. Außerdem ist die Aussagekraft von Peak IV gering, da es sich hierbei um einen nach RC-Verhalten berechneten Peak handelt und dieses Verhalten bei diesen Frequenzen im System der Lithium-Ionen-Batterie nicht gegeben ist. Insgesamt bestätigt jedoch die beobachtete Entwicklung der Polarisationsverluste die bereits diskutierten positiven Wechselwirkungen des Natrium-Borosilikat-Glasflakes-Separatoren auf die elektrochemischen Prozesse in Graphit|LFP-Zellen – besonders auf Seiten der Graphit-Anode (vgl. Kapitel 7.3). Die größte Reduzierung der anodenseitigen Impedanzen ist in den ersten 100 Zyklen festzustellen. Die weiteren Messungen bei 125, 250 und 500 Zyklen zeigen eine weitere Reduzierung der spezifischen Polarisationswiderstände.

Die EIS-Messungen nach 100 Zyklen, nach dem darauffolgenden Schnellladetest (nach 125 Zyklen) und nach insgesamt 250 und 500 Zyklen wurden auch bei einem SOC von annähernd 100 % durchgeführt. In Abbildung 8.21 sind die entsprechenden EIS-Verläufe in der Nyquist-Darstellung (Abbildung 8.21a) und die zugehörigen DRT (Abbildung 8.21b) dargestellt.

Die erhaltenen EIS-Spektren der Graphit|LFP-Experimentalzelle bei der Messung im beladenen Zustand zeigen Verläufe, wonach wie bei den Messungen im entladenen Zustand meist drei Halbkreise (RQ-Verhalten) erkannt werden können, welche bei zunehmendem Zell-Alter kleiner werden. Die beschriebene Abnahme der Zell-Innen- und spezifischen Übergangswiderstände ist entsprechend auch bei der EIS der Zelle im beladenen Zustand (100 % SOC) festzustellen, wobei die größte Reduzierung durch die nach dem Schnellladetest durchgeführten 100 Vollzyklen ausgelöst wird. Dies bestätigt, dass hohe Be- und Entladestromdichten den Wechselwirkungseffekt von Glas/Elektrolytleitsalz bzw. Glas/Elektroden-Aktivmaterial katalysieren. Es gilt zu beachten, dass die EIS „nach Zell-Formierung“ nicht im beladenen Zustand durchgeführt wurde und deshalb nicht in der Auftragung enthalten ist.

Bei der Betrachtung der jeweils zugehörigen DRT zeigt sich vor allem eine Reduzierung der anodenseitigen Impedanzen (II), wobei eine sinnvolle Abgrenzung der SEI-induzierten Anteile nur schwer möglich ist (Bereich von Peak X). Da jedoch im gesamten in der Literatur beschriebenen Einflussbereich von Graphit (10 – 1000 Hz) eine Abnahme der Polarisationswiderstände beobachtet werden kann, kann auch davon ausgegangen werden, dass dies ebenso bei der SEI der Fall ist, was ohnehin bereits durch die Analyse der entladenen Zellen gezeigt wurde. Neben der Reduzierung anodenseitiger Widerstände zeigt sich ebenso eine geringfügige Abnahme der kathodisch-induzierten Impedanzen (III, IV), vor allem bei fortgeschrittenem Zell-Alter, wobei letzterer Peak IV erneut aufgrund dessen geringer Aussagekraft mit Vorsicht zu genießen ist.

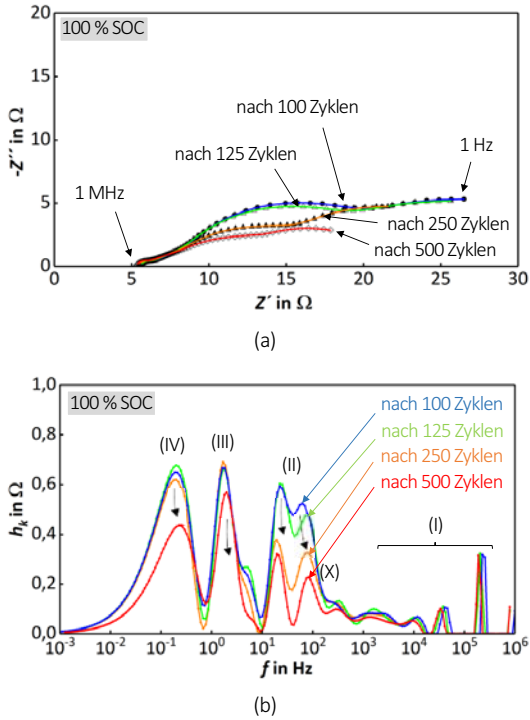


Abbildung 8.21: EIS-Analyse und DRT einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit selbsttragenden Glasflakes/Glasvlies-Komposit-Separator (mit unporös-unbehandelten Natrium-Borosilikat-Glasflakes Typ GF 1_A) in verschiedenen Alterszuständen (nach 100, 125, 250 und 500 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) im beladenen Zustand (100 % SOC), **a:** Nyquist-Darstellung, **b:** DRT ($\lambda = 0,02$).

Im Folgenden sind die EIS und DRT einer Graphit|LFP-Zelle mit einem kommerziellen Polymer-Trilayer-Separator dargestellt, wobei bei dieser Untersuchung die identische Testroutine wie bei der Charakterisierung der GS_V1-Separatoren verwendet wurde und erneut zwischen näherungsweise 0 % SOC (Abbildung 8.22) und 100 % SOC (Abbildung 8.23) unterschieden wird. Gezeigt ist eine repräsentative Messung, ausgewählt aus drei Vergleichsmessungen mit identisch präparierten Experimentalzellen, die allesamt das nachfolgend diskutierte Verhalten zeigten.

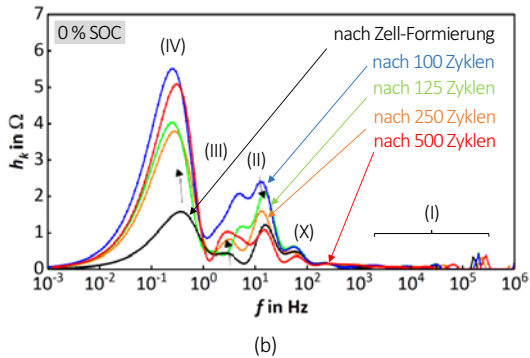
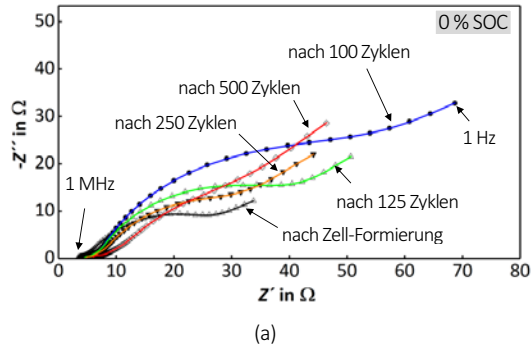


Abbildung 8.22: EIS-Analyse und DRT einer Graphit|LFP-Experimentalkelle mit kommerziellen Polymer-Trilayer-Separator (Celgard® 2325) in verschiedenen Alterszuständen (nach Zell-Formierung, nach 100, 125, 250 und 500 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) im entladenen Zustand (0 % SOC), **a:** Nyquist-Darstellung, **b:** DRT ($\lambda = 0,02$).

Über den Betrachtungszeitraum von 500 Zyklen ist im Gegensatz zu Graphit|LFP-Experimentalkellen mit GS_V1-Separator eine stetige Zunahme des Zell-Innenwiderstandes festzustellen. Dies ist augenscheinlich in Abbildung 8.22a am zunehmenden Offset des jeweiligen EIS-Spektrums an der Realteil-Achse zu erkennen. Rechnerisch beträgt die Zunahme 31,6 % innerhalb der ersten 100 Zyklen, 41,9 % nach 250 Zyklen und 73,7 % zum Testende nach 500 Zyklen.

Neben der Zunahme der Zell-Innenwiderstände ist auch, wie in Abbildung 8.22b deutlich zu erkennen, ein Anstieg des Gesamtpolarisationswiderstandes nach der Zell-Formierung zu beobachten. Dabei muss in diesem Fall jedoch differenziert werden. Während der ersten 100 Zyklen erfährt die Zelle einen deutlichen Anstieg der Gesamtimpedanz, der zumindest mit Bezug auf die Einflüsse der Graphit-Anode (II) teilweise reversibel ist. Die Einflüsse der LFP-Kathode (III) nehmen über die gesamte Betrachtungsdauer zu, wenn der Einfluss des Phasenübergangswiderstandes der Graphit-Anode in diesem Ladezustand von 0 % SOC mit in Bezug genommen wird.

Dies kann durch die Analyse der beladenen Zellzustände grundsätzlich bestätigt werden (vgl. Abbildung 8.23), wonach die kathodisch-induzierten Impedanzen (III, IV), ausgehend von der Messung nach 100 Zyklen, zunehmen und die anodischen Polarisationsverluste minimal abnehmen. Peak IV liegt hier aufgrund der feinen Regularisierung erneut außerhalb des EIS-Messbereiches und wird aufgrund eines angenommenen RC-Verhaltens berechnet. Die Aussagekraft ist entsprechend gering.

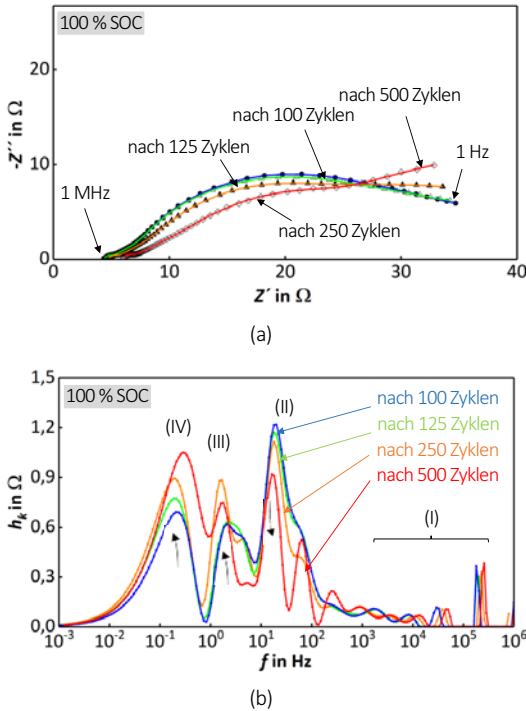


Abbildung 8.23: EIS-Analyse und DRT einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit kommerziellen Polymer-Trilayer-Separator (Celgard® 2325) in verschiedenen Alterszuständen (nach 100, 125, 250 und 500 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100%) im beladenen Zustand (100% SOC), **a:** Nyquist-Darstellung, **b:** DRT ($\lambda = 0,02$).

Um die Graphit|LFP-Experimentalzellen mit selbsttragenden Glas-Separatoren und kommerziellen Polymer-Separatoren besser vergleichen zu können ist nachfolgend in Abbildung 8.24 ein Vergleich der altersabhängigen Entwicklung der Zell-Innenwiderstände und Gesamtpolarisationswiderstände dargestellt.

Der Innenwiderstand der Experimentalzelle mit Glas-Separator ist von Beginn an deutlich größer als bei der Vergleichszelle mit Polymer-Separator. Dies ist der deutlich größeren Dicke des Glas-Separators

geschuldet. Durch den positiven Einfluss des Glases auf die elektrochemischen Prozesse während fortschreitender Zellalterung kann dieser Nachteil zwischen 250 und 500 Zyklen ausgeglichen werden, da der Innenwiderstand der Zelle mit Polymer-Separator derweil stetig zunimmt. Der Gesamtpolarisationswiderstand ist ab einer Belastung 100 Zyklen bereits geringer und auch weiterhin sich reduzierend bei der Zelle mit Glas-Separator. Die Zelle mit Polymer-Separator zeigt hingegen eine stetige Zunahme des Gesamtpolarisationswiderstandes mit zunehmenden Zellalter.

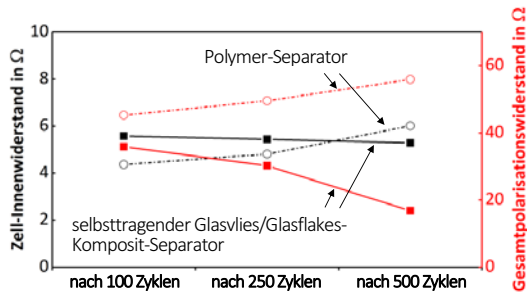


Abbildung 8.24: Zell-Innenwiderstand und Gesamtpolarisationswiderstand von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator und kommerziellen Polymer-Trilayer-Separator (Celgard® 2325) in verschiedenen Alterszuständen (nach 100, 250 und 500 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) im beladenen Zustand (100 % SOC).

8.5 Zell-Eigenschaften mit alternativen Elektrodenmaterial-Paarungen

Die Funktion der glasbasierten Separatoren in der selbsttragenden Variante (GS_V1) wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich im System Graphit|LFP untersucht. Mit der Verwendung verschiedener Elektroden-Aktivmaterial-Paarungen wurde die grundsätzliche Funktion in alternativen, kommerziell eingesetzten Systeme analysiert. Zur Verfügung standen weitere Kathoden-Aktivmaterialien, wie das gängige Lithium-Cobaltoxid und der Kompositwerkstoff Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid-111, wobei die Zahlenangabe das molare Verhältnis der einzelnen Elemente zueinander angibt. Somit wurden zwei neue Elektroden-Aktivmaterial-Paarungen untersucht:

- Graphit|Lithium-Cobaltoxid (LCO)
- Graphit|Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid-111 (NCM-111)

Als elektrochemische Testroutine wurde eine im Vergleich zur Untersuchung der gläsernen Separatoren im System Graphit|LFP vereinfachte Verfahrensweise gewählt. Als Zyklierprotokolle zur Untersuchung wurden einerseits die Zyklierprotokolle 1 und 2 zu einem Protokoll vereint und anschließend Zyklierprotokoll 3 verwendet (vgl. Kapitel 5.4.5). Zwischen beiden Protokollen wurden die Experimentalzellen mittels EIS untersucht um die Entwicklung der Zell-Innenwiderstände beobachten zu können.

Zur Untersuchung der Zyklenfestigkeit und der grundsätzlichen Schnellladefähigkeit der beschriebenen Elektroden-Aktivmaterial-Kombinationen werden erneut die ermittelten repräsentativen Zell-Kapazitäten über die Anzahl der Vollzyklen aufgetragen (vgl. Abbildung 8.25).

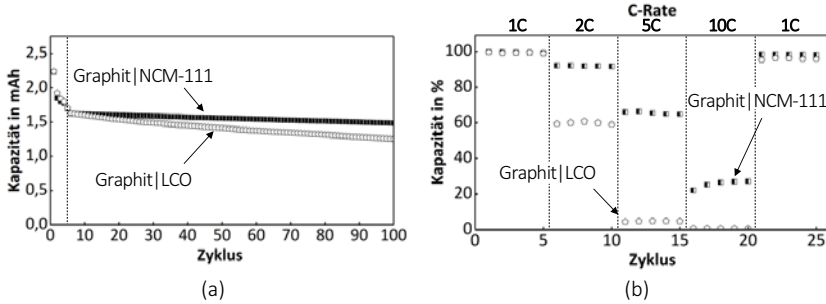


Abbildung 8.25: Galvanostatische Analyse (Zell-Formierung, 95 Beladungen/Entladung mit 1C, DoD annähernd 100%) von Graphit|LCO- und Graphit|NCM-111-Experimentalzellen mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren (GS_V1) mit unbehandelt-unporösen Natrium-Borosilikat-Glasflakes (Typ GF 1_A), **a:** Zyklenstabilität, **b:** Schnellladefähigkeit.

Grundsätzlich sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren auch mit den alternativen Aktivmaterial-Kombinationen verwendbar, was deutlich anhand der in Abbildung 8.25a dargestellten Kapazitätsverläufe zu erkennen ist. Mit einer Coulomb-Effizienz von 99,91 % bei Zyklus 100, werden im System Graphit|NCM-111 vergleichbare Werte wie bei der Untersuchung von Graphit|LFP-Zellen beobachtet. Eine Vergleichszelle mit kathodenseitigen LCO erreicht eine etwas niedrigere Coulomb-Effizienz von 99,78 % (Zyklus 100). Auch hier kann die grundsätzliche Funktion des gläsernen Separators unterstellt werden, da im Rahmen des Messprotokolles weder ein Defekt noch eine unnatürliche starke Degradation festzustellen ist. Im System Graphit|LFP wird eine Steigerung der Coulomb-Effizienz, vor allem in den ersten 100 Be- und Entladungen beobachtet. Die Konfiguration Graphit|NCM-111 zeigt bereits ab Zyklus 25 eine stabile Lade-/Entladeeffizienz. Die Graphit|LCO-Zelle erfährt hingegen eine Steigerung der Effizienz über $\eta_{CE} = 99,58$ (Zyklus 10) und $\eta_{CE} = 99,66$ (Zyklus 50) und stabilisiert sich bei den bereits diskutierten $\eta_{CE} = 99,78$ % zum Ende des Betrachtungszeitraums.

Bei der Betrachtung des stromdichtenabhängigen Zyklierungstests dieser Zellen, welcher erneut im Anschluss an die bereits 100 aufgegebenen Vollzyklen aus der Untersuchung der Zyklenstabilität durchgeführt wurde, zeigt wiederum die Kombination Graphit|NCM-111 das bessere Verhalten beider untersuchten Konfigurationen. Hierbei fällt der Unterschied deutlicher aus als bei der Analyse der Zyklenfestigkeit (Abbildung 8.25b). Bei der sukzessiven Steigerung der Be- und Entladerate erreicht die Graphit|NCM-111-Zelle etwa das Leistungsniveau einer Graphit|LFP-Zelle mit bereits 225 vorher aufgegebenen Vollzyklen und der damit verbundenen Steigerung der Schnellladefähigkeit (vgl. Kapitel 8.4). Die Kombination Graphit|LCO erweist sich als vergleichsweise ungeeignet bei Laderaten oberhalb von 1C, was definitiv der LCO-Kathode angelastet werden kann. Der Gesamt-Kapazitätsverlust bei der Graphit|

LCO-Zelle (3,6 %) ist innerhalb dieses Testprotokolls (25 Zyklen) minimal höher als bei der Graphit|NCM-111-Zelle (1,7 %), wonach eine geringfügige Schädigung ersterer vermutet werden kann.

Bei der Analyse der alterbedingten Entwicklung der jeweiligen Zell-Innenwiderstände kann sowohl für die Konfiguration Graphit|LCO (-10,6 %) als auch für Graphit|NCM-111 (-21,5 %) eine Reduzierung festgestellt werden. Bei ersterer Konfiguration erfolgt die gemessene Abnahme kontinuierlich, bei letzterer Zelle, ähnlich wie im System Graphit|LFP, hauptsächlich während der ersten 100 Zyklen. Zur Berechnung wurden die jeweils ermittelten Zell-Innenwiderstände nach der Zell-Formierung und nach 125 Zyklen verwendet. Diese Reduzierung könnte erneut auf die Wechselwirkung des Separatorenglases mit dem Batterie-Elektrolyten und der Graphit-Anode zurückzuführen sein.

8.6 Eigenschaftsbewertung im Vergleich zu polymerbasierten Separatoren

Es wurden selbsttragende Glasvlies/Glasflake-Komposit-Separatoren und Glasflake/LFP-Komposite mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren verglichen. Zur besseren Übersicht erfolgt eine getrennte Bewertung der ermittelten elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften. In Abbildung 8.26 ist das jeweilige elektrochemische Eigenschaftsprofil der Separatoren dargestellt, wobei eine verlustfrei arbeitende Referenz-Zelle das Eigenschafts-Dreieck ausfüllen würde.

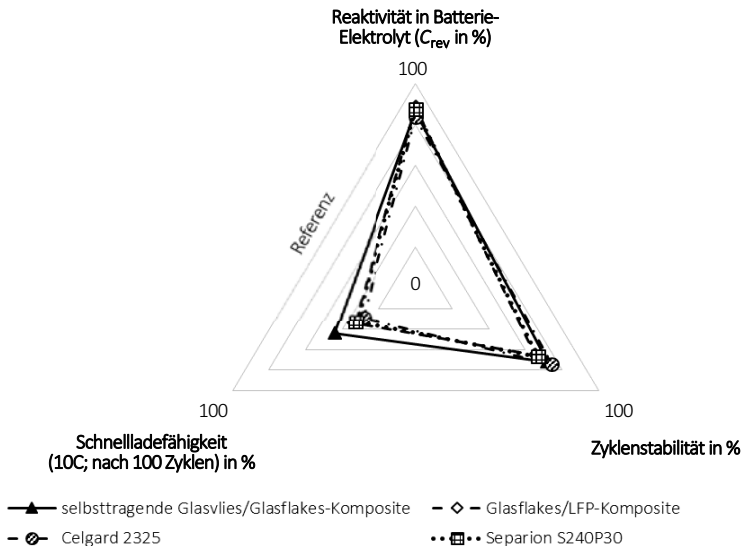


Abbildung 8.26: Einordnung spezifischer elektrochemischer Eigenschaften selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und Glasflakes/LFP-Komposite im Vergleich mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren.

Zunächst zeigen alle verglichenen Separatoren auf den ersten Blick ein ähnliches Profil. Jedoch muss beachtet werden, dass in elektrochemischer Hinsicht kleine Unterschiede im Laufe eines Batterielebens große Auswirkungen haben können.

Die anfänglich geringere irreversible Kapazität der Zellen mit polymerbasierten Separatoren wird bereits binnen der ersten 50 Zyklen durch eine höhere coulombsche Effizienz der Zellen mit gläsernen Separatoren egalisiert. Dieser Trend setzt sich weiter fort. Ebenso trägt die Betrachtung des Schnellladeverhaltens, da sich dieses im Falle von Zellen mit gläsernen Separatoren aufgrund deren Wechselwirkung mit dem Batterie-Elektrolyten dynamisch verhält. Zum Zeitpunkt der Betrachtung, nach 100 vorher aufgegebenen Be- und Entladungen, zeigt eine Graphit|LFP-Zelle mit selbsttragenden Glas-Separator bereits ein um 7 % besseres Schnellladeverhalten als die Vergleichszellen, wobei sich diese Diskrepanz mit zunehmenden Zell-Alter weiter vergrößert, da vor allem Zellen mit polymerbasierten Separatoren ein nahezu konstantes, teilweise leicht abnehmendes Schnellladeverhalten zeigen. Negativ zeigt sich die Entwicklung der Glasflakes/LFP-Komposite, die für die Schnellladung vergleichsweise ungeeignet sind. Trotz alledem ermöglichen diese die beste Be- und Entladeeffizienz bei moderaten Be- und Entladestromdichten bis maximal 1C, zumindest im Betrachtungszeitraum von 100 Vollzyklen.

In Abbildung 8.27 sind die ermittelten physikalischen Eigenschaften der Vergleichsseparatorn zusammengefasst, wobei der jeweils beste gemessene Wert je Kriterium, bis auf die Porosität, das Maximum darstellt. Somit würde das ideale Eigenschaftsprofil eines Separators das Heptagon ausfüllen.

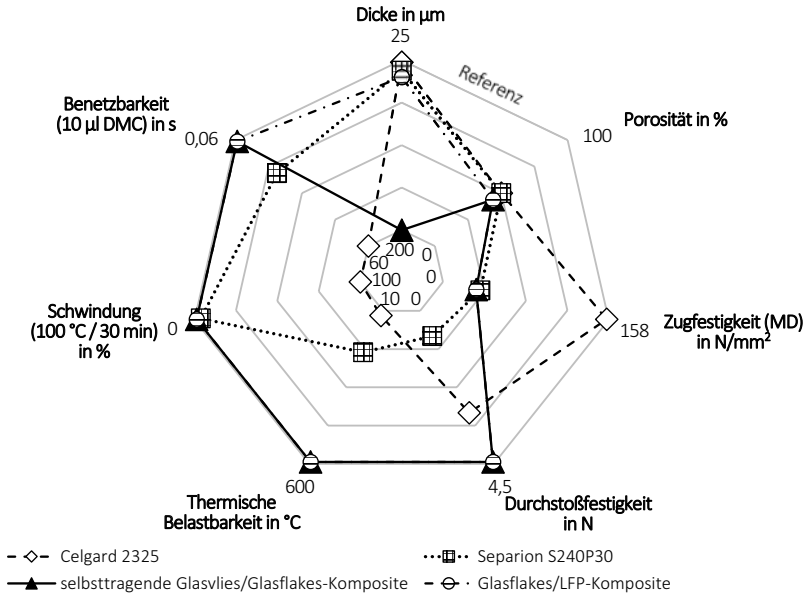


Abbildung 8.27: Einordnung spezifischer physikalischer Eigenschaften selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und Glasflakes/LFP-Komposite im Vergleich mit kommerziellen polymerbasierten Separatoren.

Das Profil der gläsernen Separatoren zeigt hierbei schon einen Schritt in die richtige Richtung – hin zu einem multifunktionellen Separator. Der größte Vorteil ist sicherlich bei der thermischen Beständigkeit festzustellen. Die Glas-Separatoren sind thermisch stabil bis weit über 500 °C, zeigen keine Schwindung und bleiben auch nach einer hohen Temperaturlast mechanisch weitestgehend integer. Polymer-Separatoren sind bei diesen Temperaturen hingegen entweder bereits vollständig geschmolzen, zeigen eine deutliche Schwindung oder mechanische Instabilität.

Die Benetzbarkeit der Glas-Separatoren mit Batterie-Elektrolyten ist hervorragend und ermöglicht eine schnelle Zell-Assemblierung. Ein ähnlich zügiges Benetzungsverhalten zeigen mit Keramik beschichtete Polymer-Separatoren, wobei das Elektrolytaufnahme- bzw. -rückhaltevermögen deutlich geringer ist. Die Glas-Separatoren zeigen bei der Zugfestigkeit im Vergleich zu polymeren Separatoren ein deutlich schlechteres Dehnungsverhalten, was der Sprödigkeit des Glases geschuldet ist. Trotzdem wird die von der Batterie-Industrie geforderte Mindestzugfestigkeit von $6,8 \text{ N/mm}^2$ bei einer Dehnung von weniger als 2 % in Maschinenlaufrichtung (vgl. Tabelle 3.1) deutlich überschritten (0,6 % Dehnung), was eine Rolle-zu-Rolle-Fertigung der Glas-Separatoren ermöglichen sollte. Beim Durchstoßverhalten können ebenfalls gute Ergebnisse im Vergleich zu kommerziellen Polymer-Separatoren erzielt werden, welche jedoch der vergleichsweise hohen Dicke geschuldet sind. Die Relevanz des in dieser Form ermittelten Durchstoßverhaltens muss jedoch für den Einsatz in kommerziellen Zellen in Frage gestellt werden. Im Zellverbund wird ein Separator beispielsweise niemals frei durchdrungen so wie es im standardisierten Test aus Kapitel 8.3 der Fall ist, da es immer einen stützenden Untergrund wie die Batterie-Elektroden auf der Ober- bzw. Unterseite des Separators gibt. Somit könnte etwa der KPS im Zell-Einsatz einem durchdringenden Medium aufgrund der Keramik-Partikel einen größeren Widerstand bieten als eine unbeschichtete und poröse Polymerfolie – anders als die ermittelten Daten es vermuten lassen würden. Selbiges gilt auch für den selbsttragenden Glas-Separator.

Größtes Manko der selbsttragenden Glas-Separatoren ist deren Dicke, welche die der kommerziellen Separatoren um den Faktor 8 bis 10 übersteigt. Grundsätzlich wäre die Funktion auch bei dünneren Glas-Separatoren mit Glasflakes als Basis gegeben, was durch die entwickelten Glasflakes/LFP-Komposite durchaus demonstriert wurde. Allerdings müsste dann auf eine alternative, dünnere Trägerstruktur für die Glasflakes im Falle der selbsttragenden Separatoren zurückgegriffen werden.

9. Fazit und Ausblick

Der Werkstoff Glas zeigt sich multifunktionell und eignet sich hervorragend zur Anwendung als Separator für Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen, organischen Elektrolyten und bietet im Vergleich zu kommerziell erhältlichen polymerbasierten Separatoren einige Vorteile.

Eine wichtige Stellschraube um die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Batterien direkt über den Separator zu beeinflussen, ist die Einstellung der Porosität. Während eine Schüttung un behandelter Glasflakes unter der Berücksichtigung von Makroporen eine Porosität von etwa 30 % aufweist, kann diese beim Einsatz von über den Vycor-Prozess behandelten Natrium-Borosilikat-Glasflakes mit der Generierung zusätzlicher Ionen-Leitungspfade über ein perkolierendes Poren-Netzwerk und einer internen Porosität von etwa 50 % deutlich optimiert werden. Dies spiegelt sich bei der Belastung von Batterie-Experimentalzellen mit hohen Be- und Entladeströmen wider, wobei C-Raten bis zu 10C untersucht wurden. Es zeigt sich, dass sich die ionische Leitfähigkeit des elektrolytgetränkten Glas-Separators im Vergleich von porösen zu unporösen Glasflakes mehr als verdoppelt hat und entsprechend auch die Schnellladefähigkeit von Graphit|Lithium-Eisenphosphat-Experimentalzellen um mehr als 20 % (10C) gesteigert werden kann. Die auf der Grundlage von experimentell ermittelten Porositäten und ionischen Leitfähigkeiten berechnete Tortuosität von ca. 1,1 für eine Schüttung poröser Glasflakes liegt deutlich niedriger als jene kommerzieller Polymer-Separatoren (~ 3,3 – 3,4) und ist die Grundlage einer weitestgehend ungehinderten Ionenbewegung innerhalb der Batterie-Zelle.

Bereits bei der Untersuchung poröser und unporöser Glasflakes konnte eine geringfügig bessere Zyklenstabilität letzterer beobachtet werden. Ein Vergleich verschiedener Glaszusammensetzungen, zeigte im Rahmen galvanostatischer Untersuchungen eine deutliche materialspezifische Wechselwirkung von Separatoren-Glas und Batterie-Elektrolyt bzw. dem Elektrolytsalz LiPF₆ bzw. ferner den Elektroden-Aktivmaterialien. Eine gezielte analytische Charakterisierung mittels EDX und XPS definiert gealterter Separatoren-Flakes oder Graphit-Anoden offenbart die genaue Wirkungsweise des Glases. Es kann eine Laugung des Glases im Batterie-Elektrolyten während fortschreitender zyklischer Belastung beobachtet werden. Dabei liegen aus dem Glas gelöste Ionen, vornehmlich Natrium- und Bor-Ionen, zum Großteil im Elektrolyten vor. Diese können jedoch auch chemisch-gebunden auf der Oberfläche einer Graphit-Anode (SEI) nachgewiesen werden. Elektrochemische Charakterisierungen mittels EIS- und DRT-Analysen bestätigen die positive Wirkung des Glases auf die Graphit-Anode, wonach mit fortschreitendem Zell-Alter stetig reduzierte Polarisationswiderstände sowie Zell-Innenwiderstände gemessen werden. Die Modifikation der SEI findet größtenteils während der ersten 40 Be- und Entladungen statt und stabilisiert sich bis zum 100sten Zyklus. Hierbei wird eine sukzessive Steigerung der coulombschen Effizienz ermittelt. Neben der Stabilisierung der Zyklenfestigkeit wird zudem eine deut-

liche Steigerung der Schnellladefähigkeit ermittelt. Letztere liegt für eine Experimentalzelle mit unporösen Glasflakes-Separatoren bei kaum gealterten Zellen etwa auf dem Niveau identisch präparierter Zellen mit kommerziellen Polymer-Separatoren, kann jedoch mit fortschreitender zyklischer Belastung um mehr als 25 % (bei 10C – nach vorhergehenden 500 Vollzyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) gesteigert werden.

Der Wechselwirkungsmechanismus von Glas und Elektrolytleitsalz wird vermutlich über die Laugungswirkung von HF initiiert, welche über an der Glasflake-Oberfläche adsorbierter Feuchtigkeit, und/oder der Zersetzung des eingesetzten Elektrolytleitsalzes LiPF_6 gebildet werden kann. Somit ist das Neutralisieren der HF, welche für viele in Lithium-Ionen-Batterien beschriebenen Degradationsmechanismen verantwortlich gemacht wird, ein weiterer positiver Nebeneffekt der gläsernen Separatoren. Auch das Einschleppen von durch „Weathering“ gebildeten Natriumcarbonat könnte zur geringfügigen Steigerung der elektrochemischen Zell-Eigenschaften beitragen.

Aufgrund der besseren Langzeitstabilität und einer positiven elektrochemischen Wechselwirkung mit der Zell-Chemie wurden unporöse Glasflakes als die beste Alternative zur Entwicklung praktisch anwendbarer Separatoren erachtet. Es wurden einerseits selbsttragende Glas-Komposit-Separatoren, wobei hier die Glasflakes in ein Glasfaser-Basisvlies integriert werden, und andererseits Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite über einen Rakel-Prozess mit Hilfe einer wässrigen Alginat-Binder/Glasflakes-Suspension hergestellt.

Die über die Untersuchung der einzelnen Glasflakes gewonnenen Erkenntnisse sind auf diese System-Separatoren grundsätzlich übertragbar. Es ist ebenfalls eine Stabilisierung der Be- und Entladeeffizienz und im Falle der selbsttragenden, gläsernen Separatoren eine Steigerung der Schnellladefähigkeit zu beobachten – wenn auch nicht in demselben Maße wie bei der Untersuchung einzelner Glasflakes. Mit den entwickelten selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren und Glasflakes/LFP-Kompositen zeigen Graphit|LFP-Zellen eine um etwa 5 % höhere Restkapazität nach 100 Vollzyklen als mit der Verwendung kommerziell erhältlicher Polymer-Separatoren. Die gemessene Coulomb-Effizienz ist mit etwa 99,84 % (1C) für die selbsttragende Variante in einem ähnlichen Bereich wie eine Schüttung von Glasflakes (99,94 %; 1C). Die minimale Verschlechterung ist auf negative Effekte, ausgehend von Binder und Glasvlies-Substrat, zurückzuführen. Trotz alledem erreichen die gläsernen Separatoren bessere Leistungswerte als Graphit|LFP-Zellen mit kommerziellen Polymer-Separatoren (Coulomb-Effizienz etwa 99,75 %; 1C).

Die im System Graphit|Lithium-Eisenphosphat gewonnenen Erkenntnisse sind grundsätzlich auch auf alternative Elektroden-Aktivmaterial-Paarungen wie etwa Graphit|Lithium-Cobaltoxid oder Graphit|Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid übertragbar. Der Glas-Separator in der selbsttragenden Variante ist in diesen Systemen ebenso funktionell, d.h. es lässt sich erneut eine positive Interaktion des Separatoren-Glases mit dem Elektrolyten und der Graphit-Anode feststellen. Im Vergleich zum System Graphit|LFP werden vergleichbare Be- und Entladeeffizienzen gemessen.

Die Glas-Separatoren sind bis mindestens 600 °C stabil, zeigen keine signifikante Schwindung und sind dennoch nach dem Hochtemperaturstabilitätstest bedingt mechanisch belastbar, während kommerzielle Polymer-Separatoren entweder bereits geschmolzen oder mechanisch instabil sind. Die

hergestellten Separatoren sind mechanisch so flexibel, dass eine Prozessierung der Separatoren in branchenüblichen Rolle-zu-Rolle-Verfahrenswegen möglich ist. Zudem ist die Benetzbarkeit mit organischen Elektrolyten aufgrund der polaren Glasoberfläche äußerst schnell und das Elektrolytrückhaltevermögen ist mit durchschnittlich mehr als 250 % hervorragend.

Den genannten Vorteilen der gläsernen Separatoren zu den standardisierten Polymer-Separatoren stehen aber auch Nachteile gegenüber.

Als erstes sei die Dicke der selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren von etwa 200 μm zu nennen, welche der Verwendung kommerziell erhältlicher Glasfaser-Basisvliese geschuldet ist und den von der Industrie geforderten Standard von etwa 20–25 μm deutlich überschreitet. Die ebenfalls entwickelten Glasflakes/LFP-Elektroden-Komposite können zwar aufgrund des fehlenden Glasfaser-Basisvlieses auf Mindestdicken von etwa 30 μm gefertigt werden, es zeigt sich jedoch aufgrund der direkten Anbindung der Separatorenschicht an einer Elektrode ein negatives Verhalten bei hohen Be- und Entladestromdichten. Weiterhin stellt die mechanische Stabilität der selbsttragenden Variante Potential zur Verbesserung dar, wonach die Zugfestigkeit deutlich unter derjenigen polymerer Separatoren gemessen wurde, jedoch die geforderte Industrienorm deutlich überschreitet.

Ein Separator, der eine hohe Ionenleitfähigkeit im Elektrolyten bei gleichzeitiger hoher Temperaturbeständigkeit, mechanischer Stabilität bzw. Flexibilität und einer geringen Dicke vereint, umfasst der derzeitige Stand der Technik nicht – vor allem wenn zusätzlich eine chemische Aktivität mit einer positiven Beeinflussung der Zellchemie vorhanden sein soll.

Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch interessante Möglichkeiten auf, die für zukünftige Entwicklungen von Separatoren berücksichtigt werden können. Mit dem Werkstoff Glas kann eine deutlich gesteigerte Temperaturstabilität erreicht werden. Zudem kann über die Glaszusammensetzung eine chemische Wechselwirkung von Glas und Batterie-Werkstoffen generiert werden, die eine Optimierung der elektrochemischen Zell-Eigenschaften ermöglicht. Selbsttragende Separatoren, bestehend aus dünneren Trägersubstraten wie etwa Glasfaser-Gelegen mit integrierten Glasflakes geringerer Dicken im Sub-Mikrometerbereich können zukünftig eine sinnvolle Alternative zu den bisher verwendeten polymerbasierten Separatoren darstellen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
AGM	absorbierende Glasmatte (engl.: <i>absorptive glass mat</i>)
Al	Aluminium
Ar	Argon
ASTM	Standardisierungsorganisation (engl.: <i>American Society for Testing and Materials</i>)
B	Bor
BET	Modell nach Brunauer, Emmett, Teller zur Analyse spezifischer Oberflächen
BSE	Rückstreuungselektronen (engl.: <i>backscattered electrons</i>)
bzw.	beziehungsweise
C	graphitischer Kohlenstoff
CAN	Kanada
CEI	positive Elektrode/Elektrolyt Grenzschicht (engl.: <i>cathode electrolyte interphase</i>)
chem.	chemisch
CH	Schweizerische Eidgenossenschaft
CHN	Volksrepublik China
CMC	Carboxymethylcellulose
Co	Cobalt
CPE	Konstantphasenelement (engl.: <i>constant phase element</i>)
Cu	Kupfer
D	Bundesrepublik Deutschland
DEC	Diethylcarbonat
d.h.	dass heißt
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Entladetiefe (engl.: <i>depth of discharge</i>)
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten (engl.: <i>distribution of relaxation times</i>)
EC	Ethylencarbonat
EDTA	Natriumedetat
EDX	energie dispersive Röntgenspektroskopie
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie

Abkürzung	Bedeutung
EMC	Ethylmethylcarbonat
engl.	englisch
F	Flour
Fa.	Firma
Fe	Eisen
FEC	Fluorethylencarbonat
FE-REM	Rasterelektronenmikroskopie mit Feldemissionskathode
FR	Französische Republik
Ge	Germanium
GF	Glasflake
Gl.	Gleichung
GS_V1	selbsttragende Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren
GS_V2	Glasflakes/Batterie-Elektroden-Komposite
i.F.	im Folgenden
jew.	jeweils
JPN	Japan
KPS	Keramik-Polymer-Verbundseparator
lat.	lateinisch
LCO	Lithium-Cobaltoxid
LFP	Lithium-Eisenphosphat
Li	Lithium
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LM	Lichtmikroskop(ie)
LMO	Lithium-Manganoxid
LTO	Lithium-Titanat
max.	maximal
MD	Maschinenaufrichtung (engl.: <i>maschine direction</i>)
min.	minimal
Mn	Mangan
Na	Natrium
NCM	(Lithium-)Nickel-Cobalt-Manganoxid
Ni	Nickel
NIST	Standardisierungsorganisation (engl.: <i>National Institute of Standards and Technology</i>)
NL	Niederlande
nom.	nominell
OCV	Leerlaufspannung (engl.: <i>open circuit voltage</i>)
P	Phosphor
PAN	Polyacrylnitril

Abkürzung	Bedeutung
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
pH	Maß für sauren oder basischen Lösungscharakter (lat.: <i>potentia Hydrogenii</i>)
PI	Polyimid
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTS	Polymer-Trilayer Separator
REM	Rasterelektronenmikroskop (engl.: <i>scanning electron microscope</i>)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: <i>revolutions per minute</i>)
RC	Parallelschaltung aus Konstantphasenelement und ohmschen Widerstand
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
Sb	Antimon
SE	Sekundärelektronen
SEI	negative Elektrode/Elektrolyt Grenzschicht (engl.: <i>solid electrolyte interphase</i>)
Si	Silizium
SM	Stereomikroskop(ie)
Sn	Zinn
SOC	Ladezustand (engl.: <i>state of charge</i>)
sog.	so genannt
spez.	spezifisch
Stabw.	Standardabweichung
TD	Transversalrichtung (engl.: <i>transvers direction</i>)
UK	Vereinigtes Königreich Großbritannien und Nordirland
USA	Vereinigte Staaten von Amerika
VC	Vinylencarbonat
vgl.	vergleiche
VLRA	ventilgeregelte Blei-Säure-Batterie (engl.: <i>valve regulated lead acid battery</i>)
vs.	lat.: <i>versus</i> (deutsch: im Gegensatz zu)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZARC	Parallelschaltung aus Konstantphasenelement und ohmschen Widerstand
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink
Zr	Zirkonium

Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Einheit (SI) (gebräuchlich)
\emptyset	Durchmesser	m
a_0	Kantenlänge vor Schwindung	m
a_1	Kantenlänge nach Schwindung	m
A	Fläche	m ²
A_0	Fläche vor Schwindung	m ²
A_1	Fläche nach Schwindung	m ²
b_0	Kantenbreite vor Schwindung	m
b_1	Kantenbreite nach Schwindung	m
$c_{\text{spez,A}}$	spezifische Kapazität der Anode	As/kg mAh/g
$c_{\text{spez, El}}$	spezifische Kapazität einer Elektrode	As/kg mAh/g
$c_{\text{spez,K}}$	spezifische Kapazität der Kathode	As/kg mAh/g
C_{ch}	beladene Kapazität	As mAh
C_{Coin}	Kapazität eines Elektrodes-Coins	As mAh
C_{dis}	entladene Kapazität	As mAh
c_{ges}	spezifische Gesamtkapazität	As mAh
d_{10}	10 % Untermaßpartikel	m
d_{50}	mittlerer Partikeldurchmesser	m
d_{90}	90 % Untermaßpartikel	m
f	Frequenz	1/s Hz
F	Faraday-Konstante	C/mol
g_k	relativer Widerstandsbeitrag	Ω/cm^2
h_k	absoluter Widerstandsbeitrag	Ω/cm^2
I	Strom	A
I_0	Strom-Amplitude	A
l	Höhe	m
l_{eff}	effektive Weglänge	m
l_{Schicht}	Dicke einer Schicht	m
m_0	Masse des Separators	kg
m_1	Masse des elektrolytgetränkten Separators	kg

Abkürzung	Bedeutung	Einheit (SI) (gebräuchlich)
m_{AM}	Masse des Aktivmaterials	kg
M_{AM}	molare Masse des Aktivmaterials	kg/mol g/mol
n	Stoffmenge	mol
N_M	MacMullin-Zahl	-
R_0	ohmscher Widerstand	Ω
R_i	Zell-Innenwiderstand	Ω
R_{Pol}	Polarisationswiderstand	Ω
S_{rel}	relative Schwindung	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K $^{\circ}\text{C}$
T_g	Glasübergangstemperatur	K $^{\circ}\text{C}$
T_{max}	Maximaltemperatur	K $^{\circ}\text{C}$
U	Spannung	V
U_0	Spannungs-Amplitude	V
U_{rel}	relatives Elektrolytrückhaltevermögen	-
V_{Sep}	Volumen	m^3
x	Anteil eines Elementes im Molekül	-
y	Anteil eines Elementes im Molekül	-
z	Ladungszahl	-
Z	Impedanz, Wechselstromwiderstand	Ω
Z'	Realteil der Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz	Ω
ε	Porosität	-
η_{CE}	Coulomb-Effizienz	-
κ_{AM}	Aktivmaterialanteil	-
λ	Tikhonov-Regularisationsparameter	-
π	Kreiszahl	-
ρ	spezifischer Widerstand	$\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ Ωm
ρ_D	Dichte	kg/m^3
ρ_{Sep}	spezifischer Widerstand elektrolytgetränkter Separator	$\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ Ωm
ρ_{El}	spezifischer Widerstand des Elektrolyten	$\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ Ωm
σ_{ion}	Ionenleitfähigkeit	S/m mS/cm
$\sigma_{ion, El}$	Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten	S/m mS/cm
$\sigma_{ion, Sep}$	Ionenleitfähigkeit (elektrolytgetränkter Separator)	S/m mS/cm
τ	Zeitkonstante	s
τ_T	Tortuosität	-
φ	Phasenverschiebung	$^{\circ}$
ω	Kreisfrequenz	1/s Hz

A. Geräteliste

Gerät	Hersteller	Bezeichnung / Spezifikationen
Analysensiebe	Retsch, D	Maschenweiten 32 μm , 63 μm , 125 μm , 250 μm
Batterietester	BaSyTec, D	CTS LAB / $\pm 6\text{ V}$, $\pm 3\text{ A}$
EDX-Detektor	Oxford Instruments, UK	Inca, Link Pentafet
Feinwaage	Kern, D	870 / Genauigkeit $\pm 1\text{ mg}$
Gasadsorption	Micromeritics, USA	ASAP 2010
Handschuhbox	Jacomex, FR	P(Box)
Hochtemperaturöfen	Nabertherm, D	HT / $T_{\text{max}} 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ HT 08/17 / $T_{\text{max}} 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ HT 08/18 / $T_{\text{max}} 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$
Kohleverdampfer	Oerlikon Balzers, CHN	SCD 004
Kontaktwinkelmessgerät	DataPhysics Instruments GmbH, D	OCAH 230
Magnetrührer	IKA, D	Combimag RET
Lichtmikroskop	Olympus Optical Co. Ltd., JPN	BX 60 MF 5
Potentiostat	Gamry, USA	Reference 3000 / $\pm 3\text{ A}$
Präzisions-Disc-Cutter	EL-CELL GmbH, D	El-Cut / $\varnothing 12\text{ mm}$
Quecksilber-Intrusions-Porosimeter	Micromeritics, US	Autopore III, Modell 9410
Rasterelektronenmikroskop	Jeol, D Carl Zeiss Microscopy GmbH, D	JSM-840A / LaB ₆ -Kathode, EDX-Detektor Leo Gemini 1530 / Feldemissionskathode

Gerät	Hersteller	Bezeichnung / Spezifikationen
Rohröfen	Carbolite, UK	HST 12/400 / T_{\max} 1200 °C
Simultane Thermoanalyse	Netzsch, D	STA-449C Jupiter
Tauelemischer	Willy A. Bachofen, CH	T2F Turbula
Temperöfen	Nabertherm, D	N41/H / T_{\max} 1280 °C
Trockenschrank	WTC Binder, D	ED 53
Universal-Applikator	Zehntner, D	ZUA 2000
Walzenstuhl	Netzsch, D	272.50, Modell 60
Zell-Aufbauten für Batterie-Tests	Universitätswerkstatt	Eigenkonstruktion
Zentrifugalmischer	Thinky, USA	ARE-250
Zugprüfmaschine	Instron Engineering Corp., USA	5569

B. EDV-Liste

Methode	Bezeichnung Software	Entwickler
Datenverarbeitung/Peak-Analyse und Peak-Fit	Origin 2018b	OriginLab, USA
DRT-Software	ec-idea V1.0	Elektrische Energiesysteme, Universität Bayreuth
Elektrochemische Impedanzspektroskopie	Echem Analyst V7.04	Gamry, USA
Ermittlung spezifischer Glaseigenschaften	SciGlass V7.0	Alex Sukharevsky, USA
Optische Größenbestimmung	JMicroVision V1.27	Nicolas Roduit, CH
Röntgendiffraktometrie	X'Pert Highscore Plus V4.1	PANalytical B.V., NL
Steuerung BaSyTec Batterietester / Datenauswertung	BaSyTest V6	BaSyTec, D
Steuerung REM mit EDX, Datenauswertung	INCA 4.06 EDS	Oxford Instruments Microanalysis Ltd., UK
Steuerung Zugprüfmaschine	Merlin Series IX	Instron Engineering Corp., USA
Thermogravimetrie	Netzsch Proteus V6.1.0	Netzsch GmbH, D
Visualisierung Moleküle	Chemsketch V2018.1.1	ACD Labs, CAN

C. Ergänzende Angaben und Untersuchungen

Anhang zu Kapitel 2

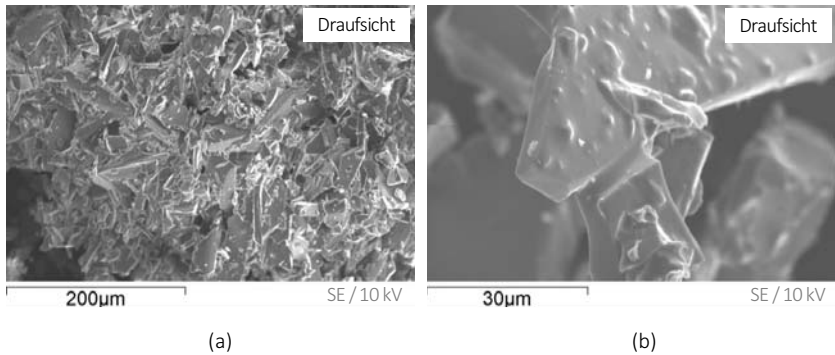


Abbildung C-2.1: Elektronenmikroskop-Aufnahmen versinterter Natrium-Borosilikat-Glasflakes mit einer mittleren Kantenlänge von kleiner 32 μm nach einer Temperaturbehandlung mit 600 °C 72 h lang. **a:** Übersichtsdarstellung, **b:** Detailsicht.

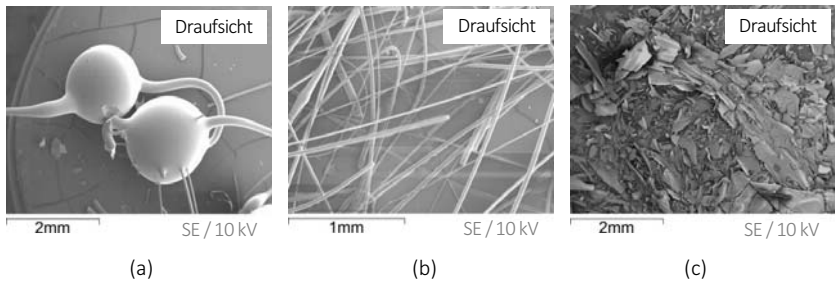


Abbildung C-2.2: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Lithium-Silikat-Glashalbzeugen – erzeugt durch einen Rotationszerstäubungsprozess mit variierenden Prozessparametern. **a:** Lithium-Silikat-Glas-kugeln, **b:** Lithium-Silikat-Glasfäden, **c:** Lithium-Silikat-Glasflakes.

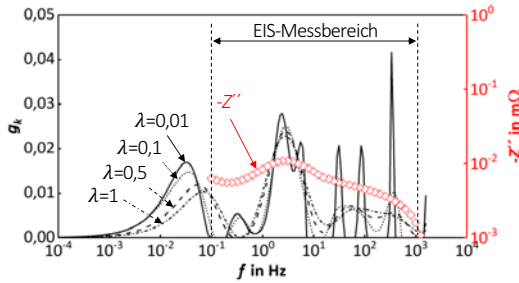


Abbildung C-2.3: Imaginäre Impedanzen und korrespondierende DRT am Beispiel einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie (Typenbezeichnung CGR18650CG; Panasonic, JPN) bei einem SOC von annähernd 100 % mit variierender Tikhonov-Regularisierung.

Anhang zu Kapitel 5



Abbildung C-5.1: Peripherie zur Herstellung von Glasflakes in großem Maßstab, **a:** Glasschmelzanlage (Mini-Melter), **b:** Rotationszerstäuber.

Tabelle C-5.1: Parametrisierung von Glasschmelzanlage (Mini-Melter) und Rotationszerstäuber.

Parameter	Wert	Einheit
Abstand Zerstäuber/Glasschmelzanlage	400	mm
Betriebstemperatur Glaswanne	1350	°C
Blendendurchmesser	10	mm
Durchsatz Glas	250 – 300	kg/d
Rotationsgeschwindigkeit Zerstäuber	10000	rpm
Temperatur Drain	890 – 898	°C
Temperatur Zerstäuber	850	°C

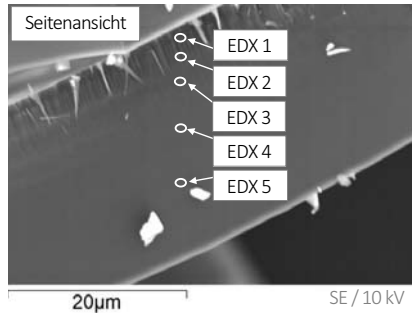


Abbildung C-5.2: Elektronenmikroskop-Aufnahme eines bei 600 °C 72 h lang getemperten Natrium-Boro-silikat-Glasflake mit Kennzeichnung der EDX-Messpunkte.

Tabelle C-5.2: EDX-Analyse von phasenseparierten Glasflakes (GF 1_B) zur Feststellung des Bor/Silizium-Verhältnisses.

Messpunkt (Abbildung C-5.2)	Verhältnis B:Si (at.-%)
EDX 1	0,38
EDX 2	0,50
EDX 3	0,60
EDX 4	0,63
EDX 5	0,68

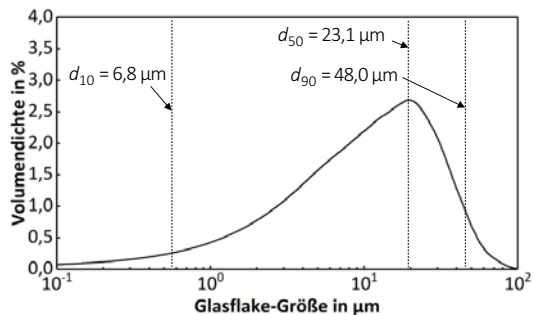


Abbildung C-5.3: Partikelgrößenverteilung von Glasflakes aus einer Mahlung mittels einer Strahlmühle mit Windsichtung³.

³ Berechnung der Partikelgrößenverteilung durch Dr.-Ing. Kanat Ischenbek, Keylab Glastechnologie, Universität Bayreuth

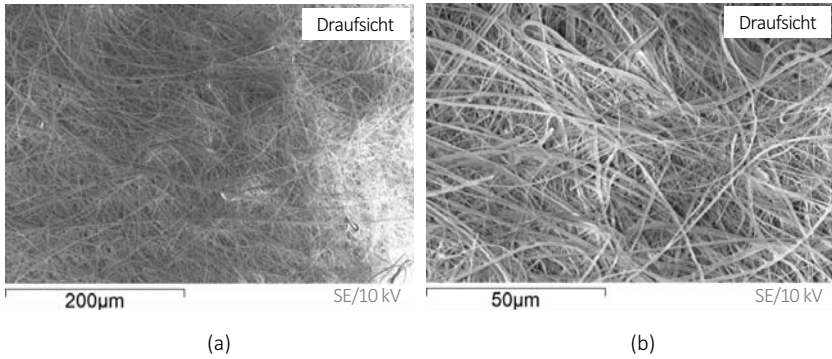


Abbildung C-5.4: Elektronenmikroskop-Aufnahmen eines kommerziellen Whatman® GF/C-Glasfaservlies-Separators, **a:** Übersicht, **b:** Detailansicht.

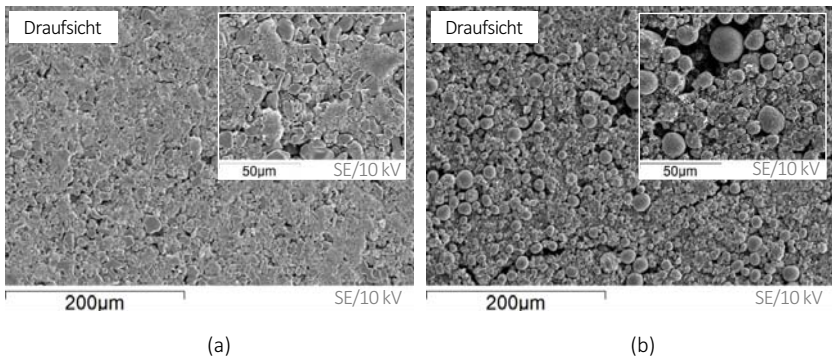


Abbildung C-5.5: Elektronenmikroskop-Aufnahmen kommerzieller Elektroden-Aktivmaterialien (Custom Cells Itzehoe GmbH, D), **a:** Lithium-Cobaltoxid (Inset: Detailansicht), **b:** Lithium-Nickel-Cobalt-Manganoxid-111 (Inset: Detailansicht).

Tabelle C-5.3: Ausgewählte Parameter aus Herstellerdatenblättern kommerzieller Elektroden-Aktivmaterialien Lithium-Cobaltoxid und Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid-111 (Custom Cells Itzehoe GmbH, D).

Parameter / Einheit	Lithium-Cobaltoxid (LCO)	Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid (NCM-111)
Aktivmaterialanteil in %	90	86
Spezifische Kapazität in mAh/g	155	145
Spezifische Kapazität in mAh/cm ²	2,0 (± 5 %)	2,0 (± 5 %)
Stromkollektor / Dicke in µm	Aluminium / 20	Aluminium / 20
Nom. Potential vs. Li/Li ⁺ in V	3,8	3,7
Max. Ladepotential vs. Li/Li ⁺ in V	4,3	4,3
Min. Entladepotential vs. Li/Li ⁺ in V	3,0	3,0

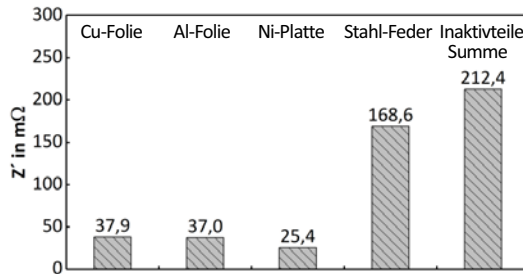


Abbildung C-5.6: Ohmscher Widerstandsbeitrag von Inaktivmaterialien zum Zell-Innenwiderstand in Swagelok®-basierten Experimentalzellen.

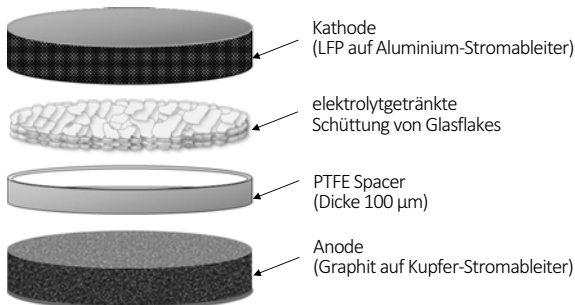


Abbildung C-5.7: Schematische Darstellung der Zell-Struktur bei der Untersuchung von losen Glasflake-Schüttungen als Batterie-Separatoren.

Modellierung von EIS-Daten - Modell 1

Dieses Modell stellt die Grundversion dar. Es entspricht einem modifizierten Randles-Circuit [5,267] und kommt im Speziellen immer dann zum Einsatz, wenn entweder Zellen ohne oder noch gänzlich unzyklierten Elektroden-Aktivmaterialien im Zell-Verbund modelliert werden und diese Systeme überwiegend diffusionsbestimmt sind (s. Kapitel 2.3.3).

Dabei besteht die gedachte und zu simulierende Zelle aus Stromkollektoren (1, 6), Anoden- (2) und Kathoden-Aktivmaterialien (5), Separator (3) und Elektrolyt (4). Letztere beiden Komponenten sind zur Anwendung dieses Modelles mindestens vorhanden (vgl. Abbildung C-5.8).

Dieses Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit zur besseren Einordnung des Folgenden verwendet:

- Untersuchung des Einflusses der Glasflake-Morphologie auf die Leitfähigkeit von elektrolyt-getränkten Glasflake-Schüttungen mit Bestimmung des Zell-Innenwiderstandes (s. Kapitel 6.3)
- Ermittlung des Ausgangszustandes (Zell-Innenwiderstandsbestimmung) unzyklierter Batterie-Voll- bzw. -Halbzellen (vgl. Kapitel 6.2, Kapitel 7.1, Kapitel 8.4, Kapitel 8.5)

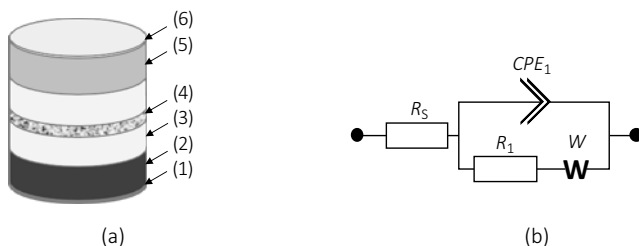


Abbildung C-5.8: Modell einer Lithium-Ionen-Batterie-Vollzelle im unzyklierten Zustand, **a:** schematische Darstellung mit Zuordnung der Zell-Bauteile, **b:** elektrisches Ersatzschaltbild (modifizierter Randles-Circuit).

Modellierung von EIS-Daten - Modell 2

Dieses Modell wurde ausschließlich bei den in dieser Arbeit durchgeführten Tests an Batterie-Vollzellen verwendet. Der Unterschied zu Modell 1 sind die Einflüsse lithierter oder delithierter Aktivmaterialien sowie durch zyklische Belastung gebildete Passivschichten (7). Das Ersatzschaltbild für den in Modell 1 verwendeten Randles-Circuit wurde demnach um mindestens zwei ZARC-Elemente erweitert, die die Phasenübergänge von Elektrode/Elektrolyt der Elektroden-Aktivmaterialien kennzeichnen.

Dieses Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit zur besseren Einordnung des Folgenden verwendet:

- Untersuchung der Zyklenstabilität bzw. Schnellladefähigkeit von Batterie-Vollzellen mit Glasflakes-Schüttungen mit Bestimmung von Zell-Innenwiderstand und Untersuchung eventuell auftretender Phasenübergänge (s. Kapitel 6.2, Kapitel 7.1)
- Charakterisierung von Batterie-Vollzellen mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren bzw. Glasflakes/LFP-Komposite mit Bestimmung von Zell-Innenwiderstand und Verifikation der Anzahl physikalischer Prozesse (s. Kapitel 8.4, Kapitel 8.5).

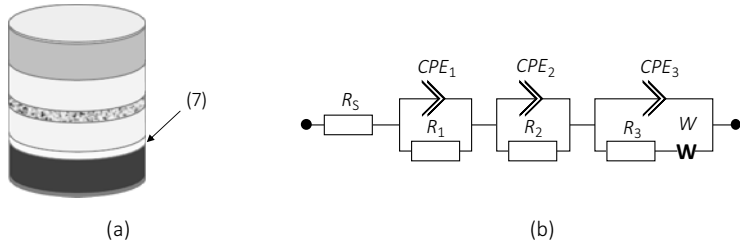


Abbildung C-5.9: Modell einer Lithium-Ionen-Batterie-Vollzelle im zyklerten/gealterten Zustand, **a:** schematische Darstellung mit Zuordnung der Zell-Bauteile, **b:** elektrisches Ersatzschaltbild (erweiterter und modifizierter Randles-Circuit).

Anhang zu Kapitel 7

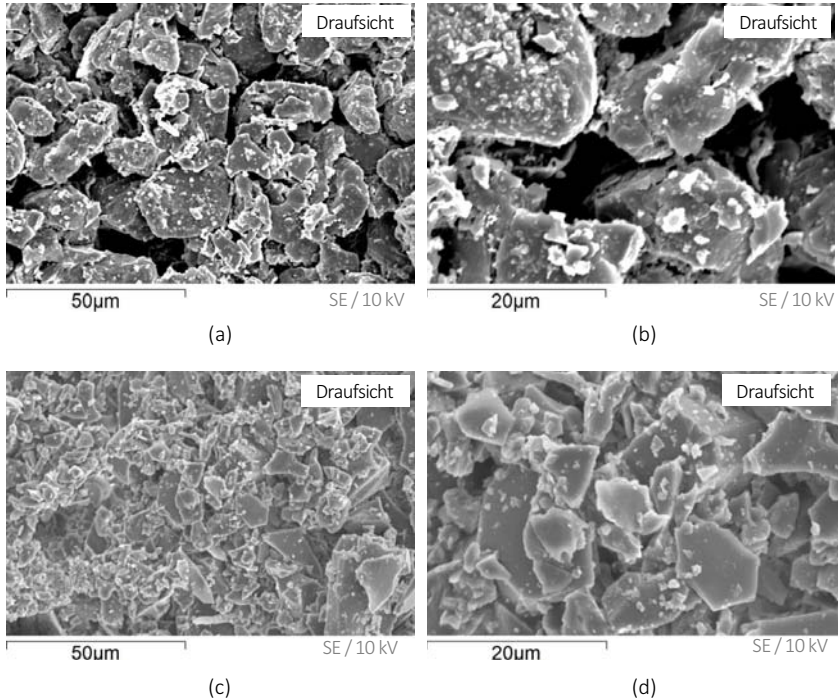


Abbildung C-7.1: Elektronenmikroskop-Aufnahmen der *Post-mortem*-Analyse von Batterie-Komponenten einer experimentellen Graphit|LFP-Zelle mit Lithium-Borosilikat-Glasflakes als Separatoren nach einer Zyklierung über 500 Zyklen mit 1C und präpariert nach *Post-mortem*-Präparationsroute 1, **a:** Graphit-Anode (Übersicht), **b:** Graphit-Anode (Detailansicht), **c:** Separatoren-Glasflakes (Übersicht), **d:** Separatoren-Glasflakes (Detailansicht).

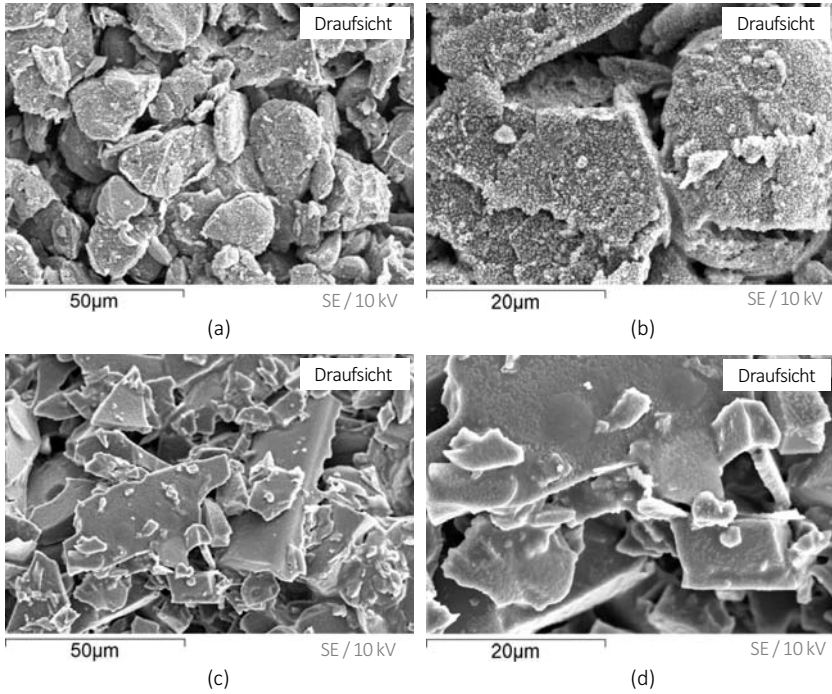


Abbildung C-7.2: Elektronenmikroskop-Aufnahmen der *Post-mortem*-Analyse von Batterie-Komponenten einer Graphit|LFP-Zelle mit Lithium-Silikat-Glasflakes als Separatoren nach einer Zyklierung über 500 Zyklen mit 1C und präpariert nach *Post-mortem*-Präparationsroute 1, **a:** Graphit-Anode (Übersicht), **b:** Graphit-Anode (Detailansicht), **c:** Separatoren-Glasflakes (Übersicht), **d:** Separatoren-Glasflakes (Detailansicht).

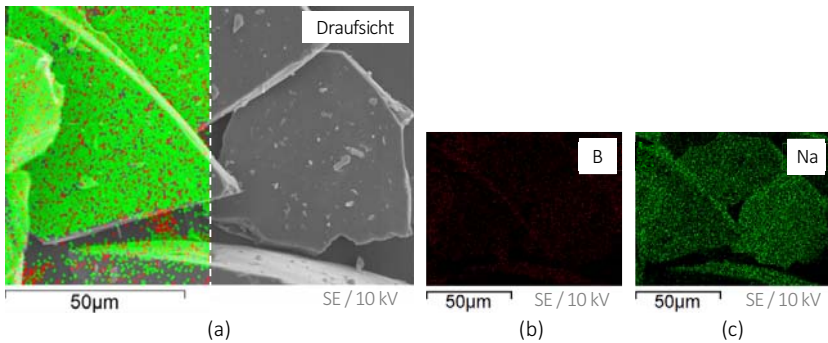
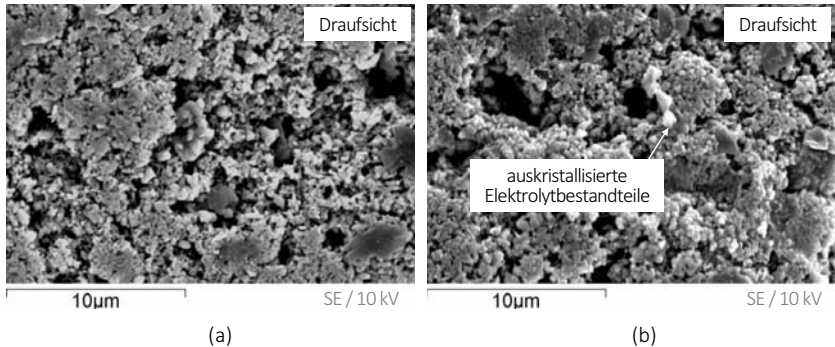


Abbildung C-7.3: Elektronenmikroskop-Aufnahmen mit Elementverteilungen eines unbehandelten Natrium-borosilikat-Glasflakes, **a:** Übersicht mit kombinierter Farbdarstellung (links), **b:** Elementverteilung von Bor, **c:** Elementverteilung von Natrium.

Tabelle C-7. 1: Peak-Maxima aus Lorentz/Gausscher-Peakanalyse von XPS Spektren der Analyse einer gealterten und DMC-gewaschenen Graphit-Anode.

Bindungsenergie in eV	Element (Spektral-Linie)	Verbindung / Bindungstyp
133,6 134,8	P (2p / 2p _{3/2})	Li ₃ PO ₄ , FePO ₄ [248,250] (Li ₄ P ₂ O ₇) [248]
191,3	B (1s)	Na ₂ B ₄ O ₇ , (Li ₂ O) _x (B ₂ O ₃) _y [248,253,256]
284,8	C (1s)	C-C [141,249,250,254]
287,6		C-O-C [249,250,254]
288,6		O-C=O [249,250,254]
531,3 532,8	O (1s)	C-O [141,248,250,251,255]
		C=O [141,248,250,251,254,255]
684,7	F (1s)	NaF, LiF [248]
1070,9 1072,2	Na (1s)	Na, NaF, NaBF ₄ [254,257]
		NaF, NaBF ₄ , Na ₂ CO ₃ [248]

**Abbildung C-7.4:** Elektronenmikroskop-Aufnahmen der *Post-mortem*-Analyse von LFP-Kathoden aus einer Graphit|LFP-Zelle mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator nach einer Zyklierung mit 500 Zyklen mit 1C, **a:** präpariert nach *Post-mortem*-Präparationsroute 1, **b:** präpariert nach *Post-mortem*-Präparationsroute 2.

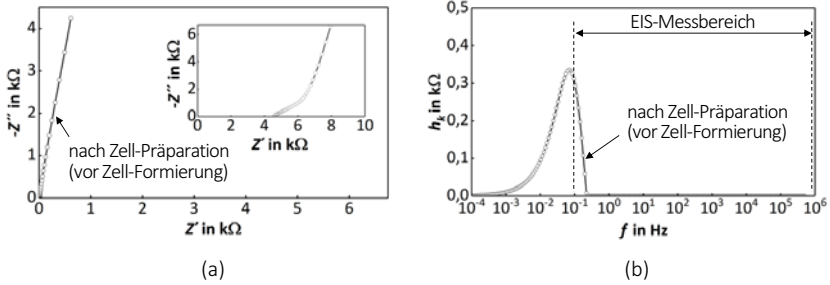


Abbildung C-7.5: Elektrochemische Analyse einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit Natrium-Borosilikat-Glasflakes (GF_1_A) als Separator (Schütthöhe 100 μm) vor der Zell-Formierung, **a:** EIS-Analyse, **b:** DRT ($\lambda = 2$).

Anhang zu Kapitel 8

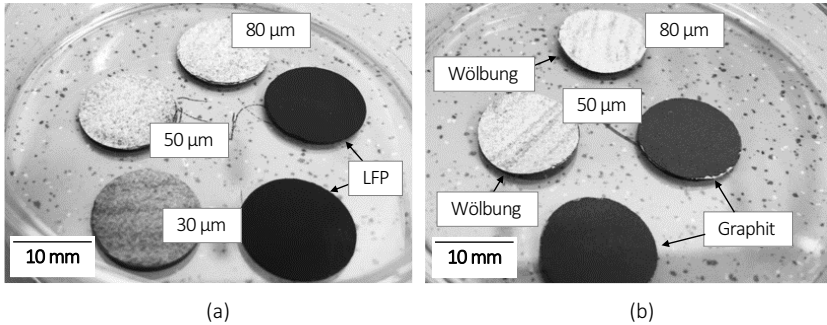


Abbildung C-8.1: Fotos von mit Glasflakes bzw. Glasflakes/Glasurzfaseren beschichteten Batterie-Elektroden, **a:** beschichtete und unbeschichtete LFP-Elektroden, **b:** beschichtete und unbeschichtete Graphit-Elektroden.

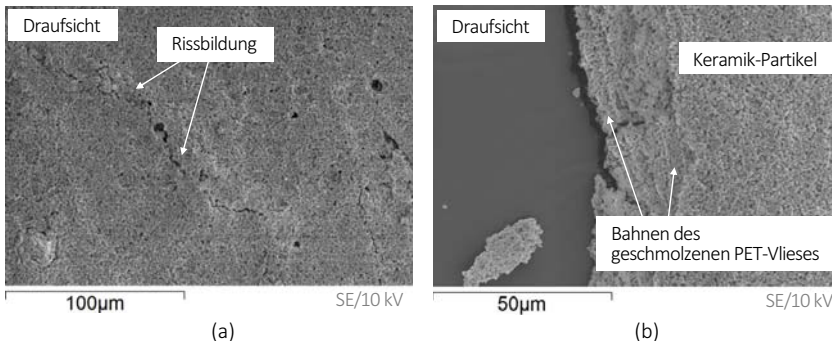


Abbildung C-8.2: Elektronenmikroskop-Aufnahmen eines kommerziellen Keramik-Polymer-Separators (Separion® S240P30) nach Temperung bei 600 °C, **a:** Übersicht, **b:** Detailsicht.

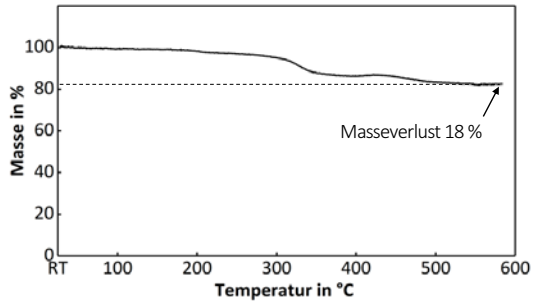


Abbildung C-8.3: Thermogravimetrische Analyse eines Glasfaser-Basisvlieses Typ FF25/2 (Johns Manville) von Raumtemperatur (RT) bis 585 °C

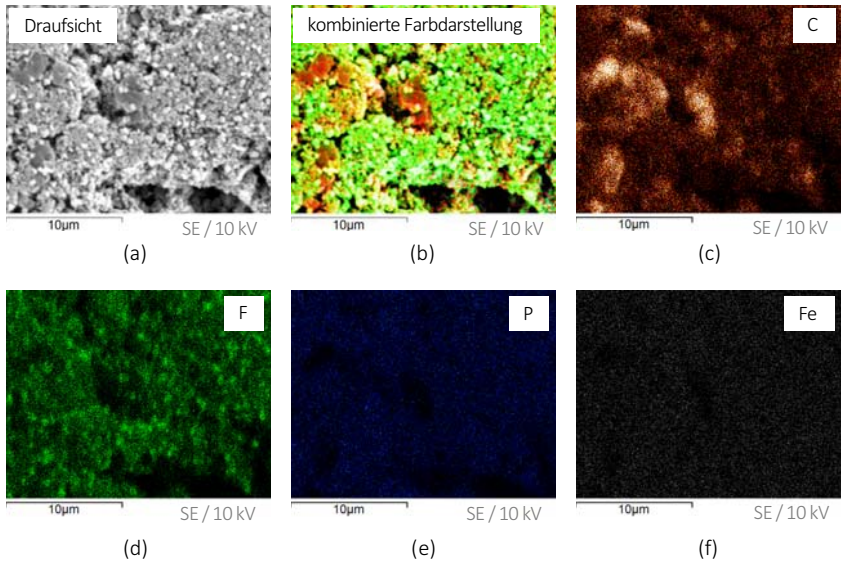


Abbildung C-8.4: Elektronenmikroskop-Aufnahmen und EDX-Mapping der Analyse einer auf 600 °C erhitzten LFP-Elektrode, **a**: Elektronenmikroskop-Aufnahme, **b**: kombinierte Darstellung der Phasenzusammensetzung, **c**: Kohlenstoff-Mapping (C), **d**: Fluor-Mapping (F), **e**: Phosphor-Mapping (P), **f**: Eisen-Mapping (Fe).

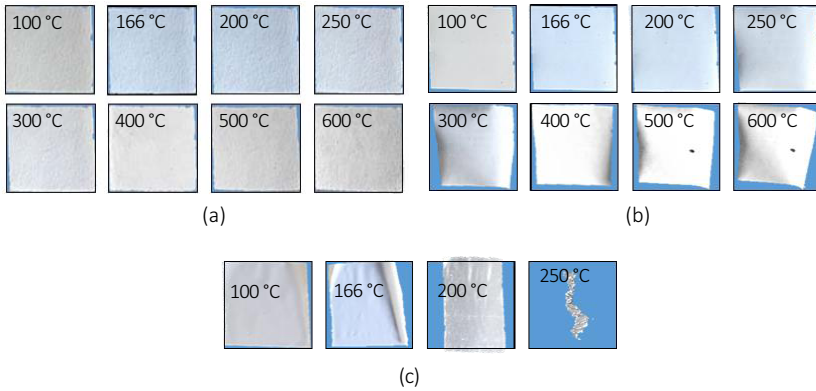


Abbildung C-8.5: Schwindung im Temperaturbereich von 100 °C bis 600 °C verschiedener Separatoren, **a:** selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator, **b:** kommerzieller Keramik-Polymer-Separator (Separion® S240P30), **c:** kommerzieller Polymer-Trilayer-Separator (Celgard® 2325).



Abbildung C-8.6: Mechanische Integrität von Separatoren nach einer Temperaturbehandlung mit 600 °C für 30 min und nachträglicher, flächiger Belastung mit einem Gewicht (1 kg), **a:** kommerzieller Keramik-Polymer-Separator (Separion® S240P30), **b:** selbsttragender Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator.

Altersabhängige Polarisationsverluste von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit Glasflakes/LFP-Kompositen

Analog zur Untersuchung von Graphit|LFP-Experimentalzellen mit GS_V1-Separatoren wurden auch die GS_V2-Separatoren anhand EIS-Daten und den errechneten DRT charakterisiert. Es wurde auf eine reduzierte Charakterisierungsroutine zurückgegriffen, da vor allem bei fortschreitendem Zellalter aufgrund von schneller Selbstentladung der Experimentalzellen keine repräsentativen EIS-Daten aufgenommen werden konnten. Das Messprotokoll umfasste die Zell-Formierung mit anschließenden 100 Be- und Entladungen (1C, DoD annähernd 100 %) und einem abschließenden Schnellladetest. Zwischen allen drei Messabschnitten wurde eine EIS-Messung im entladenen Zustand (SOC annähernd 0 %) und letztere zwei auch bei beladenem Zustand (SOC annähernd 100 %) durchgeführt.

In Abbildung C-8.7 sind die EIS-Verläufe und DRT der GS_V2-Separatoren dargestellt, wobei in Abbildung C-8.7a bzw. Abbildung C-8.7c jeweils die Daten bei entladener und in Abbildung C-8.7b bzw. Abbildung C-8.7d jene der beladenen Experimentalzelle abgebildet sind. Es handelt sich um eine repräsentative Messreihe.

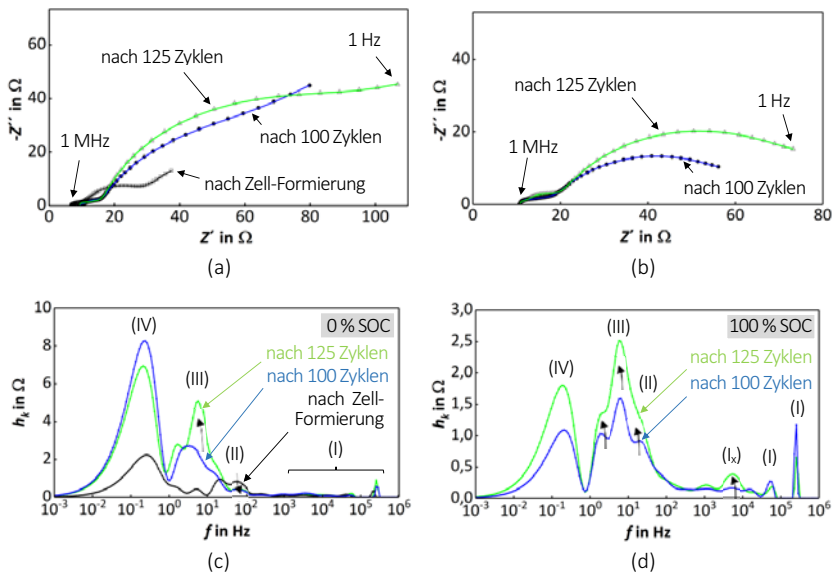


Abbildung C-8.7: Elektrochemische Analyse einer Graphit|LFP-Experimentalzelle mit Glasflakes/LFP-Elektroden-Kompositen in verschiedenen Alterszuständen (nach Zell-Formierung, nach 100 und 125 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) in verschiedenen Ladezuständen, **a:** EIS der entladenen Zustände (0% SOC), **b:** EIS der beladenen Zustände (100% SOC), **c:** DRT ($\lambda = 0,05$) der entladenen Zustände (0% SOC), **d:** DRT ($\lambda = 0,05$) der beladenen Zustände (100% SOC).

Nach der Zell-Formierung zeigen sich in der DRT der entladenen Zell-Zustände vier Peaks. Der Gesamtpolarisationswiderstand ist zu diesem Zeitpunkt mit $86,1 \Omega$, anders als bei Graphit|LFP-Experimentalzellen mit selbsttragenden Glas-Separatoren ($286,8 \Omega$), zunächst geringer. Jedoch unterscheidet sich auch die altersbedingte Entwicklung der Impedanz, wonach mit zunehmenden Zell-Alter eine Zunahme der Polarisationswiderstände über fast den kompletten Frequenzbereich zu beobachten ist. Augenscheinlich dominieren bei gealterten Zellen mit Glasflakes/LFP-Elektroden-Kompositen die Impedanzen der LFP-Kathode die EIS-Spektren bzw. DRT. In Letzterer, bei 0 % SOC, zeigt sich eine Zunahme der Polarisationsverluste im mittleren einstelligen Hz-Bereich (III), als auch im Sub-Hz-Bereich (IV), die der LFP-Kathode zugeordnet werden, wobei letzterer Peak eine geringe Aussagekraft hat, da die Peakposition ausserhalb des EIS-Messbereiches liegt und dieser nur über den zur DRT-Berechnung erweiterten Frequenzbereich berechnet werden konnte. Der Phasendurchtrittswiderstand der Graphit-Anode (bei etwa 1 Hz) bei 0 % SOC ist mit fortschreitendem Zell-Alter zu erkennen, ist jedoch den kathodischen Einflüssen vermutlich untergeordnet. Im beladenen Zustand ist eine ähnliche Entwicklung der Impedanzen zu beobachten, wobei hier die Einflüsse der LFP-Kathode weitestgehend alle anderen Polarisationsanteile zu überlagern scheinen. Interessant ist auch die Zunahme der Impedanz im Bereich von knapp unter 10 kHz (Peak k_1), die in der Literatur dem Kontaktwiderstand des LFP zum Stromkollektor zugeordnet wird [216].

Neben der negativen Entwicklung des Gesamtpolarisationswiderstandes kann zumindest im Falle der anodisch-induzierten Impedanzen beim charakteristischen Peak für die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche (Bereich II; Abbildung C-8.7c) erneut eine Reduzierung festgestellt werden. Dies deutet wiederum auf einen positiven Einfluss der Glas-Ionen auf die Leitfähigkeit der SEI hin, welche in diesem Falle jedoch nicht ausreicht um die negative Entwicklung der kathodisch-induzierten Impedanzen zu kompensieren und somit die Gesamtimpedanz der Zelle mit zunehmenden Zell-Alter zunimmt.

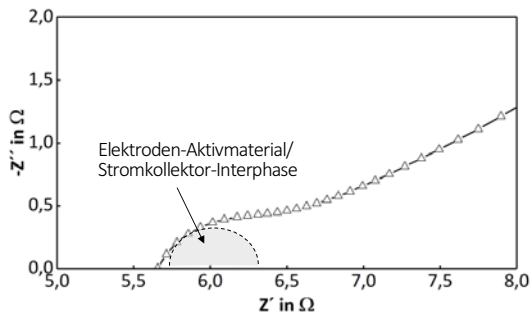


Abbildung C-8.8: Elektroden-Aktivmaterial/Stromkollektor-Interphase aus impedanzspektroskopischer Analyse einer Graphit|LFP-Zelle mit selbsttragenden Glasflakes/Glasvlies-Komposit-Separator (mit unporös-unbehandelten Natrium-Borosilikat-Glasflakes Typ GF 1_A) nach 100 Zyklen mit 1C, DoD annähernd 100 %) im entladenen Zustand (0 % SOC).

Bemerkung zur Reproduzierbarkeit elektrochemischer Zell-Tests

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden von jeder diskutierten Elektroden-Aktivmaterial/Separatoren-Konfiguration mindestens drei identische Experimentalzellen präpariert um die Reproduzierbarkeit festzustellen. Die Be- und Entladungsversuche erfolgten gleichzeitig um äußere Einflüsse wie etwa Temperaturschwankungen auf das Messergebnis zu minimieren. Die Diskussion erfolgt anhand einer Experimentalzelle mit glasbasierten Separator, da diese von allen im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Zell-Konfigurationen die größten Abweichungen zeigt.

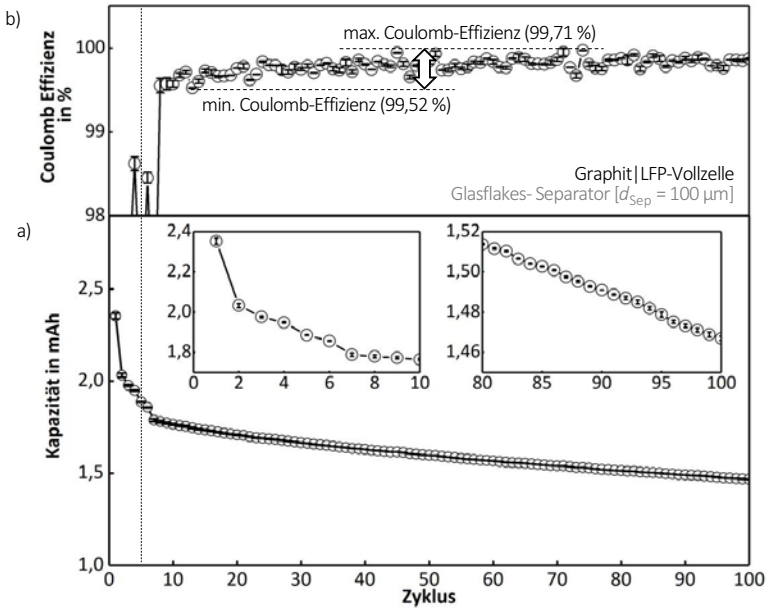


Abbildung C-8.9: Reproduzierbarkeitsanalyse der galvanostatischen Zyklierung (Zell-Formierung und 95 Beladungen/Entladungen mit 1C, DoD annähernd 100%) von Graphit|LFP Experimentalzellen mit GS_V1-Separator, **a:** Zyklenstabilität, **b:** Coulomb-Effizienz.

In Abbildung C-8.9 ist die galvanostatische Zyklierung einer Graphit|LFP-Zelle mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator dargestellt. Die Auftragung ist, wie im Hauptteil der vorliegenden Arbeit, aufgeteilt in den Kapazitätsverlauf und die Coulomb-Effizienz für jeden Zyklus. Es wurden drei Messungen gemittelt und die jeweilige Standardabweichung berechnet, welche mittels Fehlerbalken dargestellt ist. Die maximale Standardabweichung beträgt 0,153 % für die Kapazitätsmessung (Zyklus 1) und 0,28 % für die berechnete Coulomb-Effizienz (Zyklus 3). Trotz der geringen Abweichung der gleichzeitig vermessenen Zellen untereinander kann eine Schwankung der jeweiligen Messwerte zwischen 99,52 % und 99,71 % als minimal und maximal gemessene Werte für die Coulomb-Effizienz beobachtet werden, wobei alle Vergleichszellen zum gleichen Zeitpunkt eine ähnliche Messabweichung zeigen (Betrachtungszeitraum zwischen Zyklus 10 und Zyklus 100). Dieser Umstand ist nur durch äußere Einflüsse wie etwa Temperaturschwankungen erklärbar und zeigt die Messgenauigkeit des Teststandes.

Da jedoch alle in dieser Arbeit gezeigten Zyklierungen, sofern diese vergleichend in einem Diagramm dargestellt sind, gleichzeitig vermessen wurden, ist die Vergleichbarkeit aufgrund eines systematischen Fehlers trotzdem gegeben.

In Abbildung C-8.10 ist die stromstärkenabhängige Zyklierung einer Graphit|LFP-Zelle mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separator dargestellt. Erneut wurden die gemessenen jeweiligen Kapazitäten von drei identisch präparierten Experimentalzellen gemittelt. die Standardabweichung wird erneut mit Hilfe von Fehlerbalken dargestellt. Die Standardabweichung beträgt durchschnittlich 0,07 % (1C), 0,93 % (2C), 1,65 % (5C), 1,0 % (10C) und 0,21 % bei der erneuten Be- und Entladung mit 1C.

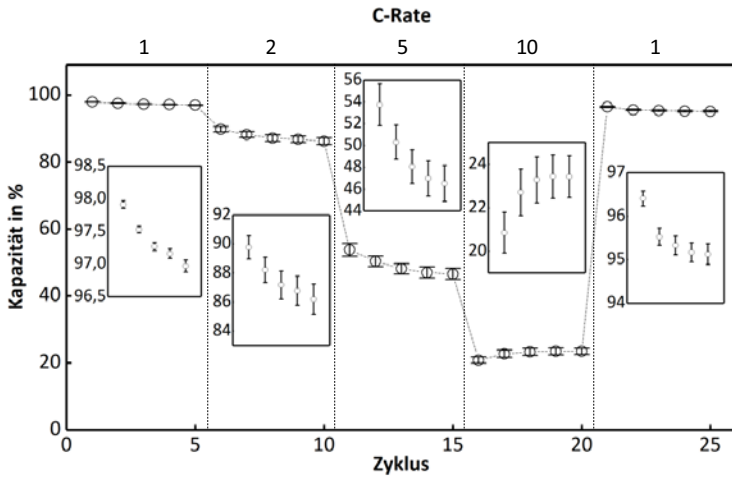


Abbildung C-8.10: Reproduzierbarkeitsanalyse der Schnellladefähigkeit von Graphit|LFP-Zellen mit selbsttragenden Glasvlies/Glasflakes-Komposit-Separatoren nach vorhergehender zyklischer Belastung mit 1C (DoD annähernd 100%).

Wie bereits erwähnt, zeigen Experimentalzellen mit glasbasierten Separatoren die größten Abweichungen im elektrochemischen Verhalten. Mit identisch präparierten Zellen mit kommerziellen Separatoren ist der relative Fehler der Einzelmessungen zueinander geringer, wobei auch hier eine Zunahme der Standardabweichungen bei höheren Be- und Entladestromdichten beobachtet wurde. Die Herstellung der Glas-Separatoren gelang demnach nicht mit einer Homogenität, so wie es bei den kommerziellen Separatoren der Fall ist. Einflüsse wie die Lage und Ausrichtung der Glasflakes im Separator, ein leicht abweichender Füllgrad von Glasflakes im Glasvlies (bei selbsttragenden Separatoren) und der damit verbundene abweichende Binderanteil tragen sicherlich zu den beschriebenen Messabweichungen bei. In Summe werden die gemessenen Fehler zwischen verschiedenen Zellen gleicher Konfiguration übergeordnet als gering eingeordnet. Da beide der diskutierten Darstellungsweisen, vor allem beim Vergleich mehrerer verschiedener Elektroden-Aktivmaterial/Separatoren-Kombinationen, optisch unübersichtlich werden würden, wird im Hauptteil der vorliegenden Arbeit jeweils ein repräsentativer Verlauf dargestellt.

D. Ergänzende Berechnungen

Kapazität von Elektroden und Batterie-Experimentalzellen

Grundlage zur Berechnung der Kapazitäten einer Batterie-Elektrode im Coin-Format C_{Coin} sind die jeweiligen Angaben für den Aktivmaterialanteil k_{AM} , der spezifischen Kapazität der Elektrode $c_{\text{spez, El}}$ aus Herstellerdatenblättern sowie die experimentell ermittelte Masse (Aktivmaterial + Binder), wobei letztere dem Mittelwert von zehn gewogenen, identischen Elektroden-Coins, abzüglich der Masse des Stromkollektors, entspricht. Demnach wurde für die Elektrodenmasse von LFP 15,97 mg und für Graphit 7,25 mg ermittelt – bei vorher festgelegten Coin-Durchmessern (LFP \varnothing 11 mm; Graphit \varnothing 12 mm).

Wird Gleichung 2.21 entsprechend umgeformt und erweitert, gilt folgende Beziehung:

$$C_{\text{Coin}} = c_{\text{spez, El}} \cdot m_{\text{AM}} \cdot k_{\text{AM}} \quad (\text{D-1}).$$

Somit ergibt sich für die Kapazitäten der Elektroden-Coins mit Graphit als Aktivmaterial

$$C_{\text{Graphit}} = 350 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 7,25 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot 0,96 = 2,436 \text{mAh} \quad (\text{D-2})$$

und für solche mit LFP als Aktivmaterial

$$C_{\text{LFP}} = 150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 15,97 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot 0,83 = 1,988 \text{mAh} \quad (\text{D-3}).$$

Für die Gesamtzelle ergibt sich nach Gleichung 2.22 eine Kapazität von

$$C_{\text{Graphit|LFP}} = \frac{1}{\frac{1}{2,436 \text{mAh}} + \frac{1}{1,988 \text{mAh}}} = 1,095 \text{mAh} \quad (\text{D-4}).$$

Diese Kapazitäten wurden entsprechend Gleichung 2.19 dazu verwendet, um die Be- und Entladeströme nach vorheriger Festlegung der C-Rate zu berechnen.

Masse von kommerziellen Polymer-Separatoren

Die Berechnung erfolgte am Beispiel eines Celgard® 2400 Separators, welcher aus Polypropylen besteht (Dichte $\rho_D = 905 \text{ kg/m}^3$ [268]) und eine Porosität ε von 37 % [17] aufweist, wobei sich das Volumen V_{Sep} und somit auch die errechnete Masse m auf die Dicke des Separators von $25 \mu\text{m}$ [17] und eine Fläche von 1 m^2 bezieht. Demnach beträgt das Gewicht des Separators für diese geometrischen Abmessungen

$$m = \rho_D \cdot V_{\text{Sep}} \cdot \varepsilon = 905 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (1\text{m}^2 \cdot 25 \cdot 10^{-6}\text{m}) \cdot 0,37 = 8,37 \cdot 10^{-3}\text{kg} \quad (\text{D-5}).$$

Literaturverzeichnis

- [1] Lu L., Han X., Li J., Hua J., Ouyang M.: A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles, *J. Power Sources*, **226**, 272–288 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.060
- [2] Gerssen-Gondelach S.J., Faaij A.P.C.: Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term, *J. Power Sources*, **212**, 111–129 (2012), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.085
- [3] Cairns E.J., Albertus P.: Batteries for electric and hybrid-electric vehicles, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **1**, 299–320 (2010), doi: 10.1146/annurev-chembioeng-073009-100942
- [4] Linden D., Reddy T.B.(Hrsg.): Linden's handbook of batteries, 4th ed, McGraw-Hill, New York (2011). S. 1.3-1.16, 2.1-2.19, 26.1-26.75
- [5] Park J.-K.(Hrsg.): Principles and applications of lithium secondary batteries, Wiley-VCH, Weinheim (2012). S. 3-7,14-19, 52-57, 89-91, 231-236, 239-256, 338, 347-349, doi: 10.1002/9783527650408
- [6] Blomgren G.E.: The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 5019-5025 (2016), doi: 10.1149/2.0251701jes
- [7] Koronis G., Silva A., Fontul M.: Green composites: A review of adequate materials for automotive applications, *Composites, Part B*, **44**, 120–127 (2013), doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004
- [8] Scrosati B., Garche J.: Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, **195**, 2419–2430 (2010), doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048
- [9] Croguennec L., Palacin M.R.: Recent achievements on inorganic electrode materials for lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3140–3156 (2015), doi: 10.1021/ja507828x
- [10] Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G.: Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, **18**, 252–264 (2015), doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040
- [11] Zhang X., Wang X.-G., Xie Z., Zhou Z.: Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries, *Green Energy & Environment*, **1**, 4–17 (2016), doi: 10.1016/j.gee.2016.04.004
- [12] Li Y., Dai H.: Recent advances in zinc-air batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5257–5275 (2014), doi: 10.1039/c4cs00015c
- [13] Li Y., Lu J.: Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice?, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1370–1377 (2017), doi: 10.1021/acsenerylett.7b00119
- [14] Choi J.W., Aurbach D.: Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16013 (2016), doi: 10.1038/natrevmats.2016.13

- [15] Sun C.: Recent advances in lithium-air batteries, *Adv. Mater. Lett.*, **9**, 336–344 (2018), doi: 10.5185/amlett.2018.1854
- [16] Wood D.L., Li J., Daniel C.: Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **275**, 234–242 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.019
- [17] Arora P., Zhang Z.: Battery Separators, *Chem. Rev.*, **104**, 4419–4462 (2004), doi: 10.1021/cr020738u
- [18] Dell R., Rand D.A.J.: Understanding batteries, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2001). S. 143–162
- [19] Nazri G.-A., Pistoia G.(Hrsg.): Lithium batteries: Science and technology, 1st Edition, Springer, New York, NY (2009). S. 3–41
- [20] Yoshio M.(Hrsg.): Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies, Springer-Verlag New York, New York, NY (2009). S. 367–412, doi: 10.1007/978-0-387-34445-4
- [21] Shi C., Zhang P., Chen L., Yang P., Zhao J.: Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **270**, 547–553 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.142
- [22] Roth E.P., Doughty D.H., Pile D.L.: Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells, *J. Power Sources*, **174**, 579–583 (2007), doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.163
- [23] Wang Q., Yu Y., Ma J., Zhang N., Zhang J., Liu Z., Cui G.: Electrospun melamine resin-based multifunctional nonwoven membrane for lithium ion batteries at the elevated temperatures, *J. Power Sources*, **327**, 196–203 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.063
- [24] Wang Q.: Robust and thermal-enhanced melamine formaldehyde–modified glassfiber composite separator for high-performance lithium batteries, *Electrochim. Acta*, **182**, 334–341 (2015), doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.077
- [25] Smith S.A., Williams B.P., Joo Y.L.: Effect of polymer and ceramic morphology on the material and electrochemical properties of electrospun PAN/polymer derived ceramic composite nanofiber membranes for lithium ion battery separators, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **526**, 315–322 (2017), doi: 10.1016/j.memsci.2016.12.052
- [26] Khan W.S., Asmatulu R., Rodriguez V., Ceylan M.: Enhancing thermal and ionic conductivities of electrospun PAN and PMMA nanofibers by graphene nanoflake additions for battery-separator applications, *Int. J. Energy Res.*, **38**, 2044–2051 (2014), doi: 10.1002/er.3188
- [27] Shi C., Dai J., Shen X., Peng L., Li C., Wang X., Zhang P., Zhao J.: A high-temperature stable ceramic-coated separator prepared with polyimide binder/Al₂O₃ particles for lithium-ion batteries, *J. Membr. Sci.*, **517**, 91–99 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2016.06.035
- [28] Lee J., Lee C.-L., Park K., Kim I.-D.: Synthesis of an Al₂O₃-coated polyimide nanofiber mat and its electrochemical characteristics as a separator for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **248**, 1211–1217 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.056
- [29] Susai F.A., Sclar H., Shilina Y., Penki T.R., Raman R., Maddukuri S., Maiti S., Halalay I.C., Luski S., Markovsky B., Aurbach D.: Horizons for Li-Ion Batteries Relevant to Electro-Mobility: High-Specific-Energy Cathodes and Chemically Active Separators, *Adv Mater.*, **30**, 1801348 (2018), doi: 10.1002/adma.201801348

- [30] Banerjee A., Ziv B., Luski S., Aurbach D., Halalay I.C.: The Effectiveness of Multifunctional Li-Ion Battery Separators past Their Saturation with Transition Metal Ions, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, 2096–2101 (2018), doi: 10.1149/2.0321810jes
- [31] Banerjee A., Shilina Y., Ziv B., Ziegelbauer J.M., Luski S., Aurbach D., Halalay I.C.: Multifunctional Materials for Enhanced Li-Ion Batteries Durability: A Brief Review of Practical Options, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 6315–6323 (2017), doi: 10.1149/2.0451701jes
- [32] Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L.: Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **389**, 198–213 (2018), doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.022
- [33] Scholze H.: Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg (1977). S. 3–339, doi: 10.1002/mawe.19780090709
- [34] Freiman S.W., Hench L.L.: Kinetics of Crystallization in Li₂O-SiO₂ Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 382–387 (1968), doi: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb11898.x
- [35] Doremus R.H.: Exchange and Diffusion of Ions in Glass, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2212–2218 (1964), doi: 10.1021/j100790a031
- [36] Chen J., Wang S., Cai D., Wang H.: Porous SiO₂ as a separator to improve the electrochemical performance of spinel LiMn₂O₄ cathode, *J. Membr. Sci.*, **449**, 169–175 (2014), doi: 10.1016/j.memsci.2013.08.028
- [37] Korthauer R.(Hrsg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2013). S. 61–78, 285–297
- [38] Yoo H.D., Markevich E., Salitra G., Sharon D., Aurbach D.: On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion, *Mater. Today*, **17**, 110–121 (2014), doi: 10.1016/j.mattod.2014.02.014
- [39] Zhang X., Ji L., Toprakci O., Liang Y., Alcoutlabi M.: Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries, *Polym. Rev.*, **51**, 239–264 (2011), doi: 10.1080/15583724.2011.593390
- [40] Nishi Y.: Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources*, **100**, 101–106 (2001), doi: 10.1016/S0378-7753(01)00887-4
- [41] Goriparti S., Miele E., Angelis F. de, Di Fabrizio E., Proietti Zaccaria R., Capiglia C.: Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **257**, 421–443 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103
- [42] Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W.: High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Materiomics*, **1**, 153–169 (2015), doi: 10.1016/j.jmat.2015.06.002
- [43] Zhang W.-J.: A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 13–24 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020
- [44] Liang B., Liu Y., Xu Y.: Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **267**, 469–490 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.096

- [45] Su X., Wu Q., Li J., Xiao X., Lott A., Lu W., Sheldon B.W., Wu J.: Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300882 (2014), doi: 10.1002/aenm.201300882
- [46] Bouazza S., Saberi A., Willert-Porada M.: Preparation and electrochemical properties of nano-sized SnF_2 as negative electrode for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, **65**, 1334–1336 (2011), doi: 10.1016/j.matlet.2011.02.003
- [47] Lorf A.: Storylines in intercalation chemistry, *Dalton Trans.*, **43**, 10276–10291 (2014), doi: 10.1039/c4dt00203b
- [48] Marom R., Amalraj S.F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D.: A review of advanced and practical lithium battery materials, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9938–9954 (2011), doi: 10.1039/C0JM04225K
- [49] Takami N., Inagaki H., Tatebayashi Y., Saruwatari H., Honda K., Egusa S.: High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications, *J. Power Sources*, **244**, 469–475 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.055
- [50] Abe T., Fukuda H., Iriyama Y., Ogumi Z.: Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 1120–1123 (2004), doi: 10.1149/1.1763141
- [51] Holzapfel M., Buqa H., Krumeich F., Novák P., Petrat F.-M., Veit C.: Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, 516–520 (2005), doi: 10.1149/1.2030448
- [52] Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novák P.: Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, **10**, 725–763 (1998), doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725:AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z
- [53] Liu C., Neale Z.G., Cao G.: Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Mater. Today*, **19**, 109–123 (2016), doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009
- [54] Chikkannavar S.B., Bernardi D.M., Liu L.: A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **248**, 91–100 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052
- [55] Massari S., Ruberti M.: Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy*, **38**, 36–43 (2013), doi: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001
- [56] Satyavani T.V.S.L., Srinivas Kumar A., Subba Rao P.S.V.: Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review, *Engineering Science and Technology*, **19**, 178–188 (2016), doi: 10.1016/j.jestch.2015.06.002
- [57] Chen Z., Dahn J.R.: Reducing Carbon in LiFePO_4/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density, *J. Power Sources*, **149**, 1184–1189 (2002), doi: 10.1149/1.1498255
- [58] Bachtin K., Kramer D., Chakravadhanula V.S.K., Mu X., Trouillet V., Kaus M., Indris S., Ehrenberg H., Roth C.: Activation and degradation of electrospun LiFePO_4 battery cathodes, *J. Power Sources*, **396**, 386–394 (2018), doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.051

- [59] Xiang H.F., Wang H., Chen C.H., Ge X.W., Guo S., Sun J.H., Hu W.Q.: Thermal stability of LiPF₆-based electrolyte and effect of contact with various delithiated cathodes of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **191**, 575–581 (2009), doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.045
- [60] Blanchard F.N., Saligan P.P.: High Quality Powder Diffraction Data from an Impure Specimen: Triphylite, Li(Fe,Mn)PO₄, *Powder Diffr.*, **4**, 26–28 (1989), doi: 10.1017/S0885715600016274
- [61] Xu K.: Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, **104**, 4303–4418 (2004), doi: 10.1021/cr030203g
- [62] Schmitz R.W., Murmann P., Schmitz R., Müller R., Krämer L., Kasnatscheew J., Isken P., Niehoff P., Nowak S., Röschenhaler G.-V., Ignatiev N.; *et al.*: Investigations on novel electrolytes, solvents and SEI additives for use in lithium-ion batteries: Systematic electrochemical characterization and detailed analysis by spectroscopic methods, *Prog. Solid State Chem.*, **42**, 65–84 (2014), doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.003
- [63] Lee H.S., Ma Z.F., Yang X.Q., Sun X., McBreen J.: Synthesis of a Series of Fluorinated Boronate Compounds and Their Use as Additives in Lithium Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 1429–1435 (2004), doi: 10.1149/1.1779407
- [64] Aravindan V., Gnanaraj J., Madhavi S., Liu H.-K.: Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries, *Chemistry*, **17**, 14326–14346 (2011), doi: 10.1002/chem.201101486
- [65] Ge C., Wang L., Xue L., Wu Z.-S., Li H., Gong Z., Zhang X.-D.: Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis(oxalate)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries, *J. Power Sources*, **248**, 77–82 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.044
- [66] Zhang S.S.: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **162**, 1379–1394 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074
- [67] Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Gofer Y., Schmidt M., Heider U.: On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **47**, 1423–1439 (2002), doi: 10.1016/S0013-4686(01)00858-1
- [68] Chen L., Wang K., Xie X., Xie J.: Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **174**, 538–543 (2007), doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149
- [69] Wang Y., Nakamura S., Tasaki K., Balbuena P.B.: Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: How Does Vinylene Carbonate Play Its Role as an Electrolyte Additive?, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4408–4421 (2002), doi: 10.1021/ja017073i
- [70] El Ouatani L., Dedryvère R., Siret C., Biensan P., Gonbeau D.: Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries: Comparison of LiCoO₂/C, LiFePO₄/C, and LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂ Systems, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, 468–477 (2009), doi: 10.1149/1.3111891
- [71] Kim K., Park I., Ha S.-Y., Kim Y., Woo M.-H., Jeong M.-H., Shin W.C., Ue M., Hong S.Y., Choi N.-S.: Understanding the thermal instability of fluoroethylene carbonate in LiPF₆-based electrolytes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **225**, 358–368 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.126

- [72] Jaumann T., Balach J., Langklotz U., Sauchuk V., Fritsch M., Michaelis A., Teltevsjij V., Mikhailova D., Oswald S., Klose M., Stephani G.; *et al.*: Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes, *Energy Storage Materials*, **6**, 26–35 (2017), doi: 10.1016/j.ensm.2016.08.002
- [73] Xu K., Zhang S., Jow T.R., Xu W., Angell C.A.: LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, 26-29 (2002), doi: 10.1149/1.1426042
- [74] Xu K., Lee U., Zhang S.S., Jow T.R.: Graphite/Electrolyte Interface Formed in LiBOB-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 2106-2112 (2004), doi: 10.1149/1.1812732
- [75] Zhang S.S., Xu K., Jow T.R.: Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF₄-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB, *J. Power Sources*, **156**, 629–633 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.04.023
- [76] Chen Z., Lu W.Q., Liu J., Amine K.: LiPF₆/LiBOB blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **51**, 3322–3326 (2006), doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.027
- [77] Yu B.-T., Qiu W.-H., Li F.-S., Xu G.-X.: The Electrochemical Characterization of Lithium Bis(oxalato)borate Synthesized by a Novel Method, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, 1-4 (2006), doi: 10.1149/1.2128122
- [78] Pieczonka N.P.W., Yang L., Balogh M.P., Powell B.R., Chemelewski K., Manthiram A., Krachkovskiy S.A., Goward G.R., Liu M., Kim J.-H.: Impact of Lithium Bis(oxalato)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 22603–22612 (2013), doi: 10.1021/jp408717x
- [79] Wang Y., Xing L., Tang X., Li X., Li W., Li B., Huang W., Zhou H., Li X.: Oxidative stability and reaction mechanism of lithium bis(oxalato)borate as a cathode film-forming additive for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **4**, 33301–33306 (2014), doi: 10.1039/c4ra03018d
- [80] Cho E., Mun J., Chae O.B., Kwon O.M., Kim H.-T., Ryu J.H., Kim Y.G., Oh S.M.: Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **22**, 1–3 (2012), doi: 10.1016/j.elecom.2012.05.018
- [81] Komaba S., Itabashi T., Kaplan B., Groult H., Kumagai N.: Enhancement of Li-ion battery performance of graphite anode by sodium ion as an electrolyte additive, *Electrochem. Commun.*, **5**, 962–966 (2003), doi: 10.1016/j.elecom.2003.09.003
- [82] Wood S.M., Pham C.H., Rodriguez R., Nathan S.S., Dolocan A.D., Celio H., Souza J.P. de, Klavetter K.C., Heller A., Mullins C.B.: K⁺ Reduces Lithium Dendrite Growth by Forming a Thin, Less-Resistive Solid Electrolyte Interphase, *ACS Energy Lett.*, **1**, 414–419 (2016), doi: 10.1021/acsenerylett.6b00259
- [83] Komaba S., Watanabe M., Groult H., Kumagai N., Okahara K.: Impact of Sodium Salt Coating on a Graphite Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, 130-133 (2006), doi: 10.1149/1.2161453
- [84] Buqa H., Holzapfel M., Krumeich F., Veit C., Novák P.: Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **161**, 617–622 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.073

- [85] Komaba S., Watanabe M., Groult H.: Alkali Chloride Coating for Graphite Electrode of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 1375–1382 (2010), doi: 10.1149/1.3497306
- [86] Komaba S., Itabashi T., Watanabe M., Groult H., Kumagai N.: Electrochemistry of Graphite in Li and Na Salt Codissolving Electrolyte for Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 322–330 (2007), doi: 10.1149/1.2472552
- [87] Landesfeind J., Hattendorff J., Ehrl A., Wall W.A., Gasteiger H.A.: Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 1373–1387 (2016), doi: 10.1149/2.1141607jes
- [88] Orendorff C.J.: The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety, *Interface magazine*, **21**, 61–65 (2012), doi: 10.1149/2.F07122if
- [89] Huang P., Wang Q., Li K., Ping P., Sun J.: The combustion behavior of large scale lithium titanate battery, *Sci. Rep.*, **5**, 7788 (2015), doi: 10.1038/srep07788
- [90] Huang X.: Separator technologies for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 649–662 (2011), doi: 10.1007/s10008-010-1264-9
- [91] Yang M., Hou J.: Membranes in Lithium Ion Batteries, *Membranes*, **2**, 367–383 (2012), doi: 10.3390/membranes2030367
- [92] Zhang S.S.: A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **164**, 351–364 (2007), doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065
- [93] Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., Zhang X.: A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857–3886 (2014), doi: 10.1039/C4EE01432D
- [94] Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., Sanchez J.Y.: Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator, *J. Power Sources*, **172**, 416–421 (2007), doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.018
- [95] Kalnaus S., Wang Y., Turner J.A.: Mechanical behavior and failure mechanisms of Li-ion battery separators, *J. Power Sources*, **348**, 255–263 (2017), doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.003
- [96] Kim J.Y., Lim D.Y.: Surface-Modified Membrane as A Separator for Lithium-Ion Polymer Battery, *Energies*, **3**, 866–885 (2010), doi: 10.3390/en3040866
- [97] Huang F., Liu W., Li P., Ning J., Wei Q.: Electrochemical Properties of LLTO/Fluoropolymer-Shell Cellulose-Core Fibrous Membrane for Separator of High Performance Lithium-Ion Battery, *Materials*, **9** (2016), doi: 10.3390/ma9020075
- [98] Choi J.-A., Kim S.H., Kim D.-W.: Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators, *J. Power Sources*, **195**, 6192–6196 (2010), doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.020
- [99] Shi C., Dai J., Li C., Shen X., Peng L., Zhang P., Wu D., Sun D., Zhao J.: A Modified Ceramic-Coating Separator with High-Temperature Stability for Lithium-Ion Battery, *Polymers*, **9**, 159 (2017), doi: 10.3390/polym9050159
- [100] Zhai Y., Xiao K., Yu J., Ding B.: Fabrication of hierarchical structured SiO₂/polyetherimide-polyurethane nanofibrous separators with high performance for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **154**, 219–226 (2015), doi: 10.1016/j.electacta.2014.12.102

- [101] Yeon D., Lee Y., Ryou M.-H., Lee Y.M.: New flame-retardant composite separators based on metal hydroxides for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **157**, 282–289 (2015), doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.078
- [102] Yanilmaz M., Zhang X.: Polymethylmethacrylate/Polyacrylonitrile Membranes via Centrifugal Spinning as Separator in Li-Ion Batteries, *Polymers*, **7**, 629–643 (2015), doi: 10.3390/polym7040629
- [103] Yanilmaz M., Dirican M., Zhang X.: Evaluation of electrospun SiO₂/nylon 6,6 nanofiber membranes as a thermally-stable separator for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **133**, 501–508 (2014), doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.109
- [104] Shi C., Dai J., Huang S., Li C., Shen X., Zhang P., Wu D., Sun D., Zhao J.: A simple method to prepare a polydopamine modified core-shell structure composite separator for application in high-safety lithium-ion batteries, *J. Membr. Sci.*, **518**, 168–177 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2016.06.046
- [105] Jiang W., Liu Z., Kong Q., Yao J., Zhang C., Han P., Cui G.: A high temperature operating nanofibrous polyimide separator in Li-ion battery, *Solid State Ionics*, **232**, 44–48 (2013), doi: 10.1016/j.ssi.2012.11.010
- [106] Song J., Ryou M.-H., Son B., Lee J.-N., Lee D.J., Lee Y.M., Choi J.W., Park J.-K.: Co-polyimide-coated polyethylene separators for enhanced thermal stability of lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **85**, 524–530 (2012), doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.078
- [107] Miao Y.-E., Zhu G.-N., Hou H., Xia Y.-Y., Liu T.: Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **226**, 82–86 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.027
- [108] Yanilmaz M., Lu Y., Li Y., Zhang X.: SiO₂/polyacrylonitrile membranes via centrifugal spinning as a separator for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **273**, 1114–1119 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.015
- [109] Lee J.H., Manuel J., Choi H., Park W.H., Ahn J.-H.: Partially oxidized polyacrylonitrile nanofibrous membrane as a thermally stable separator for lithium ion batteries, *Polymer*, **68**, 335–343 (2015), doi: 10.1016/j.polymer.2015.04.055
- [110] Zhu X., Jiang X., Ai X., Yang H., Cao Y.: TiO₂ ceramic-grafted polyethylene separators for enhanced thermostability and electrochemical performance of lithium-ion batteries, *J. Membr. Sci.*, **504**, 97–103 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2015.12.059
- [111] Sivaprakash P., Sen P.K., Sivaprakash S.: Enhanced electrochemical performance of nanoparticle coated polyethylene separator surface for lithium-ion batteries, *Mater. Res. Express*, **1**, 45504 (2014), doi: 10.1088/2053-1591/1/4/045504
- [112] Lee Y.M., Kim J.-W., Choi N.-S., Lee J.A., Seol W.-H., Park J.-K.: Novel porous separator based on PVdF and PE non-woven matrix for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, **139**, 235–241 (2005), doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.055
- [113] Thorat I.V., Stephenson D.E., Zacharias N.A., Zaghbi K., Harb J.N., Wheeler D.R.: Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources*, **188**, 592–600 (2009), doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.032

- [114] Jossen A., Weydanz W.: Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, Reichardt, Untermeitingen (2006). S. 1-29
- [115] Goodenough J.B., Kim Y.: Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.*, **22**, 587–603 (2010), doi: 10.1021/cm901452z
- [116] Georén P., Lindbergh G.: On the use of voltammetric methods to determine electrochemical stability limits for lithium battery electrolytes, *J. Power Sources*, **124**, 213–220 (2003), doi: 10.1016/S0378-7753(03)00739-0
- [117] Low M.J.D., Ramasubramanian N., Ramamurthy P.: Reaction of HF with Porous Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 124–126 (1969), doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11196.x
- [118] Wiemers-Meyer S., Jeremias S., Winter M., Nowak S.: Influence of Battery Cell Components and Water on the Thermal and Chemical Stability of LiPF₆ Based Lithium Ion Battery Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **222**, 1267–1271 (2016), doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.100
- [119] Kraft V., Weber W., Grützké M., Winter M., Nowak S.: Study of decomposition products by gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry in thermally decomposed lithium hexafluorophosphate-based lithium ion battery electrolytes, *RSC Adv.*, **5**, 80150–80157 (2015), doi: 10.1039/c5ra16679a
- [120] Tebbe J.L., Fuerst T.F., Musgrave C.B.: Mechanism of hydrofluoric acid formation in ethylene carbonate electrolytes with fluorine salt additives, *J. Power Sources*, **297**, 427–435 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.104
- [121] Lekgoathi M.D.S., Vilakazi B.M., Wagener J.B., Le Roux J.P., Moolman D.: Decomposition kinetics of anhydrous and moisture exposed LiPF₆ salts by thermogravimetry, *J. Fluorine Chem.*, **149**, 53–56 (2013), doi: 10.1016/j.jfluchem.2013.02.011
- [122] Lux S.F., Lucas I.T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R.: The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **14**, 47–50 (2012), doi: 10.1016/j.elecom.2011.10.026
- [123] Yang H., Zhuang G.V., Ross P.N.: Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆, *J. Power Sources*, **161**, 573–579 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.058
- [124] Strmcnik D., Castelli I.E., Connell J.G., Haering D., Zorko M., Martins P., Lopes P.P., Genorio B., Østergaard T., Gasteiger H.A., Maglia F.; *et al.*: Electrocatalytic transformation of HF impurity to H₂ and LiF in lithium-ion batteries, *Nat. Catal.*, **1**, 255–262 (2018), doi: 10.1038/s41929-018-0047-z
- [125] Erickson E.M., Ghanty C., Aurbach D.: New Horizons for Conventional Lithium Ion Battery Technology, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 3313–3324 (2014), doi: 10.1021/jz501387m
- [126] Shin H., Park J., Sastry A.M., Lu W.: Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions, *J. Power Sources*, **284**, 416–427 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.039
- [127] Munao D., van Erven J.W.M., Valvo M., Garcia-Tamayo E., Kelder E.M.: Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 6695–6702 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.072

- [128] Lu M., Cheng H., Yang Y.: A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells, *Electrochim. Acta*, **53**, 3539–3546 (2008), doi: 10.1016/j.electacta.2007.09.062
- [129] Peled E., Menkin S.: Review-SEI: Past, Present and Future, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 1703–1719 (2017), doi: 10.1149/2.1441707jes
- [130] Xing L., Li W., Wang C., Gu F., Xu M., Tan C., Yi J.: Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 16596–16602 (2009), doi: 10.1021/jp9074064
- [131] Campion C.L., Li W., Lucht B.L.: Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2327–2334 (2005), doi: 10.1149/1.2083267
- [132] 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), doi: 10.1149/1.2128859
- [133] Zhang S., Ding M.S., Xu K., Allen J., Jow T.R.: Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **4**, 206–208 (2001), doi: 10.1149/1.1414946
- [134] Aurbach D.: A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions, *Solid State Ionics*, **148**, 405–416 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00080-2
- [135] Aurbach D., Levi M.D., Levi E., Schechter A.: Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2195–2206 (1997), doi: 10.1021/jp962815t
- [136] Edström K., Herstedt M., Abraham D.P.: A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **153**, 380–384 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.062
- [137] Bryngelsson H., Stjern Dahl M., Gustafsson T., Edström K.: How dynamic is the SEI?, *J. Power Sources*, **174**, 970–975 (2007), doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.050
- [138] Kang S.-H., Abraham D.P., Xiao A., Lucht B.L.: Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes, *J. Power Sources*, **175**, 526–532 (2008), doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.112
- [139] Besenhard J.O., Winter M., Yang J., Biberacher W.: Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes, *J. Power Sources*, **54**, 228–231 (1995), doi: 10.1016/0378-7753(94)02073-C
- [140] Lu P., Li C., Schneider E.W., Harris S.J.: Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 896–903 (2014), doi: 10.1021/jp4111019
- [141] 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), doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.072
- [142] Lu P., Harris S.J.: Lithium transport within the solid electrolyte interphase, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1035–1037 (2011), doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.026

- [143] Sano A., Kurihara M., Ogawa K., Iijima T., Maruyama S.: Decreasing the initial irreversible capacity loss of graphite negative electrode by alkali-addition, *J. Power Sources*, **192**, 703–707 (2009), doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.094
- [144] Agubra V.A., Fergus J.W.: The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode, *J. Power Sources*, **268**, 153–162 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024
- [145] An S.J., Li J., Daniel C., Mohanty D., Nagpure S., Wood D.L.: The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, **105**, 52–76 (2016), doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008
- [146] Steinhauer M., Risse S., Wagner N., Friedrich K.A.: Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formation at Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta*, **228**, 652–658 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.128
- [147] Nie M., Chalasani D., Abraham D.P., Chen Y., Bose A., Lucht B.L.: Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1257–1267 (2013), doi: 10.1021/jp3118055
- [148] 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), doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061
- [149] Edström K., Gustafsson T., Thomas J.: The cathode-electrolyte interface in a Li-ion battery, In: P.B. Balbuena, Y. Wang (Hrsg.), *Lithium-Ion Batteries*, Imperial College Press, London (2004), 337–364, doi: 10.1142/9781860946448_0008
- [150] Lin C., Tang A., Mu H., Wang W., Wang C.: Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles, *Journal of Chemistry*, **2015**, 1–11 (2015), doi: 10.1155/2015/104673
- [151] Schaeffer H.A., Langfeld R.: *Werkstoff Glas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2014). S. 37-67, 80-88, 95-98, doi: 10.1007/978-3-642-37231-5
- [152] Vogel W.: *Glaschemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1992). S. 26-43, 164-170, doi: 10.1007/978-3-662-07499-2
- [153] Paul A.: *Chemistry of glasses*, Chapman and Hall, London, New York (1990). S. 1-15, 108-147, doi: 10.1007/978-94-009-5918-7
- [154] Enke D., Janowski F., Schwieger W.: Porous glasses in the 21st century—a short review, *Microporous Mesoporous Mater.*, **60**, 19–30 (2003), doi: 10.1016/S1387-1811(03)00329-9
- [155] Haller W., Blackburn D.H., Wagstaff F.E., Charles R.J.: Metastable Immiscibility Surface in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 34–39 (1970), doi: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb11995.x
- [156] Rindome G.E.: Further Studies of the Crystallization of a Lithium Silicate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 7–12 (1962), doi: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11020.x
- [157] Eppler R.A.: Glass Formation and Recrystallization in the Lithium Metasilicate Region of the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 97–101 (1963), doi: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11685.x

- [158] Takamori T., Tomozawa M.: HCl Leaching Rate and Microstructure of Phase-Separated Borosilicate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 509–512 (1978), doi: 10.1111/j.1151-2916.1978.tb16129.x
- [159] Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A.: Phase separation in glass, Elsevier, New York (1984)
- [160] Kilroy W.P.: Kinetics and Analysis During Acid Leaching of Phase-Separated Borosilicate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 457–472 (1978), doi: 10.1111/j.1151-2916.1978.tb09360.x
- [161] Yazawa T., Kuraoka K., Du W.-F.: Effect of Cooling Rate on Pore Distribution in Quenched Sodium Borosilicate Glasses, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9841–9845 (1999), doi: 10.1021/jp9923320
- [162] Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J.(Hrsg.): Handbook of porous solids, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2008). S. 1432-1529, doi: 10.1002/9783527618286
- [163] Alexeev-Popov A.V., Roizin Y.O., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K.: Porous glasses for optical application, *Opt. Mater.*, **2**, 249–255 (1993), doi: 10.1016/0925-3467(93)90021-R
- [164] Safronsky E.D., Roizin Y.O., Rysiakiewicz-Pasek E.: Application of porous glasses for humidity control, *Opt. Mater.*, **5**, 217–220 (1996), doi: 10.1016/0925-3467(95)00058-5
- [165] Li J., Mau A.W.-H., Strauss C.R.: The use of palladium on porous glass for catalytic coupling reactions, *Chem. Commun.*, 1275–1276 (1997), doi: 10.1039/a702457f
- [166] Ambrosius K., Anselmann R., Mathias M.: Effect pigments based on coated glass flakes, US-Patentschrift US7226503B2, Prioritätsdatum 09.05.2001
- [167] Brigham S.J., Watkinson C.: Understanding and use of glass flake, *Paint Coat. Ind.*, **25**, 22–24 (2009)
- [168] Frost A.R.: Rotary Atomization in the Ligament Formation Mode, *J. Agric. Eng. Res.*, **26**, 63–78 (1981), doi: 10.1016/0021-8634(81)90127-X
- [169] Chen H.S., Miller C.E.: A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids, *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1237–1238 (1970), doi: 10.1063/1.1684774
- [170] Kyrgyzbaev K., Rosin A., Willert-Porada M.: Influence of temperature on the thickness of ultrathin particulate glass platelets, *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A*, **57**, 95–100 (2016), doi: 10.13036/17533546.57.3.001
- [171] Soga N.: New methods of forming glasses and related amorphous solids, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 363–376 (1990), doi: 10.1016/0022-3093(90)90809-Z
- [172] Hinze J.O., Milbourn H.: Atomization of liquids by means of rotating cups, *J. Appl. Mech.*, **17**, 145–153 (1950)
- [173] Ihmels K., Böhnstedt W.: Separator Materials for Valve-regulated Lead-Acid Batteries, In: *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier Science, Amsterdam (2004), 183–205, doi: 10.1016/B978-044450746-4/50009-X
- [174] Kumar V., Kameswara Rao P.V., Rawal A.: Amplification of electrolyte uptake in the absorptive glass mat (AGM) separator for valve regulated lead acid (VRLA) batteries, *J. Power Sources*, **341**, 19–26 (2017), doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.027
- [175] Luo X., Pan W., Liu H., Gong J., Wu H.: Glass fiber fabric mat as the separator for lithium-ion battery with high safety performance, *Ionics*, **21**, 3135–3139 (2015), doi: 10.1007/s11581-015-1540-x

- [176] Yi W., Huaiyu Z., Jian H., Yun L., Shushu Z.: Wet-laid non-woven fabric for separator of lithium-ion battery, *J. Power Sources*, **189**, 616–619 (2009), doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.078
- [177] Zhu J., Yanilmaz M., Fu K., Chen C., Lu Y., Ge Y., Kim D., Zhang X.: Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium–sulfur batteries, *J. Membr. Sci.*, **504**, 89–96 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2016.01.020
- [178] Deng N., Kang W., Liu Y., Ju J., Wu D., Li L., Hassan B.S., Cheng B.: A review on separators for lithium sulfur battery: Progress and prospects, *J. Power Sources*, **331**, 132–155 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.044
- [179] Lin C., Zhang W., Wang L., Wang Z., Zhao W., Duan W., Zhao Z., Liu B., Jin J.: A few-layered Ti₃C₂ nanosheet/glass fiber composite separator as a lithium polysulphide reservoir for high-performance lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 5993–5998 (2016), doi: 10.1039/c5ta10307j
- [180] Carvalho D.V., Loeffler N., Kim G.-T., Passerini S.: High Temperature Stable Separator for Lithium Batteries Based on SiO₂ and Hydroxypropyl Guar Gum, *Membranes*, **5**, 632–645 (2015), doi: 10.3390/membranes5040632
- [181] Zhu Y., Wang F., Liu L., Xiao S., Yang Y., Wu Y.: Cheap glass fiber mats as a matrix of gel polymer electrolytes for lithium ion batteries, *Sci. Rep.*, **3**, 3187 (2013), doi: 10.1038/srep03187
- [182] Scholze H.: Chemical durability of glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 91–103 (1982), doi: 10.1016/0022-3093(82)90283-6
- [183] Tso S.T., Pask J.A.: Reaction of Glasses with Hydrofluoric Acid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 360–362 (1982), doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10471.x
- [184] Spierings G.A.C.M.: Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6261–6273 (1993), doi: 10.1007/BF01352182
- [185] Spierings G.A.C.M.: Compositional effects in the dissolution of multicomponent silicate glasses in aqueous HF solutions, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3329–3336 (1991), doi: 10.1007/BF01124681
- [186] Conradt R.: Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 728–735 (2008), doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02101.x
- [187] Shelby J.E.: Property/Morphology Relations in Alkali Silicate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 754–757 (1983), doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10557.x
- [188] Papadopoulos N., Drosou C.A.: Influence of weather conditions on glass properties, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **47**, 429–439 (2012)
- [189] Drosou C.A., Papadopoulos N., Moutsatsou A.: Influence of storage in the degradation of soda lime glass containers, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **50**, 415–422 (2015)
- [190] Pyare R., Srivastava M.R.C., Nath P.: Durability of Na₂O-RO-SiO₂ glasses in water, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2932–2938 (1982), doi: 10.1007/BF00644672
- [191] Cailleteau C., Weigel C., Ledieu A., Barboux P., Devreux F.: On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 117–123 (2008), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.063
- [192] Husain I.: Electric and hybrid vehicles: Design fundamentals, CRC Press, Boca Raton, Fla. (2011), doi: 10.1201/9781439894972

- [193] Osaka T., Mukoyama D., Nara H.: Review—Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, 2529–2537 (2015), doi: 10.1149/2.0141514jes
- [194] Andre D., Meiler M., Steiner K., Wimmer C., Soczka-Guth T., Sauer D.U.: Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation, *J. Power Sources*, **196**, 5334–5341 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102
- [195] Andre D., Meiler M., Steiner K., Walz H., Soczka-Guth T., Sauer D.U.: Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling, *J. Power Sources*, **196**, 5349–5356 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.071
- [196] Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Fabregat-Santiago F., Compte A.: Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes, *Electrochem. Commun.*, **1**, 429–435 (1999), doi: 10.1016/S1388-2481(99)00084-3
- [197] Gordon I.J., Grugeon S., Takenouti H., Tribollet B., Armand M., Davoisne C., Débart A., Laruelle S.: Electrochemical Impedance Spectroscopy response study of a commercial graphite-based negative electrode for Li-ion batteries as function of the cell state of charge and ageing, *Electrochim. Acta*, **223**, 63–73 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.013
- [198] Agilent Technologies(Hrsg.): Agilent Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques, 4th Edition, USA (2013)
- [199] Gantenbein S., Weiss M., Ivers-Tiffée E.: Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I, *J. Power Sources*, **379**, 317–327 (2018), doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.043
- [200] Osaka T., Momma T., Mukoyama D., Nara H.: Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery, *J. Power Sources*, **205**, 483–486 (2012), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.070
- [201] Saidani F., Hutter F.X., Scurtu R.-G., Braunwarth W., Burghartz J.N.: Lithium-ion battery models: a comparative study and a model-based powerline communication, *Adv. Radio Sci.*, **15**, 83–91 (2017), doi: 10.5194/ars-15-83-2017
- [202] Zhou D., Zhang K., Ravey A., Gao F., Miraoui A.: Parameter Sensitivity Analysis for Fractional-Order Modeling of Lithium-Ion Batteries, *Energies*, **9**, 123 (2016), doi: 10.3390/en9030123
- [203] Schönleber M., Ivers-Tiffée E.: Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis, *Electrochem. Commun.*, **58**, 15–19 (2015), doi: 10.1016/j.elecom.2015.05.018
- [204] Illig J., Schmidt J.P., Weiss M., Weber A., Ivers-Tiffée E.: Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells, *J. Power Sources*, **239**, 670–679 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.020
- [205] Schichlein H., Müller A.C., Voigts M., Krügel A., Ivers-Tiffée E.: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 875–882 (2002), doi: 10.1023/A:1020599525160

- [206] Hahn M., Schindler S., Triebs L.-C., Danzer M.A.: Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems, *Batteries*, **5**, 43 (2019), doi: 10.3390/batteries5020043
- [207] Boukamp B.A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1885–1894 (1995), doi: 10.1149/1.2044210
- [208] Macdonald J.R., Tuncer E.: Deconvolution of immittance data: Some old and new methods, *J. Electroanal. Chem.*, **602**, 255–262 (2007), doi: 10.1016/j.jelechem.2007.01.006
- [209] Boukamp B.A., Macdonald J.R.: Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions, *Solid State Ionics*, **74**, 85–101 (1994), doi: 10.1016/0167-2738(94)90440-5
- [210] Weiß A., Schindler S., Galbiati S., Danzer M.A., Zeis R.: Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra, *Electrochim. Acta*, **230**, 391–398 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.011
- [211] Leonide A., Sonn V., Weber A., Ivers-Tiffée E.: Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 36-41 (2008), doi: 10.1149/1.2801372
- [212] Tuncer E., Macdonald J.R.: Comparison of methods for estimating continuous distributions of relaxation times, *J. Appl. Phys.*, **99**, 74106 (2006), doi: 10.1063/1.2188053
- [213] Danzer M.A.: Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra, *Batteries*, **5**, 53 (2019), doi: 10.3390/batteries5030053
- [214] Ivers-Tiffée E., Weber A.: Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times, *J. Ceram. Soc. Japan*, **125**, 193–201 (2017), doi: 10.2109/jcersj2.16267
- [215] Illig J., Ender M., Weber A., Ivers-Tiffée E.: Modeling graphite anodes with serial and transmission line models, *J. Power Sources*, **282**, 335–347 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.038
- [216] Illig J., Ender M., Chrobak T., Schmidt J.P., Klotz D., Ivers-Tiffée E.: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 952-960 (2012), doi: 10.1149/2.030207jes
- [217] Schmidt J.P., Berg P., Schönleber M., Weber A., Ivers-Tiffée E.: The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **221**, 70–77 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.100
- [218] Schmidt J.P., Chrobak T., Ender M., Illig J., Klotz D., Ivers-Tiffée E.: Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, **196**, 5342–5348 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.121
- [219] Piao T., Park S.M., Doh C.H., Moon S.I.: Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2794–2798 (1999), doi: 10.1149/1.1392010
- [220] Xiang Y., Li J., Lei J., Liu D., Xie Z., Qu D., Li K., Deng T., Tang H.: Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress, *ChemSusChem*, **9**, 3023–3039 (2016), doi: 10.1002/cssc.201600943

- [221] Baginska M., Blaiszik B.J., Merriman R.J., Sottos N.R., Moore J.S., White S.R.: Autonomic Shutdown of Lithium-Ion Batteries Using Thermoresponsive Microspheres, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 583–590 (2012), doi: 10.1002/aenm.201100683
- [222] Cho T.-H., Tanaka M., Onishi H., Kondo Y., Nakamura T., Yamazaki H., Tanase S., Sakai T.: Battery performances and thermal stability of polyacrylonitrile nano-fiber-based nonwoven separators for Li-ion battery, *J. Power Sources*, **181**, 155–160 (2008), doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.010
- [223] Martinez-Cisneros C., Antonelli C., Levenfeld B., Varez A., Sanchez J.-Y.: Evaluation of polyolefin-based macroporous separators for high temperature Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **216**, 68–78 (2016), doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.105
- [224] Li Z., Pauric A. d., Goward G.R., Fuller T.J., Ziegelbauer J.M., Balogh M.P., Halalay I.C.: Manganese sequestration and improved high-temperature cycling of Li-ion batteries by polymeric aza-15-crown-5, *J. Power Sources*, **272**, 1134–1141 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.073
- [225] Ziv B., Levy N., Borgel V., Li Z., Levi M.D., Aurbach D., Pauric A. d., Goward G.R., Fuller T.J., Balogh M.P., Halalay I.C.: Manganese Sequestration and Li-Ion Batteries Durability Enhancement by Polymeric 18-Crown-6 Ethers, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, 1213-1217 (2014), doi: 10.1149/2.0091409jes
- [226] Banerjee A., Ziv B., Shilina Y., Luski S., Aurbach D., Halalay I.C.: Improving Stability of Li-Ion Batteries by Means of Transition Metal Ions Trapping Separators, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 1083-1094 (2016), doi: 10.1149/2.0081607jes
- [227] Banerjee A., Ziv B., Shilina Y., Luski S., Halalay I.C., Aurbach D.: Multifunctional Manganese Ions Trapping and Hydrofluoric Acid Scavenging Separator for Lithium Ion Batteries Based on Poly(ethylene- alternate- maleic acid) Dilithium Salt, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1601556 (2017), doi: 10.1002/aenm.201601556
- [228] Banerjee A., Ziv B., Luski S., Aurbach D., Halalay I.C.: Increasing the durability of Li-ion batteries by means of manganese ion trapping materials with nitrogen functionalities, *J. Power Sources*, **341**, 457–465 (2017), doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.036
- [229] Loveridge M., Remy G., Kourra N., Genieser R., Barai A., Lain M., Guo Y., Amor-Segan M., Williams M., Amietszajew T., Ellis M.; *et al.*: Looking Deeper into the Galaxy (Note 7), *Batteries*, **4**, 3 (2018), doi: 10.3390/batteries4010003
- [230] Scherer G.W., Drexhage M.G.: Stress in Leached Phase-Separated Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 419–426 (1985), doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb10168.x
- [231] Oka Y., Wahl J.M., Tomozawa M.: Swelling and mechanical strength of glass, *J. Non-Cryst. Solids*, **38-39**, 397–402 (1980), doi: 10.1016/0022-3093(80)90451-2
- [232] Ahmed A.A., El-Batal H.A., Ghoneim N.A., Khalifa F.A.: Leaching of some lithium silicate glasses and glass-ceramics by HCl, *J. Non-Cryst. Solids*, **41**, 57–70 (1980), doi: 10.1016/0022-3093(80)90191-X
- [233] Tanaka H., Yazawa T., Eguchi K., Nagasawa H., Matsuda N., Einishi T.: Precipitation of colloidal silica and pore size distribution in high silica porous glass, *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 301–309 (1984), doi: 10.1016/0022-3093(84)90054-1

- [234] Waldmann T., Iturrondobeitia A., Kasper M., Ghanbari N., Aguesse F., Bekaert E., Daniel L., Genies S., Gordon I.J., Löble M.W., Vito E. de; *et al.*: Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 2149–2164 (2016), doi: 10.1149/2.1211609jes
- [235] Bach T.C., Schuster S.F., Fleder E., Müller J., Brand M.J., Lorrmann H., Jossen A., SEXTL G.: Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression, *Journal of Energy Storage*, **5**, 212–223 (2016), doi: 10.1016/j.est.2016.01.003
- [236] Somerville L., Bareño J., Jennings P., McGordon A., Lyness C., Bloom I.: The Effect of Pre-Analysis Washing on the Surface Film of Graphite Electrodes, *Electrochim. Acta*, **206**, 70–76 (2016), doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.133
- [237] Williard N., Sood B., Osterman M., Pecht M.: Disassembly methodology for conducting failure analysis on lithium-ion batteries, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **22**, 1616–1630 (2011), doi: 10.1007/s10854-011-0452-4
- [238] Schönleber M., Klotz D., Ivers-Tiffée E.: A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochim. Acta*, **131**, 20–27 (2014), doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.034
- [239] Snyder M.J., Mesko M.G., Shelby J.E.: Volatilization of boron from E-glass melts, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 669–673 (2006), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.068
- [240] Tomozawa M., Takamori T.: Effect of Phase Separation on HF Etch Rate of Borosilicate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 301–304 (1977), doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb15546.x
- [241] Plakhotnyk A.V., Tarasova L.D., Ernst L., Schmutzler R.: Metathetical Reactions in the System Na(K)PF₆ - LiBF₄ - Aprotic Media, *Z. anorg. allg. Chem.*, **631**, 1840–1842 (2005), doi: 10.1002/zaac.200500111
- [242] Matsumoto K., Hagiwara R., Mazej Z., Goreschnik E., Zemva B.: Anomalously large formula unit volume and its effect on the thermal behavior of LiBF₄, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2138–2141 (2006), doi: 10.1021/jp0564795
- [243] Lipshutz B.H., Pegram J.J., Morey M.C.: Chemistry of β-trimethylsilylethanol. II. A new method for protection of an anomeric center in pyranosides, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4603–4606 (1981), doi: 10.1016/S0040-4039(01)82992-0
- [244] Wang A., Kadam S., Li H., Shi S., Qi Y.: Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *npj Comput. Mater.*, **4**, 359 (2018), doi: 10.1038/s41524-018-0064-0
- [245] Komaba S., Watanabe M., Groult H., Kumagai N.: Alkali carbonate-coated graphite electrode for lithium-ion batteries, *Carbon*, **46**, 1184–1193 (2008), doi: 10.1016/j.carbon.2008.04.021
- [246] Zhang Y., Gui Y., Wu X., Feng H., Wang L., Zhang A., Li X., Xia T., Zhang L., Zhang P., Zhang C.: Application of Na₂CO₃ Additive in Graphite Anode for Commercial Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, 120–123 (2009), doi: 10.1149/1.3115364
- [247] Zhang S.: Effect of Li₂CO₃-coating on the performance of natural graphite in Li-ion battery, *Electrochem. Commun.*, **5**, 979–982 (2003), doi: 10.1016/j.elecom.2003.09.014

- [248] Naumkin, A.V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S.W.; Powell, C.J.: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, *NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*; 2012, doi: 10.18434/T4T88K
- [249] Zhou J.-H., Sui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K.: Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR, *Carbon*, **45**, 785–796 (2007), doi: 10.1016/j.carbon.2006.11.019
- [250] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M.: On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 8036–8038 (2006), doi: 10.1016/j.apsusc.2005.10.044
- [251] Amaral I.F., Granja P.L., Barbosa M.A.: Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FT-IR and SEM study, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **16**, 1575–1593 (2005), doi: 10.1163/156856205774576736
- [252] Di Li, Haneda H., Labhsetwar N.K., Hishita S., Ohashi N.: Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 579–584 (2005), doi: 10.1016/j.cplett.2004.11.126
- [253] Ennaceur M.M., Terreault B.: XPS study of the process of oxygen gettering by thin films of PACVD boron, *J. Nucl. Mater.*, **280**, 33–38 (2000), doi: 10.1016/S0022-3115(00)00037-4
- [254] Dilsiz N., Wightman J.P.: Surface analysis of unsized and sized carbon fibers, *Carbon*, **37**, 1105–1114 (1999), doi: 10.1016/S0008-6223(98)00300-5
- [255] Sprenger D., Bach H., Meisel W., Gütlich P.: Discrete bond model (DBM) of sodium silicate glasses derived from XPS, Raman and NMR measurements, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 187–203 (1993), doi: 10.1016/0022-3093(93)90223-K
- [256] Moddeman W.E., Burke A.R., Bowling W.C., Foose D.S.: Surface oxides of boron and B₁₂O₂ as determined by XPS, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 224–232 (1989), doi: 10.1002/sia.740140503
- [257] Garfunkel E.L., Ding X., Dong G., Yang S., Hou X., Wang X.: The coadsorption of sodium and oxygen on Ag(100): an XPS, UPS and HREELS study, *Surf. Sci.*, **164**, 511–525 (1985), doi: 10.1016/0039-6028(85)90763-0
- [258] Jamnik J.: Impedance spectroscopy of mixed conductors with semi-blocking boundaries, *Solid State Ionics*, **157**, 19–28 (2003), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00183-2
- [259] Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Bueno P., Longo E., Bulhões L.O.S.: Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 229–234 (1998), doi: 10.1016/S0022-0728(98)00115-6
- [260] Gabano J.-D., Poinot T., Huard B.: Bounded diffusion impedance characterization of battery electrodes using fractional modeling, *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.*, **47**, 164–177 (2017), doi: 10.1016/j.cnsns.2016.11.016
- [261] Huang J.: Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond, *Electrochim. Acta*, **281**, 170–188 (2018), doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.136

- [262] Barré A, Deguilhem B., Grolleau S., Gérard M., Suard F., Riu D.: A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *J. Power Sources*, **241**, 680–689 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040
- [263] Vetter J., Novák P., Wagner M.R., Veit C., Möller K.-C., Besenhard J.O., Winter M., Wohlfahrt-Mehrens M., Vogler C., Hammouche A.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **147**, 269–281 (2005), doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006
- [264] Cho T.-H., Tanaka M., Ohnishi H., Kondo Y., Yoshikazu M., Nakamura T., Sakai T.: Composite nonwoven separator for lithium-ion battery: Development and characterization, *J. Power Sources*, **195**, 4272–4277 (2010), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.018
- [265] Jung Y.-C., Kim S.-K., Kim M.-S., Lee J.-H., Han M.-S., Kim D.-H., Shin W.-C., Ue M., Kim D.-W.: Ceramic separators based on Li⁺-conducting inorganic electrolyte for high-performance lithium-ion batteries with enhanced safety, *J. Power Sources*, **293**, 675–683 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.001
- [266] Esemann H., Römer-Scheuermann G., Schnell R., Sparschuh G.: Batterieseparator, Welt-Patentanmeldung WO2010149265A1, Prioritätsdatum 25.06.2009
- [267] Barai A., Chouchelamane G.H., Guo Y., McGordon A., Jennings P.: A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, **280**, 74–80 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.097
- [268] Flaris V., Zipper M.D., Simon G.P., Hill A.J.: Compatibilized linear low-density polyethylene/isotactic polypropylene blends studied by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 28–33 (1995), doi: 10.1002/pen.760350105

Liste eigener Veröffentlichungen

Begutachtete Veröffentlichungen

Schadeck U., Hahn M., Gerdes T., Krenkel W., Danzer M.A., Moos R., Sodium Borosilicate Glass Separators as an Electrolyte Additive Donor for Improving the Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A3416-A3424 (2019), doi: 10.1149/2.1011914jes

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Zettl H., Gerdes T., Moos R.: Flexible, Heat-Resistant, and Flame-Retardant Glass Fiber Nonwoven/Glass Platelet Composite Separator for Lithium-Ion Batteries, *Energies*, **11**, 999 (2018), doi: 10.3390/en11040999

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Gerdes T., Willert-Porada M., Moos R.: Porous and non-porous micrometer-sized glass platelets as separators for lithium-ion batteries, *J. Membr. Sci.*, **550**, 518–525 (2018), doi: 10.1016/j.memsci.2017.10.061

Schmid M., Schadeck U., Willert-Porada M.: Development of silica based coatings on zinc particles for improved oxidation behavior in battery applications, *Surf. Coat. Technol.*, **310**, 51–58 (2017), doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.044

Tagungsbeiträge

Schmid M., Schadeck U., Willert-Porada M.: Oxidation behavior of zinc particles with functional oxide layers: Comparison of different Coating Processes, Materials Science Engineering (MSE) 23.-25.09.2014, Darmstadt, Deutschland, Posterbeitrag

Schadeck U., Schmid M., Willert-Porada M.: Coating of zinc with nanosized silica: preparation and electrochemical oxidation behaviour, The Energy & Materials Research Conference (EMR) 25.-27.02.2015, Madrid, Spanien, Posterbeitrag

Schmid M., Schadeck U., Willert-Porada M.: Influence of SiO₂ coatings on the kinetic of zinc oxidation, Energy Materials & Research Conference (EMR) 25.-27.02.2015, Madrid, Spanien, Vortrag

Schadeck U., Füller A., Zettl H., Kyrgyzbaev K., Gerdes T., Willert-Porada M.: Aktive Glasflake-Composite-Separatoren für Li-Ionen-Batterien, Batterieforum Deutschland 06.-08.04.2016, Berlin, Deutschland, Posterbeitrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Willert-Porada M., Gerdes T.: Preparation of a glass-based separator for lithium-ion batteries, The Energy & Materials Research Conference (EMR) 05.-07.04.2017, Lissabon, Portugal, Vortrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Gerdes T., Willert-Porada M., Moos R.: Porous and non-porous micrometer-sized glass platelets as separators for lithium-ion batteries, German Israeli Battery School (GIBS) 10.-13.09.2017, Hadera, Israel, Vortrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Gerdes T., Willert-Porada M., Moos R.: Glass separators for lithium-ion batteries, German Israeli Battery School (GIBS) 10.-13.09.2017, Hadera, Israel, Posterbeitrag

Schadeck U., Füller A., Zettl H., Kyrgyzbaev K., Gerdes T., Willert-Porada M.: Glasbasierte Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien, Batterieforum Deutschland 24.-26.01.2018, Berlin, Deutschland, Posterbeitrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Krenkel W., Gerdes T.: Glass Separator for Li-Ion Batteries, Joint Meeting of DGG, Germany & CSS, Czech Republic & SSS, Slovakia 28.-30.05.2018, Bayreuth, Deutschland, Vortrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Krenkel W., Gerdes T.: Influence of sodium in glass separators on the performance of Li-ion batteries, Joint Meeting of DGG, Germany & CSS, Czech Republic & SSS, Slovakia 28.-30.05.2018, Bayreuth, Deutschland, Vortrag

Schadeck U., Füller A., Zettl H., Kyrgyzbaev K., Gerdes T., Moos R.: Glasbasierte Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien, Industriearbeitskreis (IAK) Forschung & Technologie, VDMA – Forum Glastechnik 28.08.2018, Frankfurt, Deutschland, Vortrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Krenkel W., Gerdes T., Moos R.: Electrochemically Active Glass Separators for Lithium-Ion Batteries, The Energy & Materials Research Conference (EMR) 08.-09.11.2018, Torremolinos, Málaga, Spanien, Vortrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Krenkel W., Gerdes T., Moos R.: Flexible, Heat-Resistant, and Flame-Retardant Glass Fiber Nonwoven/Glass Platelet Composite Separator for Lithium-Ion Batteries, The Energy & Materials Research Conference (EMR) 08.-09.11.2018, Torremolinos, Málaga, Spanien, Posterbeitrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Krenkel W., Gerdes T., Moos R.: Electrochemically Active Glass Separators for Lithium-Ion Batteries, World Electrochemistry Congress 2019 (WEC) 24.-27.03.2019 Stockholm, Schweden, Vortrag

Schadeck U., Kyrgyzbaev K., Krenkel W., Gerdes T., Moos R.: Flexible, Heat-Resistant, and Flame-Retardant Glass Fiber Nonwoven/Glass Platelet Composite Separator for Lithium-Ion Batteries, World Electrochemistry Congress 2019 (WEC) 24.-27.03.2019 Stockholm, Schweden, Posterbeitrag

Patentanmeldungen

Saberi A., Schadeck U., Schmid M., Willert-Porada M.: Zur Herstellung einer Anode geeignete Metallpartikel, Herstellung einer Anode, hergestellte Anode und elektrochemische Zelle mit der hergestellten Anode, Welt-Patentanmeldung WO2017092981A1, Prioritätsdatum 03.12.2015

Gerdes T., Schadeck U., Zettl H.: Glasbasierter Batterieseparator, Welt-Patentanmeldung WO2018185075A2, Prioritätsdatum 03.04.2017

Gerdes T., Schadeck U.: Verfahren zum direkten Aufbringen von glasbasierten Separatoren auf Batterieelektroden, Dt. Patentanmeldung DE102017007858A1, Prioritätsdatum 03.04.2017