

# **Optische Zellsensoren für die Batterieüberwachung: Effekt, Messprinzip und Umsetzung**

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
Fachbereich Physik  
der Universität Hamburg**

**vorgelegt von**

**Dipl.-Phys. Valentin Roscher**

**Hamburg  
2018**



---

Gutachter der Dissertation	Prof. Dr. Kornelius Nielsch Prof. Dr.-Ing. Karl-Ragmar Riemschneider
Zusammensetzung der Prüfungskommission	Prof. Dr. Michael A. Rübhausen Prof. Dr. Robert H. Blick Prof. Dr. Kornelius Nielsch Prof. Dr.-Ing. Karl-Ragmar Riemschneider Prof. Dr. Gabriel Bester
Vorsitzender der Prüfungskommission	Prof. Dr. Michael A. Rübhausen
Datum der Disputation	21.09.2018
Vorsitzender Fach-Promotionsausschuss Physik	Prof. Dr. Wolfgang Hansen
Leiter des Fachbereichs Physik	Prof. Dr. Michael Potthoff
Dekan der Fakultät MIN	Prof. Dr. Heinrich Graener



---

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit betrachtet einen neuen Ansatz, den aktuellen Zustand von Batterien zu ermitteln. Komplementär zu herkömmlichen Messprinzipien, die von elektrischen Größen ausgehen, wird eine Methode vorgestellt, die die chemischen Vorgänge an der Elektrode direkt auswertbar macht.

Ziel war es dabei, die optische Beobachtung von Kathodenvorgängen während des Batteriebetriebs zu ermöglichen („in operando“). In der Arbeit werden Untersuchungen an Testzellen mit optischem Fenster dargestellt, wobei verschiedene Materialkombinationen zum Einsatz kommen. Dabei wurde erfolgreich gezeigt, dass es einen engen Zusammenhang zwischen dem Ladezustand der Zellen und der gemessenen Reflektivität gibt, wenn ein Markermaterial in die Elektrode eingebracht wird. Die physikalisch-chemischen Ursachen der optischen Veränderungen in der Elektrode werden unter anderem mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Abschließend wird die Integration von Lichtwellenleitern in experimentelle Pouch-Batteriezellen gezeigt. Auch in diesem Aufbau wurde ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen optischen Messsignal und dem Ladezustand der Zelle gefunden.

## Abstract

In this thesis, I present a novel approach to determine the current state of a battery. Complementary to conventional measuring principles based on electrical measurements, I present a method that grants direct access to the chemical processes at the electrode.

The goal is to enable the observation of cathode processes during battery operation („in operando“). Investigations on test cells with optical windows are presented using different combinations of materials. It was successfully shown that a close relationship between the state of charge of the cells and the measured reflectivity exists when a marker material is introduced into the electrode. The physical and chemical causes of the optical changes in the electrode are examined by Raman spectroscopy among other methods.

Finally, the integration of optical waveguides into experimental pouch battery cells is presented. In this setup, a relationship between the measured transmission and the state of charge of the cell was also found.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Batterien als Energiespeicher . . . . .	2
1.2	Chemie und Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	3
1.3	Batterieüberwachung . . . . .	6
1.3.1	Übliche Verfahren und Messgrößen . . . . .	6
1.3.2	Weitere Methoden der Zustandsbestimmung . . . . .	8
1.4	Motivation und Ziel der Arbeit . . . . .	11
1.5	Forschungsfragen und Aufbau der Arbeit . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Stand der optischen Messtechnik</b>	<b>15</b>
2.1	Relevante optische Messmethoden . . . . .	15
2.1.1	Grundbegriffe . . . . .	15
2.1.2	Spektroskopie . . . . .	16
2.1.3	Transparent-leitfähige sowie elektrochrome Materialien . . . . .	17
2.2	Optische Batteriesensorik . . . . .	18
2.3	Optische Fasersensorik . . . . .	19
2.3.1	Grundkonzepte . . . . .	19
2.3.2	Einsatz in Messsonden . . . . .	22
2.4	Zusammenfassung der optischen Messtechnik . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Aufbau der Testzellen und Messmethoden</b>	<b>23</b>
3.1	Überblick und Einordnung . . . . .	23
3.2	Fertigung der Batterieelektroden . . . . .	24
3.2.1	Materialien . . . . .	24
3.2.2	Slurry- und Elektrodenherstellung . . . . .	24
3.3	Aufbau der Messzellen . . . . .	25
3.3.1	Aufbau und Bestückung der Fensterzelle . . . . .	25
3.3.2	Elektrodenanordnung . . . . .	26

3.4	Messdatenaufnahme und Zyklisierung . . . . .	28
3.4.1	Zykliersystem . . . . .	28
3.4.2	Vermeidung von Quereinflüssen . . . . .	31
3.5	Grundfunktionen der Bildauswertung . . . . .	31
3.5.1	Auswahl der beobachteten Flächen . . . . .	31
3.5.2	Schritte der Bildvorverarbeitung . . . . .	33
3.6	Zur Materialcharakterisierung eingesetzte Messverfahren . . . . .	34
3.6.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	34
3.6.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	35
3.6.3	Raman-Spektroskopie . . . . .	36
3.7	Zusammenfassung der experimentellen Grundlagen . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Elektrodenuntersuchungen in Fensterzellen</b>	<b>39</b>
4.1	Ziele und Vorgehensweise . . . . .	39
4.2	Voruntersuchungen . . . . .	42
4.2.1	Vorversuche mit Graphitelektroden . . . . .	42
4.2.2	Vorversuche mit Eisenphosphatelektroden . . . . .	44
4.2.3	Vorversuche mit Kathoden aus Lithiumeisenphosphat und Kohlenstoff . . . . .	46
4.2.4	Vorversuche mit ITO als Markermaterial . . . . .	48
4.3	Vertiefende Untersuchungen . . . . .	50
4.3.1	Beobachtung der gesamten Elektrodenoberfläche . . . . .	50
4.3.2	Beobachtung der Elektrodenrückseite . . . . .	52
4.3.3	Kathode und Anode im Sichtfenster . . . . .	54
4.4	Separierung des Verhaltens von Indiumzinnoxid . . . . .	54
4.4.1	Elektroden aus Indiumzinnoxid . . . . .	54
4.4.2	Zwei Kathoden im Sichtfenster . . . . .	55
4.4.3	ITO-beschichtetes Glas als Kathode . . . . .	57
4.5	Zusammenfassung der Untersuchungen mit Fensterzellen . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Charakteristik und orts aufgelöste Ausdehnung des Effekts</b>	<b>59</b>
5.1	Flächenintegrale Beziehung zwischen Reflektivität und Ladung . . . . .	59
5.1.1	Zeitliches Verhalten . . . . .	59
5.1.2	Charakteristische Abhängigkeiten von Spannung und Ladung . . . . .	60
5.1.3	Sensorisch nutzbarer Zusammenhang . . . . .	63
5.2	Bildverarbeitung und orts aufgelöste Analyse . . . . .	64
5.2.1	Bildverarbeitung . . . . .	65

5.2.2 Ortsaufgelöste Beziehung zwischen Reflektivität und Ionenbeladung . . . . .	66
5.3 Nutzung des Effekts in der Materialforschung . . . . .	69
5.4 Schlussfolgerung . . . . .	70
<b>6 Physikalische Effektanalyse des elektrochromen Markers</b>	<b>71</b>
6.1 Raman-Spektroskopie in situ während der Zyklisierung . . . . .	73
6.2 Spektrale Untersuchung und Kalibrierproblematik . . . . .	76
6.3 Interpretation der Messergebnisse an reinen ITO-Elektroden . . . . .	79
6.4 Mischungsverhältnisse und Kapazität . . . . .	79
6.5 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie . . . . .	83
6.6 Zusammenfassung und Bewertung der Effektursachen . . . . .	88
<b>7 Systemintegration von optischen Fasersonden</b>	<b>91</b>
7.1 Fasereinbringung in die Zelle . . . . .	91
7.1.1 Mechanische Einbringung in Pouchzellen . . . . .	92
7.1.2 Ansteuerung und optische Datennahme . . . . .	94
7.1.3 Erstellte Proben . . . . .	95
7.2 Ergebnisse der Fasermessungen . . . . .	95
7.2.1 ITO-beschichtete Fasern auf LFP+C-Elektrode . . . . .	95
7.2.2 LFP+ITO-beschichtete Faser auf LFP+C-Elektrode . . . . .	96
7.2.3 Zwei Fasern mit LFP+ITO- und LFP+C-Beschichtung auf LFP+C-Elektrode . . . . .	97
7.2.4 LFP+ITO-beschichtete Faser auf LFP+ITO-Elektrode . . . . .	98
7.3 Kompensation von Quereinflüssen . . . . .	100
7.4 Modulare Einzelzellensensoren . . . . .	102
7.5 Zusammenfassung . . . . .	104
<b>8 Zusammenfassung und Perspektiven</b>	<b>105</b>
8.1 Zusammenfassung . . . . .	105
8.2 Gesamtbewertung und Einordnung . . . . .	106
8.3 Ausblick . . . . .	107
<b>Anhang</b>	<b>109</b>
<b>A Weitere Untersuchungen und Projekte</b>	<b>109</b>
A.1 Optisches Sensormodul für Einzelzellensensoren . . . . .	109
A.2 EIS – Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	112
A.3 Durchgeführte Projekte mit Bezug zu den dargestellten Arbeiten . . . . .	113

<b>B Zusatzuntersuchungen</b>	<b>115</b>
B.1 Simulation des Verhaltens innerhalb der Elektrode . . . . .	115
B.2 Raman-Spektroskopie . . . . .	118
B.3 Voruntersuchungen und Blindproben . . . . .	121
B.4 Übersicht über ausgewählte Messreihen . . . . .	122
<b>C Software und Dokumentation</b>	<b>135</b>
C.1 Programmskripte . . . . .	135
C.2 Materialzusammensetzungen und Messreihen . . . . .	136
C.3 Messgeräte und Materialien . . . . .	141
<b>D Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen</b>	<b>143</b>
<b>E Einordnung der betreuten studentischen Arbeiten</b>	<b>145</b>
<b>Verzeichnisse und Formales</b>	<b>148</b>
Glossar . . . . .	148
Abbildungsverzeichnis . . . . .	150
Tabellenverzeichnis . . . . .	154
Literaturverzeichnis . . . . .	157
Danksagung . . . . .	165
Lebenslauf . . . . .	167
Eidesstattliche Erklärung . . . . .	169





# Kapitel 1

## Einleitung und Zielsetzung

Aufladbare Batterien spielen heute in nahezu allen Lebensbereichen eine wichtige Rolle. Sie versorgen Mobiltelefone und Laptops, dienen als Notstromversorgung, puffern unser Stromnetz in stationären Anwendungen und ermöglichen neue Automobilantriebe.

Lithium-Ionen-Batterien haben wegen der hohen Energie- und Leistungsdichte sowie der überzeugenden Lebensdauer einen immer größeren Anteil. Ein Nachteil der Lithium-Ionen-Batterien ist die besondere Empfindlichkeit gegenüber Überladung und Tiefentladung. Sie nehmen zudem bei der Nutzung außerhalb eines engen Temperaturbereichs irreversibel Schaden und stellen dann eine Brandgefahr dar. Sie erfordern daher im Vergleich mit anderen Batterietechnologien einen erhöhten Aufwand für die Batterieüberwachung.

Bisher werden zur ständigen Überwachung von Batteriezellen fast ausschließlich die Klemmspannung, der fließende Strom und die Temperatur herangezogen. Diese Messgrößen reichen für eine präzise Bestimmung des Batteriezustandes jedoch häufig nicht aus.

Zusätzliche Messverfahren wie zum Beispiel die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [1, 2] sowie umfangreiche physikalische Charakterisierungsmethoden (z. B. Raman-Spektroskopie, verschiedene Diffraktometriemethoden) stehen grundsätzlich als Methoden zur Verfügung. Sie werden jedoch nur im Labor genutzt. Die hohen Kosten und die Komplexität der existierenden technischen Lösungen erlauben bisher keinen Einsatz im laufenden Betrieb von kommerziellen Batteriezellen.

Die Integration zusätzlicher signifikanter Messmethoden in den laufenden Betrieb der technischen Anwendung ist Gegenstand von Forschungsarbeiten in der Arbeitsgruppe an der HAW Hamburg. Hierfür sollen Zellensensoren, die drahtlos mit dem Batterie-Management-System kommunizieren, direkt in den Innenraum der Zellen eingesetzt werden. Somit ist eine physische Verbindung nach außen nicht mehr notwendig [I3, I4, I5]. Durch diese Positionierung haben diese Zellensensoren das Potential, auch den chemischen Batterieprozess mit weiteren Methoden direkt zu überwachen. Vorgeschlagen sind dafür unter anderem die Auswertung einer dritten Elektrode als sogenannte Referenzelektrode [6], pH-Messungen innerhalb der Zellen [7] oder die Erfassung der mechanischen Ausdehnung der Elektroden während des Betriebs [8]. Auch die Methode der Impedanzspektroskopie kann mit diesen Sensoren im Batteriebetrieb in Fahrzeugen nutzbar gemacht werden [I9, I10]. In diesen Vorarbeiten wurde deutlich: Je mehr Messgrößen verfügbar werden, desto besser gelingt die Batterieüberwachung. Dies motivierte die vorliegende Arbeit.

Es werden Ansätze für eine optische Untersuchungsmethode vorgestellt, die den chemischen Batterie-ladezustand direkt abbildet. Die Messmethode ist in der Lage, den Ladezustand aus einer optischen Beobachtung der Elektroden abzuleiten. Die Messungen sind nicht von Effekten wie Überspannun-

gen oder Integrationsfehlern der Strommessung betroffen, weil der chemische Zustand unmittelbar ausgewertet wird.

Diese neue Messmethode bietet zwei Einsatzmöglichkeiten. Zum einen ist eine Nutzung im Laborumfeld möglich. Hier erlaubt es die vorgestellte Methode, elektrochemische und physikalische Prozesse in der Zelle mit optischen Mitteln direkt zu beobachten und zu bewerten.

Zum anderen wird ein Ansatz gezeigt, wie der Elektrodenzustand auch in kommerziellen Batteriezellen beobachtet werden kann. Damit kann die Ladung und Entladung direkt überwacht werden und die bisherigen Messverfahren komplementär ergänzt werden.

### 1.1 Batterien als Energiespeicher

Batterien dienen der Speicherung elektrischer Energie. Diese wird durch eine chemische Reaktion in einer Batteriezelle zwischen zwei Elektroden umgesetzt, die elektrisch getrennt sind. Über einen Elektrolyten ist jedoch ein Ionenaustausch möglich. Häufig sind die Elektroden durch einen teildurchlässigen Separator getrennt. Die Elektroden weisen dabei jeweils unterschiedliche Potentiale auf, so dass das Schließen eines äußeren Stromkreises zu einem inneren Ionenfluss und einem äußeren Elektronenstrom führt (siehe 1.1).

Nicht wiederaufladbare Batterien werden dabei als Primärbatterien und wiederaufladbare Batterien als Sekundärbatterien oder Akkumulatoren bezeichnet. Seit über 150 Jahren ist die Blei-Säure-Batterie bekannt, die auch heute noch als Auto-Starterbatterie weit verbreitet ist. Die Energiedichte wiederaufladbarer Zellen konnte mit der Entwicklung neuer Batterietechnologien erhöht werden. Hier sind unter anderem Nickel-Metallhydrid-Zellen (Ni-MH) zu nennen. Sie fand zunächst in tragbaren Computer und Mobiltelefonen Anwendung und ermöglichte erste Elektroautos mit akzeptablen Reichweiten (z. B. GM EV1, Toyota Prius).

Ab den 1990er Jahren wurde die Lithium-Ionen-Batterie kommerziell verfügbar, die sich den bisherigen Technologien in vielen Kategorien überlegen zeigt. Zu nennen sind hier die deutlich höhere Zellspannung bis 4,5 V und damit bessere Energie- und Leistungsdichte, eine exzellente Energieeffizienz von bis zu 95%<sup>1</sup> und die hohe Lebensdauer bis zu 1000 Zyklen bzw. bis zu 10 000 Zyklen für Lithium-Titanat-Zellen (LTO). Nachteile sind dagegen hohe Kosten und ein erhöhter Bedarf an Sicherungssystemen. Dieser ist in der höheren Energiedichte sowie in der Verwendung brennbarer, organischer Lösemittel und Graphit in der Anode begründet. Um diesen Nachteil auszugleichen, ist eine umfangreiche Batterieüberwachung erforderlich.

Lithium-Ionen-Batterien lassen sich als derzeit weitgehend favorisierte Batterietechnik in verschiedene Technologien aufgliedern. Diese können Anforderungen an die Energie- und Leistungsdichte, die Sicherheit im Betrieb und die Lebensdauer in unterschiedlichem Maße erfüllen. Aufgrund der guten Sicherheitseigenschaften, der Hochstromfähigkeit und der hohen Bedeutung im Markt wurde Lithiumeisenphosphat (LFP) repräsentativ für die aktuellen Lithium-Ionen-Technologien untersucht.

---

<sup>1</sup> Für Blei-Säure sind eine Effizienz von 65% typisch, für Ni-MH gelten Werte von 85%.

## 1.2 Chemie und Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien

Die meisten heute verfügbaren wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien sind nach einem festen Schema aufgebaut. Hier liegen sich zwei Elektroden einander gegenüber. Sie werden in der Batterieforschung als Kathode (positive Elektrode) und Anode (negative Elektrode) bezeichnet. Diese Bezeichnungen gehen auf Primärbatterien zurück, die ausschließlich entladen werden können.

Wird die Zelle über eine elektrische Last entladen, fließen Lithiumionen von der Anode zur Kathode, während die dazugehörigen Elektronen über die Last fließen und dort z. B. mechanische Arbeit verrichten können. Wird stattdessen eine Spannungsquelle zwischen die Elektroden geschaltet, deren Spannung über der Ruhespannung der Zelle liegt, fließen Ionen und Elektronen von der Kathode zur Anode und die Zelle wird geladen (siehe Abbildung 1.1). Eine Übersicht über Kathodenmaterialien zeigt Tabelle 1.1. Als Anode kommen in den meisten aktuellen Lithium-Ionen-Batterien verschiedene Kohlenstoffformen zum Einsatz.

Die Elektroden sind durch einen elektrisch nicht leitfähigen, jedoch ionenleitenden Separator getrennt. Elektroden und Separator sind von dem Elektrolyten durchtränkt, der typischerweise aus einem organischen Lösemittel (z. B. Dimethylcarbonat/Ethylencarbonat) und einem Leitsalz für Lithiumionen (z. B. Lithiumhexafluorophosphat,  $\text{LiPF}_6$ ) besteht [11].

Tabelle 1.1 zeigt die derzeit wichtigsten Technologien für die Kathodenseite sowie zwei Technologien, die in der nahen Zukunft erfolgreich sein könnten. In der vorliegenden Arbeit wurde der Schwerpunkt auf das Kathodenmaterial Lithiumeisenphosphat (LFP) gelegt, da es bei niedrigen Kosten eine sehr gute Zyklenstabilität aufweist. Lithium-Eisenphosphat-Batterien sind sicherer<sup>2</sup> und haben eine höhere Lebensdauer sowie eine höhere Leistungsdichte als die meisten anderen Lithium-Ionen-Batterietypen. Wegen ihrer niedrigeren Zellenspannung von ca. 3,4 V haben sie jedoch eine geringere Energiedichte. Das verwendete Eisenphosphat ist weniger schädlich für Gesundheit und Umwelt als zum Beispiel Kobalt.

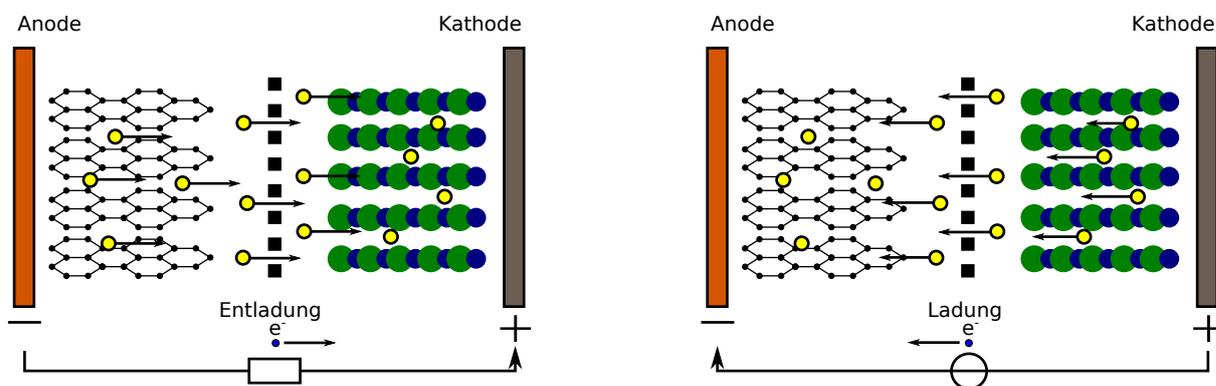


Abbildung 1.1 Ein- und Auslagerung von Lithiumionen in den Elektroden. Während des Entladevorgangs kommt es zur Einlagerung in der  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode, während des Ladevorgangs werden Lithiumionen in der Graphitanode eingelagert. Die Lithiumionen durchwandern dabei den ionendurchlässigen Separator. Der ausgleichende Elektronenfluss kann elektrische Leistung liefern oder solche beim Laden aufnehmen.

<sup>2</sup> Unter anderem ist die Sauerstofffreisetzung bei Übertemperatur erschwert. Damit setzt der sogenannte Thermal Runaway als selbstverstärkende exotherme Reaktion erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen ein [11].

Material	Chem. Formel	Spannung [V]	Kapazität [mAh/g]	Preis	Sicherheit	Zyklusstabilität
Li-Kobalt	LiCoO <sub>2</sub>	3,9	150	- -	-	-
Li-Nickel	LiNiO <sub>2</sub>	3,8	170	- -	-	-
Li-Mangan	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,0	120	+	+	0
Li-NMC	Li(NiCoMn)O <sub>2</sub>	3,9	130-160	0	0	0
Li-LFP	LiFePO <sub>4</sub>	3,4	160	+	++	++
Li-Schwefel <sup>a)</sup>	Li-S	1,7-2,5	700-1200	?	0	- -
Li-Luft <sup>a)</sup>	Li <sub>2</sub> O	2,9	590 (Zelle), 4100 (theor.)	?	-	- -
Blei-Säure <sup>b)</sup>	PbO <sub>2</sub> /PbSO <sub>4</sub>	2,1	15 (Zelle)	+	0	- -
Ni-Cadmium <sup>b)</sup>	NiCd	1,2	45 (Zelle)	+	+	0
Ni-Metallhydrid <sup>b)</sup>	NiOOH-MeH	1,2	60 (Zelle)	0	+	-

<sup>a)</sup> Noch nicht kommerziell verfügbar. <sup>b)</sup> Nicht auf Lithium basierende Technologien zum Vergleich.

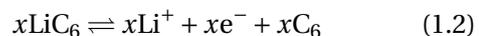
Tabelle 1.1 Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihre Eigenschaften. Modifiziert und ergänzt nach [12] und [13]. Mit Ausnahme der Lithium-Luft-Zelle und der Vergleichstechnologien sind alle Kapazitätsangaben in mAh pro Gramm Aktivmaterial in der Kathode angegeben.

Lithium-Eisenphosphat-Zellen, entsprechen dem typischen Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien. Als energiespeichernde chemische Reaktion wirkt in Lithium-Eisenphosphat-Batterien die folgende Redoxreaktion [14]:

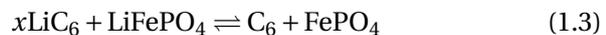
Kathodenreaktion



Anodenreaktion



Gesamtreaktion



Das Anoden- und Kathodenmaterial wird als Aktivmaterial bezeichnet. Es ist mithilfe von Binder (zumeist PVDF) auf Metallfolien als Stromableiter aufgebracht. Für die Anode kommt meist Kupfer zum Einsatz, für die Kathode Aluminium. Typische Konstruktionsformen für Batteriezellen sind:

- Die **Rundzelle**, in der die Elektroden aufgewickelt werden (Abbildung 1.2 links). Sie haben eine starre zylindrische Aluminiumhülle.
- Die **Pouchzelle**, in der gefaltete oder geschnittene Elektroden einander gegenüberliegen (Abbildung 1.2 rechts). Sie werden mit einer dünnen metallisierten Folie umschlossen.
- Die **prismatische Zelle**, in der die Elektroden wie in der Pouchzelle angeordnet sind, die allerdings wie die Rundzelle über eine starre Hülle verfügt.

Rundzellen sind weniger komplex in der Herstellung, da die Folien nicht geschnitten und geschichtet werden müssen. Das zylindrische Gehäuse hat jedoch ein für die Packungsdichte bei vielen Zellen sowie für kompakte Geräte ungünstiges Format. Pouchzellen kommen überwiegend in Kleingeräten und bei besonderen Platzverhältnissen des Einbaus zum Einsatz, sind jedoch weniger resistent gegen Druckbelastungen und anfällig für durch die dünne Folienhülle eindringende Feuchtigkeit. Prismatische Zellen sind etwas aufwändiger in der Herstellung, haben jedoch einen für die Integration vieler Zellen günstige Form und sind mechanisch stabil.

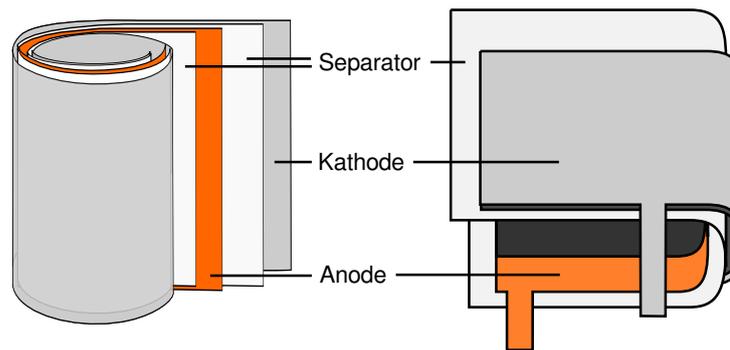


Abbildung 1.2 Schematische Anordnung von Batterieelektroden. Der Elektrodenwickel wird anschließend in ein Gehäuse eingebracht und mit dem Elektrolyten geflutet. **Links:** Elektroden in einer Rundzelle. **Rechts:** Elektroden in einer Pouch- oder prismatischen Zelle. Diese Lagen können mehrfach gestapelt werden.

Von den typischen Materialien und Aufbauten weichen einige Technologien ab. Zu nennen ist die Lithium-Titanat-Zelle, in der  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anstelle von Kohlenstoff in der Anode eingesetzt wird. Ferner besteht in Lithium-Luft-Zellen die Anode aus elementarem Lithium und die Kathode aus einer katalytischen Schicht und durchströmendem Sauerstoffgas, so dass eine sehr hohe Energiedichte erreicht werden kann. Ein aktuelles Forschungsthema sind Feststoff-Lithiumbatterien (Solid State Batteries), in denen ein Feststoff-Elektrolyt die Funktionen des flüssigen Elektrolyten sowie des Separators übernimmt.

## 1.3 Batterieüberwachung

### 1.3.1 Übliche Verfahren und Messgrößen

Übliche Messgrößen in der Batteriesensorik sind der Batteriestrom, die Batteriespannung und die Temperatur. Bei Batterien aus mehreren Zellen werden oftmals auch die Einzelspannungen erfasst. Die Temperatur wird in Anwendungen mit hohem Leistungsbedarf oft an mehreren Orten in der Batterie gemessen. Für jeden Strang, der aus in Serie geschalteten Zellen gebildet wird, kann ein Gesamtstrom gemessen werden. Dieser ist für jede Zelle in diesem Strang gleich. Ein Batteriemanagementsystem (BMS) wertet diese Daten aus und führt die Batterieüberwachung durch.

Ein zentrales Ziel der Batterieüberwachung ist die Erfassung des aktuellen Ladezustandes (State of Charge, SOC). Sie gibt den Anteil der entladbaren Kapazität an der nutzbaren Kapazität an [15] (siehe Gleichung 1.4). Abweichend wird der SOC auch als Anteil der Nennkapazität gegeben [16]. Der Unterschied zwischen nutzbarer Kapazität und Nennkapazität ergibt sich durch die Zellenalterung. Dieses Verhältnis kann über den Alterungszustand angegeben werden (State of Health, SOH). Für einige Systeme ist die Funktionstüchtigkeit (State of Function, SOF) eine Kenngröße, die angibt, ob die Batterie eine bestimmte Aufgabe, beispielsweise einen Motorstart oder das Erreichen eines bestimmten Ziels eines Elektroautos, einmalig zuverlässig erfüllen kann [17]. Gelegentlich wird auch der Entladezustand (Depth of Discharge, DOD) verwendet, der als Umkehrung des SOC definiert ist:

$$\text{SOC [in \%]} = \frac{\text{entladbare Kapazität [Ah]}}{\text{nutzbare Kapazität [Ah]}} \cdot 100\% \quad (1.4)$$

$$\text{DOD [in \%]} = 100 \% - \text{SOC [in \%]} \quad (1.5)$$

$$\text{SOH [in \%]} = \frac{\text{nutzbare Kapazität [Ah]}}{\text{Nennkapazität [Ah]}} \cdot 100\% \quad (1.6)$$

Für einige Batterietypen kann eine ungefähre Ladezustandsbestimmung über die Messung der Batteriespannung erfolgen, so zum Beispiel für Nickel-Cadmium-Batterien oder Bleibatterien. Lithium-Ionen-Batterien haben jedoch eine vergleichsweise flache Ladekennlinie [15] (siehe Abbildung 1.3 oben links). Erschwerend kommt hinzu, dass die Zellspannung unter Last stark von der Ruhespannung abweicht. Daher muss eine Korrektur erfolgen, die rechnerisch geschätzt wird. Selbst wenn die Last entfernt wird, benötigt die Zelle längere Zeit zum Erreichen der Ruhespannung. Dieser Vorgang wird Relaxation genannt und dauert einige Minuten bis hin zu mehreren Stunden (siehe Abbildung 1.3 unten). Aus diesem Grund greift die Ladezustandsbestimmung auf eine kontinuierliche Integration des fließenden Stroms (Coulomb Counting) zurück, um die aktuelle Kapazität zu errechnen. Nachteilig ist hier, dass die Strommessung prinzipbedingt nicht ausreichend präzise erfolgen kann, so dass Integrationsfehler über die Zeit zu einer Drift des geschätzten Ladezustands führen (siehe Abbildung 1.3 oben rechts). Spannungsmessungen können wegen der steilen Form der Kennlinie in den Bereichen von 0-10% SOC und von 90-100% SOC genutzt werden, um Stützpunkte und Schwellwerte für den Ladezustand zu erhalten. Für Anwendungen wie Heimspeicher und Elektromobilität werden diese Zustände jedoch vermieden, um eine beschleunigte Alterung der Batterie zu verhindern. Zudem ist der aktuelle SOH nur direkt nach Kalibriermessungen präzise bekannt, er ist jedoch jederzeit für die Bestimmung des SOC unerlässlich.

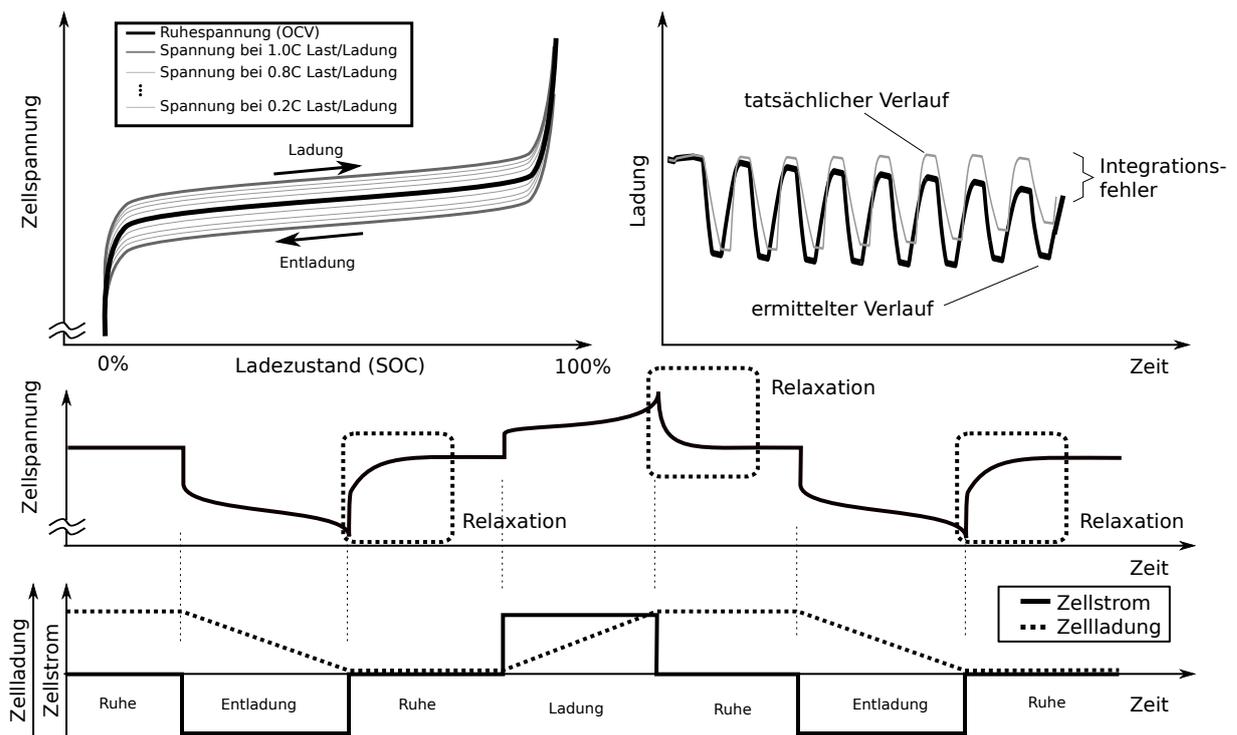


Abbildung 1.3 Bei der üblichen Ladezustandsbestimmung über Spannungs- und Strommessung treten verschiedene Messprobleme auf. Die flache Kennlinie von Lithium-Eisenphosphat-Zellen macht die Bestimmung auf Basis der Ruhespannung schwierig (**oben links**). Der Abfall (Entladung) bzw. Anstieg (Ladung) der Spannung unter Last, insbesondere bei variablen Lasten, erschwert dies weiter. Daher ist die Spannungsmessung vorrangig für den nahezu vollständig ge- oder entladenen Zustand aussagekräftig. Für den mittleren Bereich wird auf das sogenannte Coulomb-Counting zurückgegriffen. Hierbei wird der fließende Strom gemessen, integriert und mit der zuletzt bekannten Kapazität zusammen für die Ladezustandsbestimmung eingesetzt. Wegen der Integrationsfehler der aufsummierten Strommesswerte ist diese Schätzung bei längerem Betrieb fehlerbehaftet (**oben rechts**). Nach einem Lade- oder Entladevorgang benötigt die Batterie außerdem Zeit, um zur Ruhespannung zurückzukehren (**unten**). Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet und trägt zu den Fehlern bei.

Ein weiteres Ziel der Batterieüberwachung ist es, schädliche Batteriezustände zu vermeiden. Hier sind nicht erlaubte Temperaturen, Über- und Unterspannungen sowie der Schutz vor Überladung und Tiefentladung zu nennen. Die Temperaturüberwachung kann an einer zentralen Stelle im Batteriegehäuse oder zellenweise erfolgen. Abweichungen wird durch eine Abregelung der Batterieleistung (für hohe Temperaturen, Gefahr der beschleunigten Batteriealterung) oder eine Batterieheizung (bei niedrigen Temperaturen, Gefahr des Ausfällens des Leitsalzes aus dem Elektrolyten) entgegengewirkt. Die Spannungsüberwachung erfolgt für Lithiumbatterien typischerweise zellenweise. Kommt es über die Nutzungsdauer der Batterie zu unterschiedlichen Lade- und Alterungszuständen der einzelnen Zellen, muss das BMS durch gezieltes Laden oder Entladen einzelner Batteriezellen (Balancing) gegensteuern [18].

### 1.3.2 Weitere Methoden der Zustandsbestimmung

**Batteriemodelle für Batteriemanagementsysteme** werden eingesetzt, um den Zell- oder Batteriezustand auf der Basis der elektrischen Messgrößen möglichst genau abzuschätzen. Sie sind als Steuersoftware auf Mikrocontrollern im Batteriesteuergerät oder der Überwachungseinheit umgesetzt. Dabei können je nach Anforderung sehr einfache oder komplexe Modelle zum Einsatz kommen. Im einfachsten Fall können per Kennfeld Lade- und Entladeregimes, Balancingschwellen und Sicherheitsschwellen definiert werden [19]. Der Ladezustand der Zelle kann über eine einfache Spannungsmessung nur grob abgeschätzt werden. Für die Bestimmung des Alterungszustandes können Kalibrierzyklen durchgeführt werden, anhand deren Länge oder umgesetzter Energie die aktuelle Maximalkapazität bestimmt wird. Ein Modell, das Spannungs- und Strommessungen verbindet, kann die Zustandsaussage verbessern [15].

In aufwändigeren Systemen kann ein komplexeres Batteriemodell als Ersatzschaltbild eines elektrischen Schaltkreises abgebildet werden, in dem einzelne Zellen und Zellenkomponenten jeweils durch eine Komponente oder einen Komponentensatz beschrieben werden. Hier werden Ersatzschaltbilder aus Widerständen und Kondensatoren ( $R$ ,  $C$ ) sowie weiteren fiktiven Bauelementen eingesetzt.

Diese Modellparameter dieser Komponenten können in der Regel nicht direkt ausgemessen werden, sondern nur über erfasste Eingangswerte des Modells, typischerweise Spannung, Strom und Temperatur, errechnet bzw. abgeschätzt werden. Die Literatur hierzu ist sehr umfangreich [8, 20].

Die **elektrochemische Impedanzspektroskopie** (EIS) nutzt die Frequenzabhängigkeit der im Modell angenommenen Kondensatoren, um ihre Parameter selektiv bestimmen zu können [21]. Im Nyquist-Plot des Impedanzspektrums können die wichtigsten Einzelkomponenten separiert werden. Dazu gehören insbesondere der Ohm'sche Übergangswiderstand, der durch die Elektrodenoberfläche gegebene Kondensator und der durch den Ladungstransfer über den Elektrolyten gegebene Kondensator.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird derzeit überwiegend in Laboruntersuchungen und vereinzelt bei der Wartung von Batterien durchgeführt. Im Rahmen der Forschung an drahtlosen Zellensensoren wurde auch eine Anwendung dieses Verfahrens im laufenden Betrieb untersucht (siehe Abschnitt A.2).

In der Literatur werden zahlreiche **weitere Methoden** für die Batteriezustandsbestimmung beschrieben, die jedoch sehr selten in kommerziellen Systemen zum Einsatz kommen. Eine Aufstellung ist in Tabelle 1.2 zu finden. Im Laborbetrieb kann auf spezialisierte Testzellen und Messaufbauten zurückgegriffen werden. Die Testzellen müssen dabei nicht den Vorgaben der industriellen Fertigung und der kommerziellen Nutzung gerecht werden. Dies erlaubt Modifikationen für einen günstigen Zugang zu weiteren Messgrößen.

Zusätzlich zu den bereits genannten Methoden kann daher eine umfangreiche Materialcharakterisierung zum Beispiel über Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie in Testzellen auch im Betrieb erfolgen. Weitere Methoden wie Transmissionselektronenmikroskopie, Massenspektroskopie und andere sind typisch nur vor- und nach dem Zellenbetrieb (post mortem) möglich. Somit können wichtige Material- und Prozessparameter erschlossen werden.

Im Fahrzeug wird zur Zeit nur eine geringe Zahl an Methoden zur Zellzustandsbestimmung eingesetzt. In den meisten Fällen werden lediglich die elektrischen Messgrößen Strom und Spannung sowie die Temperatur durch das Batteriemangement erfasst und ausgewertet. Die zusätzliche Messung der Ausdehnung der Zellen sowie der Einsatz der EIS werden in verschiedenen Arbeitsgruppen aktuell anwendungsnah untersucht [22].

Eine Übersicht über aktuelle und neuartige Methoden ist zusammen mit Verweisen auf Literaturstellen in Abbildung 1.4 und Tabelle 1.2 dargestellt.

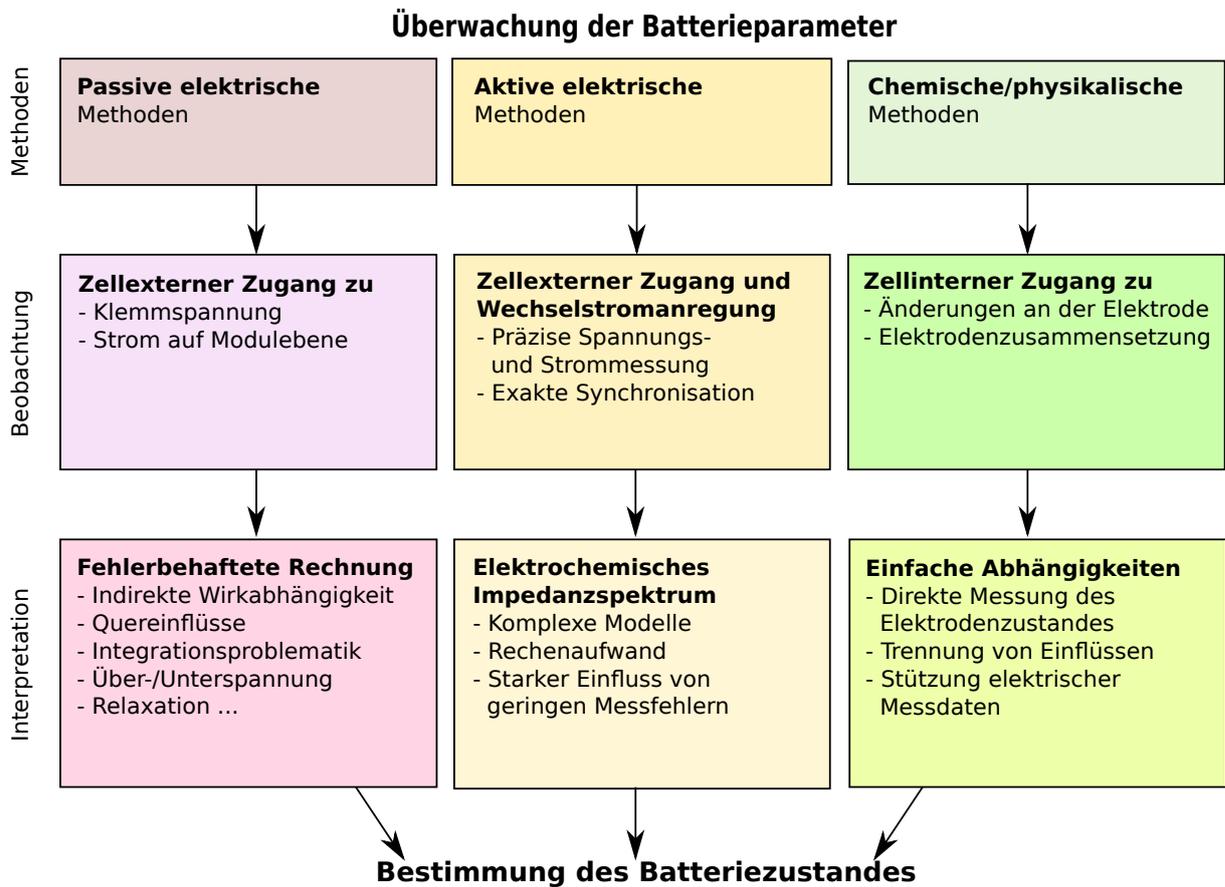


Abbildung 1.4 Übersicht über In-operando-Überwachungsmethoden. Gegenwärtig sind nur die passiven Methoden verbreitet. Aktive elektrische Methoden werden in der technischen Entwicklung bearbeitet. Chemisch-physikalische Methoden werden ausschließlich im Labor eingesetzt.

KAPITEL 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Im Laborumfeld		Anwendbarkeit	Zustandsbestimmung	Komponentenanalyse	Fehlerquellen
L1	Elektrische Messdaten (Klemmspannung und Strom) [23]	Jederzeit an den Zellenpolen möglich, teilweise zusätzliche Elektroden	Umfangreiche Aussagen über den Zellenzustand möglich, Hauptparameter für die Zell- und Batteriezustandsbestimmung für aktuelle Strombelastung, Ladezustand, Alterungszustand und Funktionsfähigkeit	Getrennte Betrachtung von Anode und Kathode durch zusätzliche dritte Elektrode möglich	Starke Quereinflüsse unter anderem aus Temperatur, Zellenhistorie und aktueller Belastung, Kompensation über Modelle möglich
L2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [1, 2, 19]	In Ruhephasen möglich	Indirekt über komplexe Modellierungen	Separierung durch Analyse des Frequenzverhaltens möglich	Quereinflüsse vergleichbar wie bei den elektrischen Messdaten
L3	Physikalische und chemische Charakterisierung (SEM/ TEM/ XRD) [S24]	Ortsaufgelöste Post-mortem-Analyse	Gibt umfangreiche Hinweise auf die strukturelle Zusammensetzung des Materials	Konkrete Aussage über die untersuchten Batteriekomponenten	Abhängig von der verwendeten Methode
L4	Raman-Spektroskopie [25]	Typisch post mortem, In-operando-Analyse mit Fensterzellen in der Arbeit gezeigt	Gibt umfangreiche Hinweise auf die strukturelle Zusammensetzung des Materials	Konkrete Aussage über die untersuchten Batteriekomponenten	Mögliche Materialschädigung durch Laserquelle
L5	Optische Messung mittels Mikroskopkamera [26, I27, I28]	Ortsaufgelöste In-operando-Analyse	Erlaubt ortsaufgelöste Untersuchung der Ioneneinlagerung und der Ausbildung struktureller Defekte wie Dendritenbildung, Delamination...	Elektroden können separat beobachtet werden	Schwankungen in Beleuchtung und Sensitivität müssen ausgeglichen werden
L6	Spektrometrische Messung [S29]	Spektral aufgelöste In-operando-Analyse	Erlaubt spektral aufgelöste Analyse der beobachteten Elektroden	Elektroden können separat beobachtet werden	Langzeitstabilität ist problematisch
L7	Gasentwicklung [30]	In-operando-Analyse möglich, Spezialuntersuchung	Aussagen über Zerfall von Elektroden oder Elektrolyt im Betrieb	Gaszusammensetzung ist analysierbar	Nicht detailliert bekannt
Im Batteriebetrieb		Anwendbarkeit	Zustandsbestimmung	Komponentenanalyse	Fehlerquellen
A1	Elektrische Messdaten (Klemmspannung und Strom) [31, 23, 19]	Jederzeit an den Zellenpolen möglich, bei Lithiumzellen standardmäßig genutzt; Datenübertragung drahtgebunden oder drahtlos [32, 33]	Umfangreiche Aussagen über Zell- und Batteriezustand möglich, Hauptparameter für die Zell- und Batteriezustandsbestimmung für aktuelle Strombelastung, Ladezustand, Alterungszustand und Funktionsfähigkeit	Eingeschränkte Aussagekraft	Starke Quereinflüsse aus Temperatur, Zellenhistorie und aktueller Belastung, Kompensation erforderlich
A2	Temperaturmessung [35, 34]	Direkt an Zelle/Modul oder im Kühlmittelfluss, häufig genutzt	Auf Modulebene Parameter für die Batterieregelung, um die Batterie in geeigneten Arbeitspunkten zu führen	Geringe Aussagekraft	Nur in geringem Maße möglich, vielfältige Umwelteinflüsse
A3	Druckmessung [8]	Über Dehnungsmessstreifen auf Zell- oder Modulebene möglich, selten genutzt	Frühwarnsystem für sehr kritische Fehlerfälle	Geringe Aussagekraft	Ungenauigkeit der Messung
A4	Faseroptische Messung [36, I37]	In Elektroden implantierte Fasern, aktuell Forschungsgegenstand	Darstellung des chemischen Zustandes	Konkrete Aussage über die untersuchten Batteriekomponenten	Umfangreiche Quereinflüsse aus Temperatur, Druck u.a. müssen ausgeglichen werden
A5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [38, I39, 40]	Fahrzeuganwendung in der technischen Entwicklung	Indirekt über komplexe Modellierungen im Batteriemanagementsystem	Separierung durch Analyse des Frequenzverhaltens möglich	Quereinflüsse vergleichbar wie bei den elektrischen Messdaten, Korrektur über Erfassung weiterer Messgrößen

Tabelle 1.2 Ausgewählte Messmethoden für Laboruntersuchungen und für Fahrzeugbatterien. Die Methoden in den Zeilen L5 und A4 sind Schwerpunkte dieser Arbeit. Zu den Zeilen L1, L2, L3, L4 und L6 erfolgten ergänzende Untersuchungen. Eigene anwendungsbezogene Vor- und Projektarbeiten nutzten die Methoden in den Zeilen A1, A2 und A5 (siehe Anhang A).

## 1.4 Motivation und Ziel der Arbeit

Die bestehenden Messtechniken für die Zustandsbestimmung von Lithiumbatterien weisen umfangreiche Schwächen auf. Wie bereits dargestellt wurde, ist eine direkte Ladezustandsbestimmung derzeit unmöglich. Im Labor können komplexere Methoden angewendet werden, die jedoch im kommerziellen Einsatz aus Kostengründen nicht eingesetzt werden. Ebenso sind kritische Zustände nicht immer rechtzeitig beobachtbar, was im schlimmsten Fall zu Batteriebränden führen kann.

In Kenntnis des Standes der Technik und der Beobachtung eines optischen Effekts an der Kathode von Lithium-Batterien in Vorarbeiten wurde für vorliegende Arbeit das **Hauptziel** gesetzt, eine **neue Messmethode** zu erarbeiten. Sie beobachtet den chemisch-physikalischen Elektrodenzustand direkt. Dazu erfasst sie die optischen Eigenschaften der Elektrodenoberflächen.

Insbesondere für Fahrzeuganwendungen mit ihren speziellen Anforderungen sind Redundanz, komplementäre Messungen zur Reduzierung von Quereinflüssen sowie Frühwarnung von großem Interesse. Detaillierte Informationen über Einzelkomponenten der Zellen und elektrochemische Teilprozesse sind nicht separat erfassbar. Eine Ergänzung der bestehenden Messverfahren durch das komplementäre Sensorprinzip kann über die Zusammenführung von Sensordaten zur Stabilisierung der Beobachtung beitragen. In der Arbeit wird besonderer Wert auf die gemeinsame Erfassung und Gegenüberstellung von Messwerten aus verschiedenen Quellen gelegt. Hieraus werden Aussagen über Zusammenhänge und Korrelationen abgeleitet und geprüft.

Ebenso ist die Materialcharakterisierung im Labor beständig auf der Suche nach neuen Messmethoden. Besonders wertvoll sind hierbei Verfahren, die in operando durchgeführt werden können. Die Entwicklung eines optischen Verfahrens berücksichtigt dies. In Laboruntersuchungen ist außerdem eine orts aufgelöste Beobachtung der Elektrodenoberfläche bisher nur mit hohem Aufwand und nach Zerlegung der Batterie (post mortem) möglich. Eine In-operando-Analyse mit orts aufgelöster Beobachtung kann wertvolle Informationen über Materialeigenschaften und Auslegungsparameter liefern. Ein besonderer Vorteil der in der Arbeit entwickelten Methode ist, dieses mit geringem Aufwand durchführen zu können.

Die folgenden Teilziele wurden festgelegt. Sie sind in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt.

**Motivation und Ausgangspunkt:** Analyse des Standes der Technik, Bedarfserklärung und Ableitung einer Idee als Lösungsansatz

**Messprinzip:** Entwicklung einer Untersuchungsmethode, die den Ladezustand einer Batteriezelle unmittelbar erfasst.

**Labormethode:** Untersuchung des Effekts und die Nutzbarkeit als Labor- oder Sensormethode sowie der Nachweis von Signifikanz und guter Reproduzierbarkeit

**Ursachenanalyse:** Aufklärung von Ursachen des zugrundeliegenden Effekts

**Transfer:** Ansätze für die zukünftige Anwendung in kommerziellen Batteriezellen, wie zum Beispiel im Fahrzeug

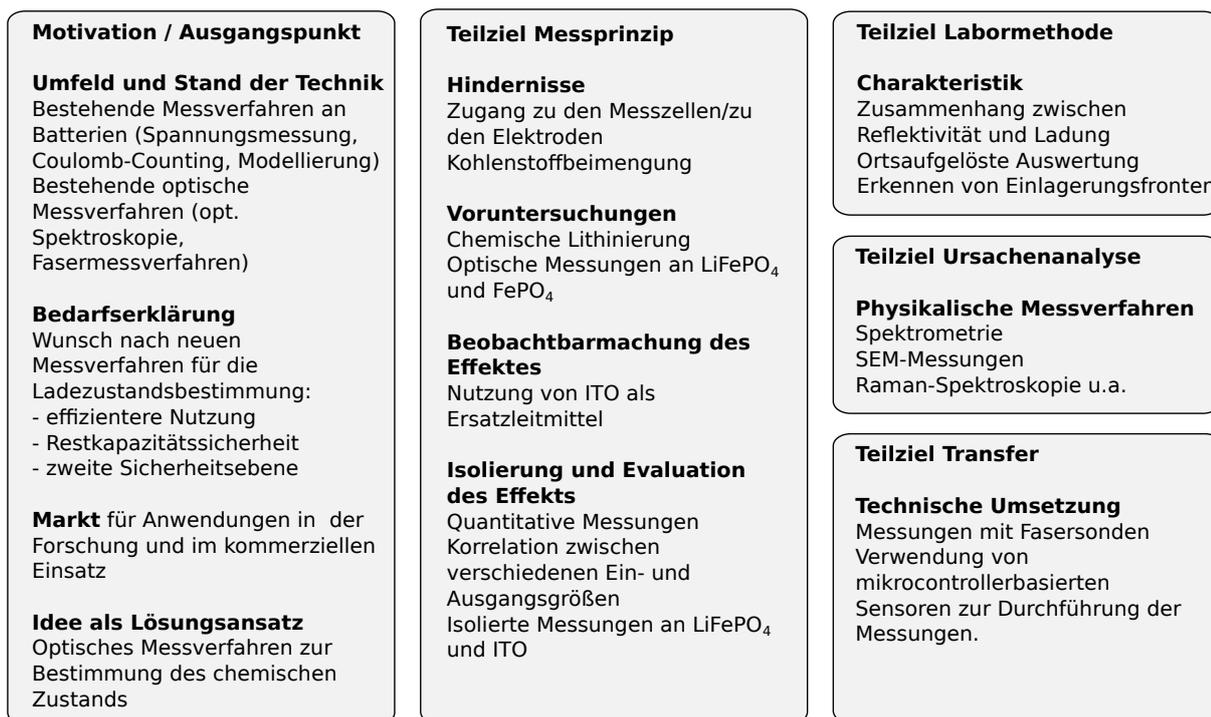


Abbildung 1.5 Ausgangspunkt und Teilziele der optischen Messmethode für die Batteriebeobachtung.

## 1.5 Forschungsfragen und Aufbau der Arbeit

Die Priorität der Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen Messkonzeptes von der Grundlagenuntersuchung bis hin zu anwendungsorientierten Tests. Daher waren sowohl grundlegende als auch technische Fragen zu beantworten.

Die **grundlegenden Fragen** betreffen die fundamentalen Eigenschaften des optischen Effektes. Sie werden durch umfassende Messreihen mit optischen Testzellen sowie unterstützende Messungen zur Aufklärung der Effektursachen beantwortet. Hierzu zählen unter anderem die Rasterelektronenmikroskopie und die Raman-Spektroskopie.

Die **technischen Fragen** betreffen die Voraussetzungen für den Einsatz als Labormethode sowie als Ansatz für ein Sensorprinzip für kommerzielle Batteriezellen. Sie werden durch Messungen in speziellen Testzellen, experimentellen Zellen mit eingebetteten Lichtleitfasern beantwortet. Für die Kommunikation können drahtlosen Batteriesensoren, die im Umfeld der Arbeit entstanden sind, als modulare Plattform genutzt werden.

Die Kapitel dieser Arbeit stellen die einzelnen Schritte dieses Vorgehens dar und sollen die im Folgenden aufgeführten Forschungsfragen beantworten.

**Kapitel 2** führt in die Grundlagen der Batteriechemie, Batteriesensorik und optischen Messmethoden ein. Es wird diskutiert, warum es notwendig ist, eine neuartige Ladezustandsbestimmung zu erforschen und zu entwickeln. Die neue Messmethode wird in das technische und wissenschaftliche Umfeld eingeordnet.

**Kapitel 3** erläutert den Aufbau der Messzellen, die Durchführung der Messungen und die verwendeten Geräte und Methoden. Hier sollen die folgenden technischen Fragen beantwortet werden:

- Welche Versuchskonzepte ermöglichen es, den elektrochemischen Prozess an den Elektroden unmittelbar zu beobachten? Welche experimentellen Aufbauten sind dafür nötig?
- Welche Geräteplattform kann die elektronische Zyklischersteuerung, Vorverarbeitung sowie die messtechnische Daten- und Bilderfassung realisieren?
- Welche Auswertemethoden und Softwareunterstützung können deutliche Ergebnisse für die Interpretation der Messwerte liefern?

**Kapitel 4** zeigt die Messergebnisse der verschiedenen Zellengeometrien und gibt erste Interpretationen. Hier sollen die folgenden grundlegenden Fragen beantwortet werden:

- Gibt es einen ladungsabhängigen optischen Effekt in Lithiumeisenphosphat-Elektroden? Gibt es Hindernisse, diesen unmittelbar zu erfassen und wie sind diese zu überwinden?
- Sind Signifikanz, Reversibilität und Reproduzierbarkeit für die benötigten Zustandsparameter für die Zelle ausreichend gegeben?

**Kapitel 5** geht detailliert in die Analyse der Charakteristik des optischen Effekts ein und analysiert die Ausdehnung des Effekts in der Fläche. Hier sollen die folgenden grundlegenden und technischen Fragen beantwortet werden:

- Wie ist die Korrelation zwischen optischem Effekt und Ladezustand der Testzellen?
- Welche Bilddatenverarbeitung ist erforderlich?
- Wie kann das Fortschreiten des Effekts in der Elektrodenfläche beschrieben werden?

**Kapitel 6** gibt die Ergebnisse verschiedener grundlagenorientierter Messungen wieder, die die Ursachen des optischen Effekts ergründen sollen. Außerdem werden Simulationsergebnisse gezeigt, die Hinweise darauf liefern, dass der an der Elektrodenoberfläche beobachtete Effekt vergleichbar in der gesamten Elektrode stattfindet. Hier sollen die folgenden grundlegenden Fragen beantwortet werden:

- Welche Ursachen liegen den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Beobachtungen zugrunde?
- Können mehrere Ursachen voneinander getrennt analysiert werden?
- Gibt es Ansätze für Referenzwertmessungen durch Beobachtung mehrerer Wellenlängen oder durch Nutzung mehrerer Fasern?

**Kapitel 7** stellt die Arbeiten zu der Systemintegration der optischen Messfühler in Batteriezellen sowie dazu passend die in der Arbeitsgruppe entwickelten drahtlosen Batteriesensoren dar. Hier sollen die folgenden technischen Fragen beantwortet werden:

- Mit welchem Konzept ist es möglich, die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Beobachtungen in geschlossenen Batteriezellen durchzuführen?
- Lässt sich durch die Einbringung von Lichtleitfasern eine sensorische Funktion technisch umsetzen, die den Elektrodenzustand optisch erfassen kann?

**Kapitel 8** fasst die Untersuchungen und Schlussfolgerungen zusammen. Es wird ein Ausblick auf weitere Untersuchungen sowie für die kommerzielle Implementierung gegeben. Die Antworten auf die gestellten Forschungsfragen finden sich dort in zusammengefasster Form.

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in mehreren Publikationen und Konferenzbeiträgen vorab veröffentlicht. Eine Aufstellung dieser Arbeiten und weiterer Vorarbeiten ist im Anhang zu finden.



## Kapitel 2

# Grundlagen und Stand der optischen Messtechnik

### 2.1 Relevante optische Messmethoden

#### 2.1.1 Grundbegriffe

Auf einen ausgedehnten Körper eintreffende Strahlung wird auf verschiedene Arten von diesem beeinflusst. Die Messung des reflektierten oder transmittierten Lichts kann bei der Anwendung im Labor<sup>1</sup> oder für überwachende Sensorik<sup>2</sup> zum Einsatz kommen. Die Abbildung 2.1 zeigt den Verlauf eines Lichtstrahls durch ein Material und bezeichnet die einzelnen Verlustarten.

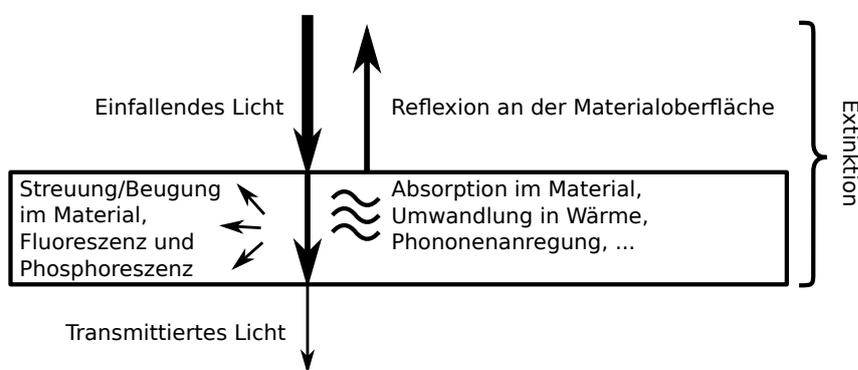


Abbildung 2.1 Wechselwirkungen von Licht mit einer Materialprobe.

Die **Reflexion** gibt an, welcher Anteil an einer Oberfläche zurückgeworfen wird. Der Reflexionsgrad ist gegeben durch  $R = \frac{I_{\text{refl}}}{I_{\text{einf}}}$  mit der Intensität  $I$ . Reflexionsmessungen können meist mit relativ geringem operativem Einsatz die Oberflächenbeschaffenheit von Strukturen erfassen. Es wird zwischen gerichteter und diffuser Reflexion unterschieden, wobei die erstere bei Oberflächen auftritt, die relativ glatt im Vergleich zur Wellenlänge des eintreffenden Lichts sind wie zum Beispiel spiegelnden Glascheiben und Aluminium-Stromableitern. Diffuse Reflexion findet an Oberflächen statt, die eine raue Oberflächenstruktur aufweisen. Hierzu gehören auch unkalandrierte Kathodenmaterialien. Für die Messdatenaufnahme kann eine orts aufgelöste Kamera oder ein wellenlängenaufgelöstes Spektrometer

<sup>1</sup> bspw. Materialcharakterisierung über Spektroskopie    <sup>2</sup> bspw. Rauchmelder

zum Einsatz kommen. Die anfallenden Messdaten können dann mittels Bildanalyse oder Spektralanalyse Hinweise auf den Materialzustand geben. Die Messung des Reflexionsverhaltens bietet sich bei der Untersuchung von Elektroden an, da für die Messung nur eine Seite der Elektrode zugänglich sein muss. Reflexionsuntersuchungen bilden den Kern der hier vorgestellten Untersuchungen.

Die **Absorption** gibt an, welcher Anteil im Material in andere Energieformen wie zum Beispiel Wärme oder Phononenanregung umgewandelt wird. Die Intensität bei einer gegebenen Tiefe in einem ausgedehnten Körper ist gegeben durch  $I(d) = I_0 e^{-\mu d}$  mit der Intensität  $I$ , der Anfangsintensität  $I_0$ , dem Absorptionskoeffizienten des Materials  $\mu$  und der Eindringtiefe  $d$ . Kommt es als Folge der Absorption zu einer nachfolgenden Emission von Licht, spricht man bei kurzen Übergangszeiten (typisch  $\ll 1$  s) von **Fluoreszenz** und bei längeren Übergangszeiten von **Phosphoreszenz**.

**Streuung** und **Beugung** sind Phänomene, die beim Auftreffen von Licht auf ein Hindernis auftreten. Streuung ist die Ablenkung einer Lichtwelle an einem kleinen Objekt wie einem einzelnen Atom oder Molekül. Die Ablenkung an makroskopischen Objekten wie einem Beugungsgitter wird als Beugung bezeichnet und kann durch die Strukturierung des Materials verursacht werden. Die Raman-Spektroskopie (siehe Abschnitte 3.6.3 und 6.1) nutzt inelastische Streuung an den Molekülen der Probe, um Aussagen über Zusammensetzung und Zustand zu treffen.

Die **Transmission** bezeichnet alle Strahlung, die einen Körper durchdringt. Sie ist gegeben durch  $\frac{I(d)}{I_0} = e^{-\mu d} = \tau$  mit der Intensität  $I$ , der Anfangsintensität  $I_0$ , dem Absorptionskoeffizienten des Materials  $\mu$  und der Eindringtiefe  $d$ . Die Transmission umfasst alles Licht, das nicht durch einen der genannten Effekte verloren geht. In einem typischen Messaufbau werden Lichtquelle und Lichtsenke auf verschiedenen Seiten der Probe aufgebaut. Dies verkompliziert die Untersuchung von Batterieelektroden erheblich.

Die **Extinktion** bezeichnet die die Gesamtheit der vorgenannten lichtabschwächenden Effekte und damit alle Anteile des Lichts, die an der Oberfläche des Materials ankommen, jedoch nicht an der Gegenseite wieder austreten.

Über diese Kurzdarstellung der für die Arbeit wichtigsten Begriffe können weiterführende Definitionen, Zusammenhänge und Erklärungen der Grundlagenliteratur entnommen werden [41, 42].

### 2.1.2 Spektroskopie

Die Extinktion von Licht in einem Material ist in der Regel wellenlängenabhängig. Erfolgt die Messung des optischen Signals zum Beispiel mittels eines Spektrometers spektral aufgelöst, kann dieses Verhalten analysiert werden und es können Informationen über die Materialzusammensetzung (z. B. über Absorption bei bestimmten Wellenlängen) oder die Struktur (z. B. über Interferenzeffekte) gewonnen werden. Für die Erfassung wird ein Spektrometer eingesetzt, das den reflektierten Lichtstrahl mittels eines Prismas oder eines optischen Gitters aufspaltet, auf ein CCD-Lichtsensorelement lenkt und dort auswertet. Der allgemeine Aufbau des genutzten Spektrometers ist in Abbildung 2.2 dargestellt [43].

Dieses Spektrometer wurde auf der Suche nach Wellenlängenabhängigkeiten des optischen Effekts eingesetzt. In den Versuchsaufbauten wurden Lichtleitfasern genutzt, um die Beleuchtung einer breitbandigen Quelle zur Probe zu führen. Das reflektierte Licht wird von der Materialprobe durch eine andere Lichtleitfaser zum Spektrometer geführt. Ergebnisse solcher Messungen sind in Abschnitt 6.2 dargestellt.

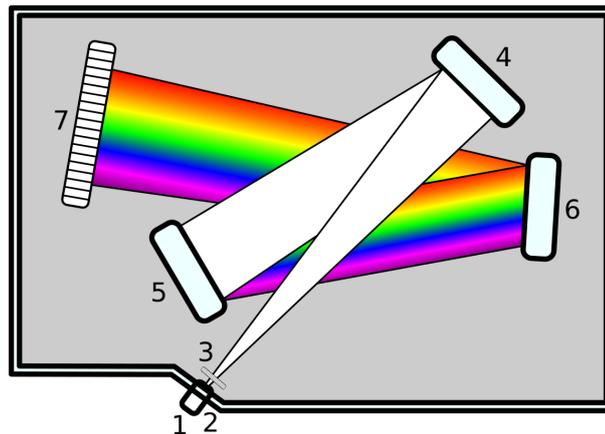


Abbildung 2.2 Schematischer Aufbau eines Spektrometers am Beispiel des verwendeten Gerätes:  
 1) F-SMA-Buchse für die Ankopplung der eingehenden Lichtleitfaser, 2) Spalt, 3) Filter, 4) Kollimatorspiegel, 5) reflektierendes optisches Gitter (Grating), 6) fokussierender Spiegel und 7) CCD-Sensor. Zeichnung vereinfacht nach [43].

### 2.1.3 Transparent-leitfähige sowie elektrochrome Materialien

Ausschlaggebend für die Arbeit war die erstmalige Beobachtung, dass in den Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien eine Markersubstanz genutzt werden kann, um den Ladezustand deutlich anzuzeigen. Dieser Markerfunktion kommt eine Schlüsselrolle zu. In den erfolgten Arbeiten wurde Indiumzinnoxid (ITO) genutzt. ITO ist ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (TCO). Es kann daher als Leitmittel in den Materialmischungen oder als dünne Schichten eingesetzt werden. Neben der Eigenschaft als TCO ist entscheidend, dass ITO in der Gegenwart von Lithiumionen ein elektrochromes Verhalten aufweist. Diese beiden Eigenschaften werden im Folgenden im Überblick dargestellt.

**Transparent-leitfähige Stoffe** bestehen aus optisch transparentem und trotzdem elektrisch leitfähigem Material. In Industrie und Forschung wird häufig ITO eingesetzt. Es zählt zur Klasse der transparenten leitfähigen Oxide (Transparent Conducting Oxide, TCO). Neben ITO gibt es weitere TCO wie Antimonzinnoxid (ATO) und Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO). Ähnliche Eigenschaften haben leitfähige Polymere wie zum Beispiel PEDOT [44]. Dünne Kohlenstoffsysteme (Nanoröhrchen bzw. Graphen, siehe [45]) werden in der Literatur ebenso genannt. Dünne Metall- und Nanodrahtgitter sowie besonders dünne Schichten von Metallen (z. B. Gold-Nanolagen) sind ebenfalls eingeschränkt transparent.

Transparent-leitfähige Beschichtungen werden in der Herstellung von Bildschirmen, für Photovoltaik-Anwendungen sowie zur steuerbaren Abdunklung von Fenstern eingesetzt [46]. Diese Beschichtungen dienen hier typischerweise als Leitungen mit niedrigem Widerstand, ohne dabei den Lichtdurchtritt zu blockieren. Transparente Materialien besitzen breite Bandlücken, deren Energie größer als die des sichtbaren Lichts ist. Photonen mit Energien unterhalb des Bandabstandes werden so nicht absorbiert und sichtbares Licht wird durchgelassen. Für ITO werden hier typische Werte von über 80% Transmission im sichtbaren Bereich sowie ein Flächenwiderstand unter  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  genannt [47]. Das gleichzeitige Auftreten von optischer Transparenz und elektrischer Leitfähigkeit ist eine ungewöhnliche Eigenschaft, da in den meisten Leitern die Elektronenkonfiguration einen Durchlass von Photonen im sichtbaren Bereich verhindert. Umgekehrt sind transparente Materialien wie Glas typischerweise nicht leitfähig.

**Elektrochromie** bezeichnet die Eigenschaft einiger Materialien, beim Anlegen einer Spannung in einem elektrochemischen Prozess ihre Farbe zu wechseln. Sie wird durch elektrochemische Redoxre-

aktionen in elektrochromen Materialien ausgelöst und ist oft reversibel. Typische Vertreter sind Übergangsmetalloxide. Hierzu gehören Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) und Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) [48]. Zum Beibehalten der elektrochromen Färbung wird kein oder nur ein geringer ständiger Strom benötigt. Elektrochrome Materialien werden daher für elektrisch abdunkelbare Fenster (für Sonnen- oder Sichtschutz) sowie für energiesparende Anzeigen eingesetzt [48]. In ihrer Eigenschaft, einen durch Umwandlung elektrischer Energie erreichten stabilen chemischen Zustand zu erreichen, ähneln die elektrochromen Vorgänge den Batterieprozessen, unterscheiden sich jedoch durch die sehr geringe Ladungsspeicherung [49].

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte ITO ist im Beisein von Lithiumionen elektrochrom bei der Unterschreitung einer Spannungsschwelle. In der Literatur sind dabei Werte unter 2 V genannt [50]. Hierbei verliert es seine Transparenz und wird deutlich lichtabsorbierend. Die Elektrochromie von ITO findet umfangreiche Anwendung in den in Kapitel 4 beschriebenen Versuchsreihen und wird bei der Analyse in Abschnitt 6.3 näher diskutiert.

## 2.2 Optische Batteriesensoren

Die optische Beobachtung von Batterievorgängen hat Vorteile sowohl gegenüber gebräuchlichen Labormethoden als auch gegenüber Messverfahren, die in kommerziellen Batteriesystemen eingesetzt werden. Von Nachteil ist, dass Systeme auf der Basis optischer Messtechnik noch nicht im Markt etabliert sind. Die Methoden und die notwendigen technischen Aufbauten sind Gegenstand aktueller Forschungsaktivitäten.

Optische Sensoren verfügen über eine hohe Sensitivität und geringe Totzeit, so dass sehr hohe Messraten möglich sind. Sie sind kostengünstig und können mittels digitaler Signal- oder Bildverarbeitung direkt ausgewertet werden. Mikroskopkameras erfassen die gesamte Elektrodenoberfläche ortsaufgelöst. Die Auflösung ist dabei zunächst durch die Qualität der Optiken und des Sensors begrenzt. Die theoretische Auflösungsuntergrenze ist durch das Abbe-Limit  $d = \frac{\lambda}{NA}$  gegeben, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der Beleuchtung und NA die numerische Apertur der Optik bezeichnen. Die Beobachtung von Elektroden kann hier zum Beispiel durch ein Glasfenster erfolgen. Die beobachteten Effekte hängen dann stark von der Elektrodenanordnung in der Testzelle ab. Wu und Liu haben aktuelle Arbeiten zu dieser Thematik zusammengestellt [51].

**Optische Elektrolyteffekte** können in Blei-Säure-Batterien genutzt werden. In diesen Batterien kommt es im Gegensatz zur Lithiumbatterie bei Ladung und Entladung zur chemischen Umsetzung des Elektrolyten. Dabei wird beim Ladevorgang  $\text{PbSO}_4$  von den Elektroden zu  $\text{PbO}_2$  umgewandelt. Das freiwerdende Sulfidion  $\text{SO}_2$  reagiert anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure). Die Konzentration der Schwefelsäure ist dabei direkt vom aktuellen Ladezustand abhängig. Da die Konzentration der Schwefelsäure wiederum linear mit ihrem Brechungsindex zusammenhängt, kann eine optische Messung den Ladezustand der Batterie ermitteln. Diese Messung kann über ein Refraktometer erfolgen.

Die Messung der optischen Elektrolytdichte während des Betriebs kann, wie bereits durch J. Weiss [52, 53] publiziert und die Arbeitsgruppe von A. Cao-Paz [54] praktisch gezeigt, auch über Lichtleitfasern geschehen, indem die bei der Änderung der Säuredichte abnehmende optische Dichte über Transmissionsverluste in stark gebogenen Fasern ermittelt wird. Ein Versuch mit dieser Technik kombiniert mit drahtlosen Batteriesensoren erfolgte auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit [S55, S56]. Ein Überblick findet sich in Abschnitt A.1.

**Optische Anodeneffekte** wurden bisher an den verbreiteten Graphitelektroden beschrieben. Wie bereits von einigen Forschergruppen [26, 57] im Labor gezeigt, hat die Einlagerung (Interkalation) von Lithium in die Kohlenstoffschicht der Anode eine deutliche Änderung des Lichtreflexionsverhaltens zur Folge. Dabei verfärbt sich die Elektrodenoberfläche von schwarz-grauer Farbe (entladen) über eine

rote Zwischenphase hin zu einem goldenen Erscheinungsbild (voll beladen). Die Farbentwicklung wird als Folge der Ausbildung von Elektronenwolken im Material gesehen. Typischerweise tritt ein voll beladener Zustand in kommerziellen Graphitelektroden nicht auf, da die Anode in Lithium-Ionen-Batterien aus Kosten- und Sicherheitsgründen eine höhere Kapazität als die Kathode aufweist [58]. Dies verringert die Gefahr der Abscheidung von metallischem Lithium bei einer lokalen Überladung der Anode.

An der Anode ist auch die Bildung von unerwünschten Dendriten optisch gut erkennbar (siehe Abbildung 3.11). Dendriten sind verzweigte metallische Ablagerungen, die typisch mit fortschreitender Zyklierung anwachsen und beim Durchstoßen des Separators zu einem zellinternen Kurzschluss führen können, der die Zelle zerstört. Sie können aus Lithiumionen entstehen, die sich, anstelle der Einlagerung im Kohlenstoff, metallisch auf der Elektrode abscheiden [59], oder aus Kupfer, das aus dem Anodenstromableiter gelöst wird [60].

**Optische Kathodeneffekte** sind bisher nicht als Forschungsgegenstand bekannt geworden. Bei der Einlagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Kathode von Lithium-Eisenphosphat-Zellen kommt es zu der Stoffumwandlung von  $\text{Fe(III)PO}_4$  zu  $\text{LiFe(II)PO}_4$ . Die damit einhergehende Verschiebung der Konzentration von Eisen(III)- zu Eisen(II)-Strukturen in der Zelle kann optisch erfasst werden, da sich mit der Änderung der Ionenbindung und der Kristallstruktur auch das optische Absorptionsverhalten ändert. Ein potentieller Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften und dem Ladezustand der Elektrode galt bisher in der Literatur als schwer beobachtbar. Insbesondere wurde darauf hingewiesen, dass der den Elektroden zugesetzte Kohlenstoff eine optische Beobachtung der Elektrode stark erschwert. Die Überwindung dieses Hindernisses bildet den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

**Faseroptische Batteriesensorik** ist ein neuer Ansatz, optische Effekte in Batterien auszunutzen. In einer geschlossenen Zelle können Mikroskopkameras nicht sinnvoll eingesetzt werden. Hier bieten sich in die Elektrode eingebrachte optische Fasern an. Das an einem Ende eingestrahlt Licht erfährt in der Faser Verluste, die vom Zustand des umgebenden Mediums abhängen. Das am anderen Ende ausgekoppelte Licht kann dann mit einem Lichtsensor ausgewertet werden. In einem einfachen Aufbau ist keine zweidimensionale Auflösung möglich, allerdings können zum Beispiel Bragg-Gitter für eine Zuordnung von Signalen zu bestimmten Faserabschnitten eingesetzt werden. Die Erfassung ist dabei jedoch auf Verspannungen und Temperatur beschränkt [61, 62].

In der Arbeitsgruppe von P. Nieva an der University of Waterloo wurde gezeigt, dass die Änderungen in der Graphitanode auch mittels optischer Lichtleitfasern erfasst werden können [36, 63]. Hier wird eine Glasfaser so geätzt, dass ein großer Teil des Lichts verloren geht. Sie wird anschließend in eine Graphitanode eingesetzt [64]. Die Transmission der Faser ist dann abhängig vom Beladungszustand der Elektrode. Die Methode der Faserpräparation und die Integration in die Elektrode wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes in Kanada erstmals auch für Kathoden eingesetzt und sind in Kapitel 7 beschrieben.

## 2.3 Optische Fasersensorik

### 2.3.1 Grundkonzepte

**Totalreflexion und Strahlführung** sind Grundmechanismen von Lichtwellenleitern. Sie sind dadurch in der Lage, Lichtwellen mit sehr geringen Verlusten entlang einer Faser zu führen. Bei jedem Auftreffen des Lichtstrahls auf die Grenzschicht zwischen Faserkern und Fasermantel kommt es zu einer Reflexion [65]. Solange hier der Grenzwinkel für die Totalreflexion erfüllt ist, wird der Lichtstrahl nahezu verlustfrei weitergeführt. Bei einer geraden Faserführung kann somit ein Lichtstrahl, der zweimal

reflektiert wurde, theoretisch unbegrenzt weitergeführt werden. Verluste treten zum einen als Folge von materialbedingter Absorption sowie durch Dispersionseffekte auf, zum anderen als Folge von Biegungen in der Faser, die lokal zu einer Unterschreitung des Grenzwinkels führen (siehe Abbildung 2.3; [66]).

**Kopplungsverluste und Biegeverluste** sind wesentliche Verlustmechanismen in Lichtwellenleitern. Kopplungsverluste treten bei der Einkopplung von Licht in die Faser ein, wenn die Lichtquelle nicht exakt auf die Faser abgestimmt ist. Da in einen Lichtwellenleiter nur Licht bis zu einem maximalen Akzeptanzwinkel von  $\theta_{\max} = \arcsin\left(\frac{1}{n_0} \sqrt{n_1^2 - n_2^2}\right)$  einkoppeln kann, sollte zur Vermeidung unbeabsichtigter Verluste die Lichtquelle mittels einer zwischengeschalteten Optik fokussiert werden.

Durch Biegungen in der Faser kann es zu einer lokalen Unterschreitung des Grenzwinkels der Totalreflexion  $\alpha_G$  für einen Teil der Lichtstrahlen kommen. Dieser Teil des Lichts geht an der Biegestelle verloren. Die Transmissionsleistung  $T$  ergibt sich als:

$$T = \frac{4 \sin \theta_z (\sin^2 \theta_z - \sin^2 \theta_c)^{1/2}}{[\sin \theta_z + (\sin^2 \theta_z - \sin^2 \theta_c)^{1/2}]^2} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\theta_z$  der Glanzwinkel eines Lichtstrahls im Ausgangsmedium (beispielsweise der Faserkern) und  $\theta_c$  der Glanzwinkel eines Lichtstrahls im erreichten Medium (zum Beispiel dem Fasercladding) [54]. Für den Fall eines Lichtstrahls, der sich bereits im Cladding mit dem Brechungsindex  $n_2$  aufhält, ist die Ausbruchsbedingung in das umgebende Medium mit dem Brechungsindex  $n$  über das Verhältnis der Brechungsindizes zu bestimmen. Der Winkel  $\theta'_c$ , bei dem der Lichtstrahl die Faser verlässt, ist dann durch die Gleichung 2.2 gegeben [54].

$$\theta'_c = \cos^{-1} \left( \frac{n_{\text{umgebendes Medium}}}{n_{\text{Cladding}}} \right) \quad (2.2)$$

Da der Brechungsindex des Claddings unveränderlich und die Biegung konstant ist, sind die Transmissionsverluste also nur vom veränderlichen Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängig. Dieses Medium kann der Batterieelektrolyt oder das Aktivmaterial einer die Faser umschließenden Elektrode sein.

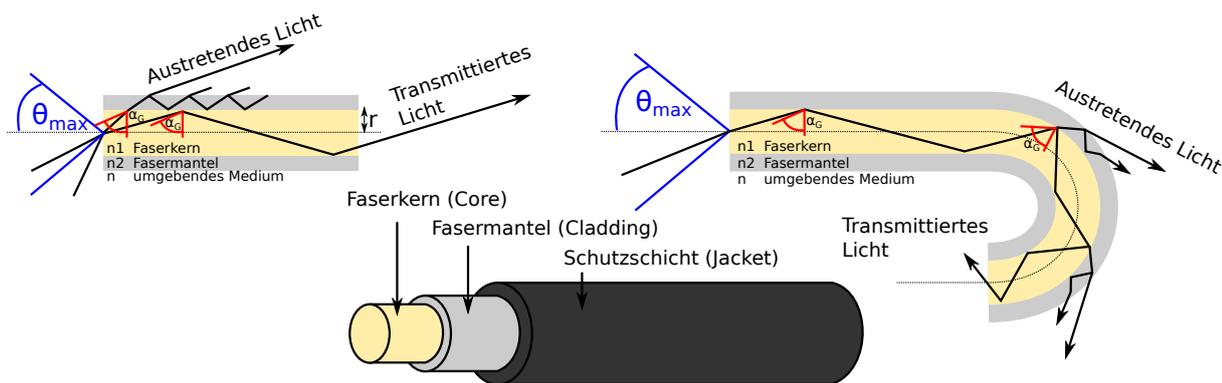


Abbildung 2.3 Aufbau und Strahlverläufe in Lichtwellenleitern. Hierbei sind  $n$  der Brechungsindex des die Faser umgebenden Mediums,  $n_1$  der Brechungsindex des Faserkerns,  $n_2$  der Brechungsindex des Fasermantels,  $\alpha_G$  der Grenzwinkel der Totalreflexion,  $\theta_{\max}$  der Akzeptanzwinkel und  $r$  der Faserkernradius. Angepasst und erweitert nach [54, 66] und [S67, S68].

**Evaneszenzfeldsensorik** nutzt die unvollständige Totalreflexion von Lichtwellen an Fasercladding mit sehr geringer Schichtdicke. Wird das reflektierende Cladding eines Lichtwellenleiters bis in die Größenordnung der Lichtwellenlänge reduziert, erfolgt auch im nicht gebogenen Zustand eine Interaktion zwischen Licht in der Faser und dem umgebenden Medium. Diese Interaktion wird durch das Evaneszenzfeld beschrieben und kann auch quantenmechanisch erklärt werden.

Die Ausbildung des evaneszenten Feldes ergibt sich aus der (quantenmechanischen) Welleneigenschaft des Lichts. Kommt es aufgrund des Unterschreitens des kritischen Winkels zur Totalreflexion an einer Grenzfläche zwischen Medium 1 (höherer Brechungsindex) und Medium 2 (geringerer Brechungsindex), geht ein Teil der Welle über diese hinaus (siehe Abbildung 2.4). Der in das Medium 2 eindringende Anteil wird als evaneszentes Feld bezeichnet [41]. Es klingt dabei exponentiell als Funktion der Eindringtiefe ab und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist durch die folgenden Zusammenhänge beschrieben [69]. Im Wellenbild gilt für das transmittierte E-Feld  $\vec{E}_t$  dabei für eine Welle, die sich in y-Richtung ausbreitet:

$$\vec{E}_t(y \geq 0) = \vec{A} e^{-\beta k_t y} e^{i k_{t,x} x - i \omega t} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\vec{A}$  die Wellenamplitude,  $k$  der Wellenvektor,  $\beta$  eine Materialkonstante und  $t$  die Zeit. In der quantenmechanischen Darstellung kann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W$  geschrieben werden als:

$$W(y \geq 0) = T \cdot e^{-2\kappa_t y} = \frac{4k_e^2}{2mV_0/\hbar^2} \cdot e^{-2\kappa_t y} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,  $T$  die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in die Barriere eindringt und  $V_0$  die zu überwindende Potentialschwelle. Wenn keine Kopplung mit dem Feld erfolgt, kommt es zunächst zu keiner Energieübertragung, d. h. die Reflexion ist vollständig. Es kann allerdings auch zu einer Interaktion jenseits der Grenzfläche kommen. Beispiele sind die Absorption durch Farbstoffmoleküle oder die Einkopplung in ein weiteres Medium, in dem sich die Welle weiter ausbreiten kann [42]. In beiden Fällen fehlt der jeweilige Anteil des Lichts in der Welle, die an der Grenzfläche zwischen Medium 1 und Medium 2 reflektiert wird.

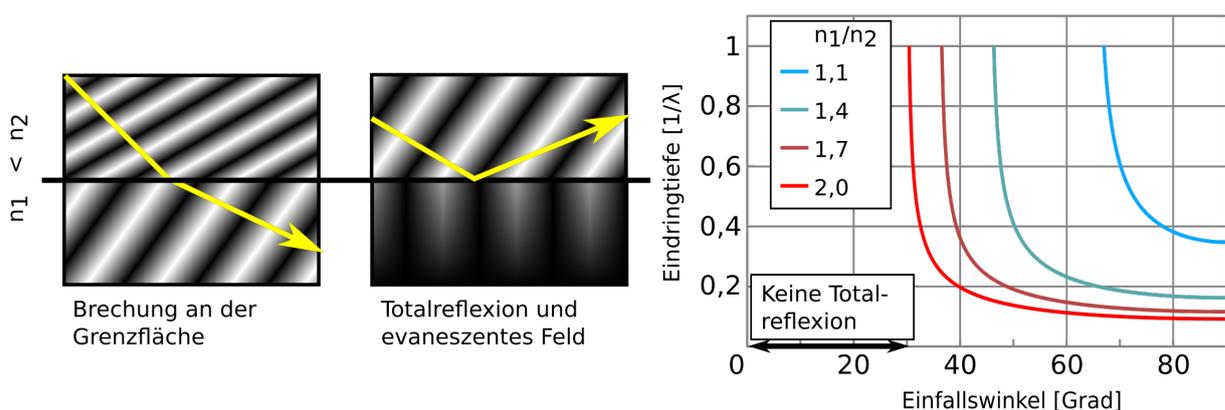


Abbildung 2.4 **Links:** Brechung einer Lichtwelle an einer Grenzfläche. **Mitte:** Totalreflexion bei geringem Einfallswinkel mit Evaneszenzfeld. **Rechts:** Eindringtiefe des Evaneszenzfeldes in Abhängigkeit des Brechindexverhältnisses und des Einfallswinkels. Angepasst nach [69].

### 2.3.2 Einsatz in Messsonden

Sowohl im Falle von Biegeverlusten als auch für die Evaneszenzfeldsensorik sind die auftretenden Verluste abhängig von dem Zustand des zu erfassenden Mediums. Die Verluste ergeben sich dann, wie oben beschrieben, aus den Brechungsindizes des Faserkerns, des Claddings und dem umgebenden Medium sowie der Stärke des Claddings und dem optischen Absorptionsverhalten des die Faser umgebenden Mediums. Diese Eigenschaft kann insbesondere für Fasersensoren in Flüssigkeiten genutzt werden, deren Brechungsindex sich verändert [54, 70].

Auch die Anlagerung von Molekülen an einer frei zugänglichen Oberfläche der Faser kann als Sensorik für bestimmte Gase genutzt werden.

Für andere Anwendungen kommen bereits seit einiger Zeit Lichtwellenleitersysteme als Sensor zum Einsatz. Die Lichtwellenleiter stehen dabei mit einem umgebenden Medium in direktem Kontakt. Im einfachen Fall kann die Transmissionsleistung der Faser gemessen werden. Damit können Messgrößen wie Temperatur, Kraft und Dehnung sowie sogar Magnetfelder erfasst werden. Eine bekannte Anwendung ist die Erfassung von Stress in Betonstrukturen von Gebäuden. Hochgenaue Methoden nutzen Laserlicht und Interferenzen [71]. Anwendungen sind der Faserkompass sowie Hochstrommessungen.

## 2.4 Zusammenfassung der optischen Messtechnik

In den durchgeführten Untersuchungen waren die Verlustmechanismen von Licht an Materialproben von grundlegender Bedeutung. Für die Messungen kamen dabei zum Einsatz:

- Die Erfassung der Reflexion kann orts aufgelöst mit digitalen Mikroskopkameras erfolgen. Hierbei stehen Bilddaten in drei Farbkanälen pixelweise zur Verfügung und können mittels Bildverarbeitungssoftware ausgewertet werden.
- Die Wellenlängenabhängigkeit der Oberflächenreflexion kann mit einem Spektrometer erfasst werden. Hier ist keine zweidimensionale Auflösung gegeben, allerdings können Wellenlängen bis in den Nanometerbereich spektral unterschieden werden.
- Die faseroptische Sensorik wird als ein Ansatz gesehen, ohne den Einsatz von Kameras kommerzielle Batterieelektroden überwachen zu können. Sie hat den Vorteil, fertigungstechnisch in die Elektrode eingebracht werden zu können. Für eine In-operando-Beobachtung können Lichtleitfasern mit einer definierten Biegung oder mit präpariertem Cladding als Evaneszenzfeldsensorik verwendet werden.

Für die Anode ist eine experimentelle Ladezustandsbestimmung in der Literatur bereits vorgestellt worden. Allerdings ist dies in der Anwendung nur begrenzt nutzbar, da die Anode wegen der geringen Kosten und der geringen Dichte von Kohlenstoff häufig überdimensioniert wird und die Kathode dann den limitierenden Faktor darstellt.

Eine optische Beobachtung der Kathode ist jedoch durch die Beimengung von Kohlenstoff als Leitmittel schwierig. Diese Problematik konnte in der vorliegenden Arbeit gelöst werden. Eine Schlüsselfunktion hat dabei die Verwendung von ITO, die nachfolgend ausführlich diskutiert wird. Der Einsatz von ITO in einer Batteriekathode zur verbesserten optischen Beobachtung geht über den Stand der Technik hinaus.

# Kapitel 3

## Aufbau der Testzellen und Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Fertigung der Elektrodenproben, der Aufbau der optischen Fensterzellen und die verwendeten Messverfahren vorgestellt. Die Darstellung und Auswertung der damit durchgeführten Versuchsreihen erfolgt in Kapitel 4.

### 3.1 Überblick und Einordnung

Jedem Messaufbau lag zunächst eine zu beantwortende Frage zugrunde. Aufbauend auf den Forschungsfragen (siehe Abschnitt 1.5) war zunächst der Nachweis der Existenz eines optischen Effekts und sein Zusammenhang mit dem Ladezustand der Zellen zu erbringen. Hierfür wurden die ersten Messaufbauten in Fensterzellen entwickelt und getestet. Auf dieser Basis wurden dann weitere Aufbauten entwickelt und Messverfahren angewendet, um geometrische Effekte und die Effektursachen besser untersuchen zu können.

Die Zielsetzung der Arbeiten erforderte mehrere Betrachtungsebenen. Sie war nicht auf ein einzelnes Fachgebiet beschränkt, sondern hatte interdisziplinären Charakter (siehe Abschnitt 1.4) und setzte entsprechende Methoden ein. Diesem breiten Untersuchungsansatz wurde Vorrang über eine Tiefenanalyse eingeräumt, weil für diese neue Methode aufgrund der Neuartigkeit Anwendbarkeit und Stabilität gezeigt werden sollten. Die Abbildung 3.1 deutet diese Breite an.

<b>Ebene</b>	<b>Fachgebiet</b>	<b>Methoden</b>	<b>Beobachtungsgrößen</b>
Kristallstruktur	Physik	REM, XRD, Raman-Spektroskopie	Größenänderung, Ablauf der Umwandlungen
Elektrodenchemie Elektrodenstruktur	Chemie Mikromechanik	Spektroskopie, Potentiostaten REM, Mikroskopkamera	Chemische Umwandlung der Komponenten Schichtdickenänderungen, Delamination, Homogenität
Zelle	Elektrotechnik	Potentiostaten, Zellzyklierer (elektrische Steuersysteme)	Kapazitätsbestimmung, Innenwiderstand/ Leistung, elektrochemische Impedanzspektroskopie
Batterie	Regelungstechnik	Batteriemanagementsystem (BMS)	Gesamtkapazität, abweichendes Einzelzellverhalten

Abbildung 3.1 Systemebenen, in denen Versuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten. Die letzte Ebene „Batterie“ wurde im Anwendungsprojekt BEEDeL im Umfeld der Arbeit betrachtet (siehe Abschnitt A.3).

## 3.2 Fertigung der Batterieelektroden

### 3.2.1 Materialien

Das Kathodenmaterial Lithiumeisenphosphat (LFP) ist wegen der Vorteile in der Betriebssicherheit und der im Vergleich zu anderen Technologien geringeren Kosten weit verbreitet [11]. Aus diesem Grund wurde dieses Material vorrangig für die Untersuchungen ausgewählt. LFP dient in den Elektroden als aktiv ionenspeicherndes Material. Als Leitmittel und optischer Marker wurde Indiumzinnoxid (ITO) eingesetzt. In einigen Fällen wurde auch Kohlenstoff (C) als Leitmittel verwendet. Als Gegenelektrode kam in den meisten Fällen metallisches Lithium zum Einsatz. Lithium-Ionen-Zellen mit Lithiummetall werden als Halbzellen bezeichnet, da dabei das elektrochemische Verhalten der Kathode separat betrachtet werden kann. In einigen Aufbauten diente auch Graphit auf Kupfer-Stromableitern als Anode. Dies wird als Vollzelle bezeichnet und ist dem kommerziellen Einsatz ähnlicher. Der verwendete Elektrolyt ist  $\text{LiPF}_6$  in einem organischen Lösemittelgemisch, das zu gleichen Teilen aus Ethylencarbonat und Dimethylencarbonat besteht. Dieser Elektrolyt wird in der Forschung verwendet und ist auch in kommerziellen Zellen üblich [72]. Als Separator wurde eine Glasfasermatte eingesetzt. Hersteller und Produktspezifikationen sind im Anhang C.3 aufgeführt.

Eine Einschränkung ergab sich durch die Notwendigkeit der Fokussierung auf typische, kommerziell relevante Batteriematerialien. Außerdem wurden Schwerpunkte gesetzt, nachdem sich erfolgversprechende Anfangsergebnisse zeigten. Die Abbildung 3.2 zeigt die entsprechenden Komponenten und Materialien. Der Aufwand, der sich aus der vorgenannten Ansatzbreite ergab, wurde hierdurch teilweise aufgefangen. Die Priorität der Teilziele **(1) Messprinzip**, **(2) Labormethode**, **(3) Ursachenanalyse** sowie **(4) Transfer** findet sich in den experimentellen Arbeiten und in der gezeigten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wieder.

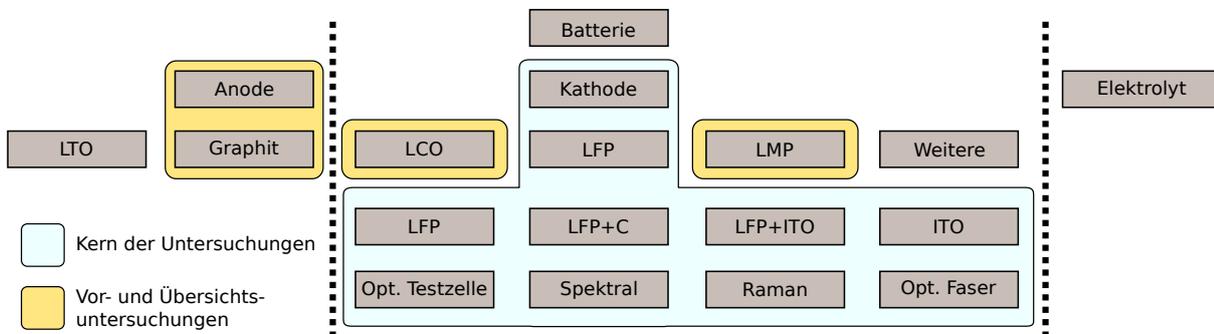


Abbildung 3.2 Bearbeitete und nicht bearbeitete Themenfelder. **Blau umrandet:** Fokus der Untersuchungen. **Orange umrandet:** Nebenaspekte, die in begrenztem Umfang bearbeitet wurden.

### 3.2.2 Slurry- und Elektrodenherstellung

Die zu untersuchenden Elektroden wurden aus einer viskosen Aktivmaterialpaste hergestellt, die als Slurry bezeichnet wird. Das Slurry enthält jeweils die für die Elektrode verwendeten Aktivmaterialien sowie das Bindemittel Polyvinylidenfluoridpulver (PVDF), das in flüssigem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst ist. Das jeweilige Slurry wird zunächst mittels einer Spritze auf die Stromableiterfolie aufgetragen und anschließend mit einer Rakelmaschine auf eine Schichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  (nass) eingestellt. Als Materialkombinationen für die Kathode kamen reines LFP, LFP mit verschiedenen Massenanteilen Kohlenstoff oder ITO zum Einsatz. ITO diente in diesem Fall als elektrochromer Marker

und als Leitmittel. Zu Vergleichszwecken wurden auch Elektrodenfolien mit reinem ITO ohne LFP als Speicher material gefertigt. Nach der Trocknung sinkt die Dicke der Elektroden schicht auf ca. 100  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Aufbau der Messzellen

#### 3.3.1 Aufbau und Bestückung der Fensterzelle

Die Beobachtung der Elektroden erfolgt in speziellen Testzellen mit optischem Fenster (ECC-Opto-Std, Firma EL-CELL GmbH, Hamburg). Im Folgenden wird diese Zelle kurz Fensterzelle genannt. In diesen Zellen kann eine Batteriezelle aufgebaut werden und die Elektrode dann von oben beobachtet werden (siehe Abbildung 3.3). Hierzu kommen in den meisten Fällen Mikroskopkameras zum Einsatz, mit denen die Veränderung der optischen Eigenschaften während des Zellenbetriebs aufgezeichnet werden kann. Bei gleichem Messaufbau wurde für Grundlagenuntersuchungen anstelle der Kamera ein Spektrometer sowie ein Raman-Mikroskop eingesetzt (siehe Abschnitt 6.1).

Von der beschichteten Folie wurden  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  große Quadrate geschnitten und in Testzellen mit einem kreisförmigen optischen Glasfenster mit 2 bzw. 6 mm Durchmesser angeordnet (siehe Abbildung 3.4). Mehrere Anordnungen der Elektrodenproben innerhalb der Testzelle sind möglich, sie werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Für einen der Aufbautypen kamen Elektroden ohne Folienstromableiter zum Einsatz. An die Stelle der Folie trat dabei ein beschichtetes Glas. Hierfür wurde durch Sputterbeschichtung eine dünne Schicht ITO von etwa 200 nm auf Glasscheiben aufgebracht. Es kamen auch kommerzielle beschichtete Gläser zum Einsatz. Das Ziel dieser Beschichtung war die gleichzeitige Nutzung der Glasscheiben als optisches Fenster und als Stromableiter (siehe Abschnitt 3.3.2).

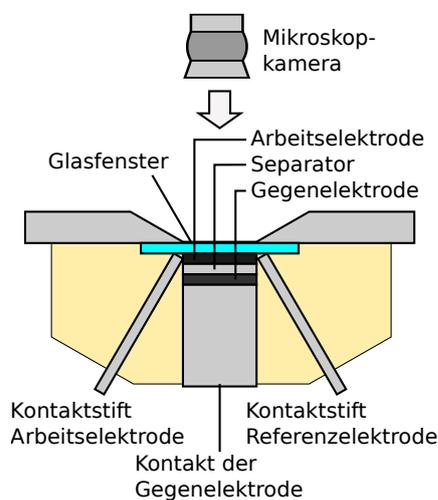


Abbildung 3.3 Schema der verwendeten Fensterzelle und Anordnung der Batteriebestandteile innerhalb der Fensterzelle. Eine Mikroskopkamera wird anschließend über der Zelle montiert, so dass die Elektrode durch das Glasfenster beobachtet werden kann.



Abbildung 3.4 Zusammenbau der Fensterzelle in einer Inertgas-Box. Von links nach rechts: Hinzufügen der Lithium-Metall-Gegenelektrode, des Separators und der Arbeitselektrode. Das letzte Bild zeigt die Befüllung der Zelle mit Elektrolytlösung.

### 3.3.2 Elektrodenanordnung

In typischen Batteriezellen liegen sich die aktiven Materialien durch den Separator getrennt gegenüber. Die Stromableiterfolien befinden sich dabei an der dem Separator abgewandten Seite (siehe auch Abbildung 3.5). Diese Anordnung ist für die optische Beobachtung nicht unmittelbar umzusetzen, da die metallische Stromableiterfolie nicht transparent ist. Daher wurden abweichende Anordnungen genutzt, die den typischen Aufbau nachbilden, aber dennoch eine optische Beobachtung zulassen.

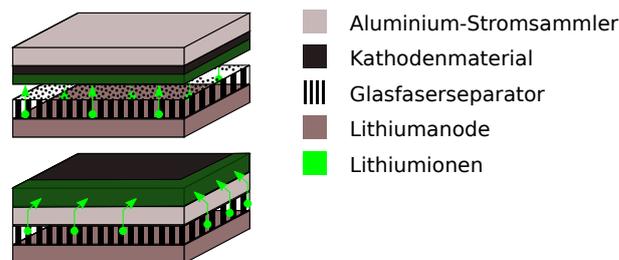


Abbildung 3.5 Schematischer Vergleich zwischen den möglichen Ionenpfaden einer Elektrode in dem typischen Aufbau in kommerziellen Batteriezellen (**oben**) und einer Elektrode im Aufbau A (**unten**). Eine Simulation des Einlagerungsverhaltens ist in Abschnitt B.1 dargestellt.

Die verschiedenen Aufbautypen der Elektroden in der Zelle sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

- Die Anordnung im Aufbautyp **A** hat die Eigenart, dass zwischen der gesamten Elektrodenfläche und dem Separator der massive Stromableiter liegt. Als Folge dieser Anordnung ist der Ionenfluss in der Zelle stark eingeschränkt, und es kommt bei einer Beladung der Elektrode mit Lithiumionen zunächst zu einer Umwandlung der Randflächen der Elektrode. Dies verändert zwar das Verhalten der Elektrode gegenüber einem Normalbetrieb, ermöglicht es andererseits jedoch, das Fortschreiten des Eindringens der Lithiumionen in die Elektrode zu beobachten. Das Verhalten ist analog zu dem Eindringen in eine flächige Elektrode. Hier wurde ein Fenster mit 2 mm Durchmesser eingesetzt.
- Die Anordnung im Aufbautyp **B** zeigt einen Aufbau ähnlich zu Aufbautyp A, in dem die gesamte Elektrode optisch beobachtbar ist. Dies wird durch die Nutzung eines größeren Fensters von 6 mm Durchmesser ermöglicht. Hierbei kann das Eindringen der Lithiumionen von mehreren Seiten der Elektrode beobachtet werden.

- Die Anordnung im Aufbautyp **C** zeigt einen Aufbau wie Aufbautyp B, in dem allerdings zwei Arbeitselektroden verbaut sind. Die Elektroden sind elektrisch verbunden, sie teilen sich somit ein Potential. In den Versuchsaufbauten wurden unterschiedliche Materialien aufgebracht, so dass Unterschiede zeitgleich sichtbar sind. Dies erlaubt jedoch nur sehr kleine Elektrodenflächen in untypischer Geometrie.
- Die Anordnung im Aufbautyp **D** zeigt einen Aufbau, in dem das Fensterglas mit ITO beschichtet und die Arbeitselektrode auf diese Schicht aufgebracht ist. Dies erlaubt es, die Arbeitselektrode in Richtung Separator auszurichten und die Rückseite der Elektrode zu beobachten. Die Elektrodenfläche ist voll nutzbar. Es ist auch möglich, leitende Pfade im ITO durch eine gezielte Beschädigung der leitenden Schicht zu erzeugen.
- Die Anordnung im Aufbautyp **E** ist ähnlich wie im Aufbautyp C, allerdings sind die Elektroden einzeln kontaktiert. Dadurch sind Anode und Kathode gleichzeitig beobachtbar.
- Die Anordnung im Aufbautyp **F** ermöglicht keine optische Beobachtung der Elektroden. In dieser Anordnung ist das Aktivmaterial der Kathode der Anode zugewandt. Der Aufbau ähnelt dabei der Verwendung von Elektroden in kommerziellen Zellen. Die Elektrodenfläche ist voll nutzbar.

In den Aufbautypen A, B, C und E gelangen Lithiumionen von der Gegenelektrode aus zuerst an die Elektrodengrenzen, bevor sie zu den inneren Elektrodenbereichen durchdringen (siehe Abbildung 3.5). Von Vorteil ist die orts aufgelöste Beobachtbarkeit der optischen Effekte. Die Aufbautypen D und F kommen der kommerziellen Batteriezelle sehr nahe, jedoch wird auf die orts aufgelöste Beobachtbarkeit verzichtet. In allen Aufbautypen außer Aufbau F ist eine flächenintegrale Beobachtung möglich. Tabelle 3.1 liefert eine Übersicht über Vor- und Nachteile aller Aufbautypen.

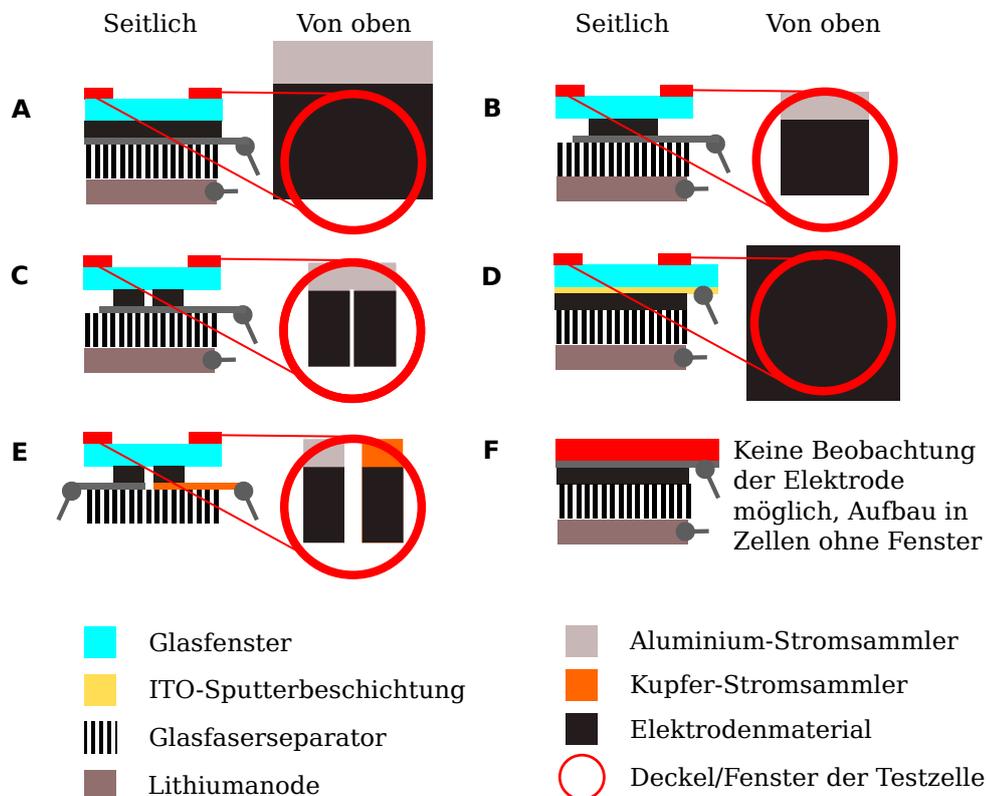


Abbildung 3.6 Positionierung der Elektroden innerhalb der Zelle in verschiedenen Aufbautypen.

Aufbautyp	Beobachtetes Areal	Vorteile	Nachteile
A	Teile der Elektrodenoberfläche	Die Elektrode kann größer sein als die beobachtete Fläche.	Inhomogenitäten können das Ergebnis verfälschen.
B	Vollständige Elektrodenoberfläche	Die Elektrode wird vollständig beobachtet, so dass Unregelmäßigkeit auffallen.	Die Größe der Elektrode ist durch den Durchmesser des Fensters beschränkt.
C	Zwei Elektrodenoberflächen, elektrisch gemeinsam kontaktiert	Zwei verschiedene, aber ähnliche Elektrodenmaterialien (Kathode/Kathode oder Anode/Anode) können gleichzeitig betrieben und verglichen werden.	Die jeweiligen Potentiale der Materialien beeinflussen sich gegenseitig. Abhängig vom Fensterdurchmesser können nur sehr kleine Elektroden eingesetzt werden.
D	Elektrodenrückseite	- Die Elektrodenoberflächen liegen sich in diesem Aufbau gegenüber. Dies entspricht eher dem tatsächlichen Zustand innerhalb einer kommerziellen Batterie. - Der Aufbau mit ITO-beschichtetem Glas ist vergleichbar mit beschichteten Lichtleitfasern.	Es ist keine orts aufgelöste Beobachtung der Ioneneinlagerung im Bild möglich.
E	Zwei Elektrodenoberflächen, elektrisch getrennt kontaktiert	Beobachtung einer kompletten Batteriezelle	Abhängig vom Fensterdurchmesser können nur sehr kleine Elektroden eingesetzt werden.
F	Das Aktivmaterial beider Elektroden ist einander zugewandt.	Das Batterieverhalten kommt dem Verhalten in kommerziellen Batterizellen sehr nahe.	Es ist keine optische Beobachtung möglich.

Tabelle 3.1 Tabellarischer Vergleich der Elektrodenanordnungen in der Fensterzelle.

### 3.4 Messdatenaufnahme und Zyklisierung

#### 3.4.1 Zyklisiersystem

Für den Messbetrieb wurden die Fensterzellen in einem kontinuierlichen Wechsel geladen und entladen. Dies wird als Zyklisierung bezeichnet. Die elektrische Steuerung erfolgte unter Verwendung einer selbst entwickelten Messplattform auf der Basis eines Einplatinencomputers (siehe Abbildung 3.7). Zellspannung und -strom wurden gemessen und aufgenommen und die umgesetzte Ladung aus dem aufgezeichneten Strom berechnet (siehe Abbildung 3.8). Eine digitale Mikroskopkamera wurde verwendet, um in regelmäßigen Abständen, typischerweise 10 Sekunden, Bilder der Elektrode zu erfassen (siehe Abbildung 3.9). Die Bilddaten wurden in einem verlustfreien Datenformat gespeichert. Bildverarbeitung wurde angewendet, um den Einfluss der Alterung der Beleuchtungs-LED und anderer externer Störeinflüsse zu kompensieren. Bildstapelung (Image Stacking) wurde in einigen Fällen verwendet, um Bildrauschen zu reduzieren. Die Messungen wurden typischerweise über mehrere Wochen durchgeführt, um die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sicherzustellen.

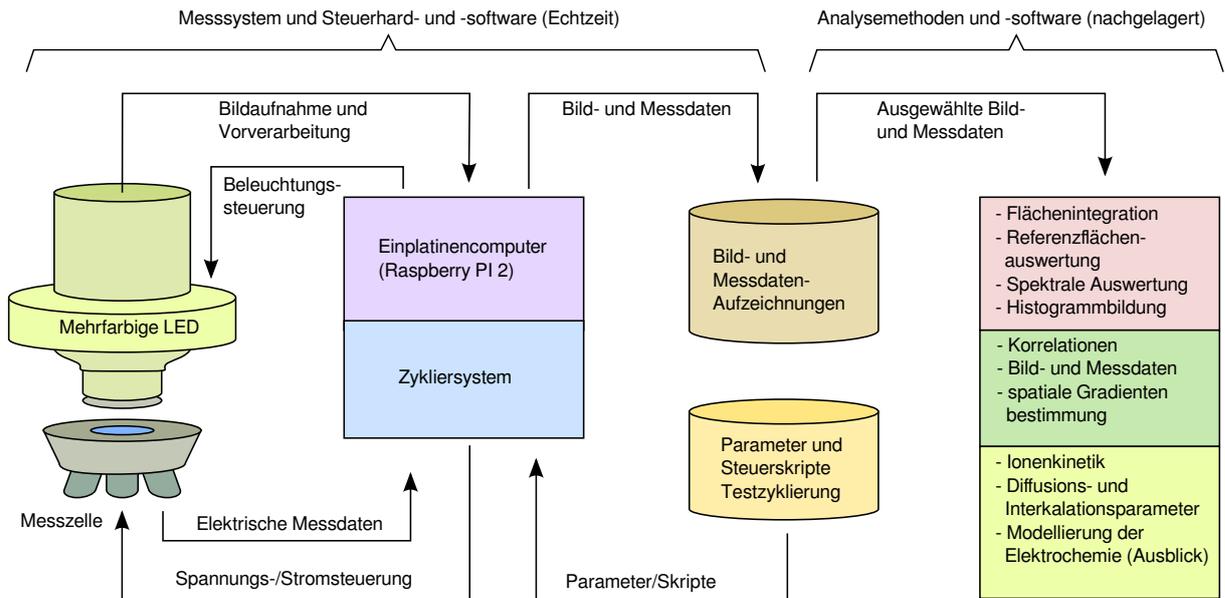


Abbildung 3.7 Messaufbau für die Steuerung und Überwachung der Fensterzellen (**links**) mit elektrischer und optischer Steuerung und Datennahme und Speicherung (**Mitte**) sowie der Auswertemethoden (**rechts**).

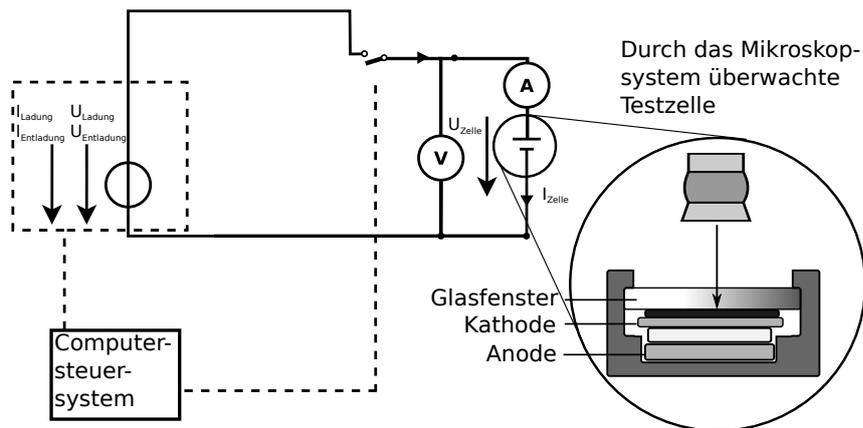


Abbildung 3.8 Schaltbild des entwickelten Messaufbaus mit individueller Spannungs- und Stromsteuerung auf Basis eines Einplatinencomputers.

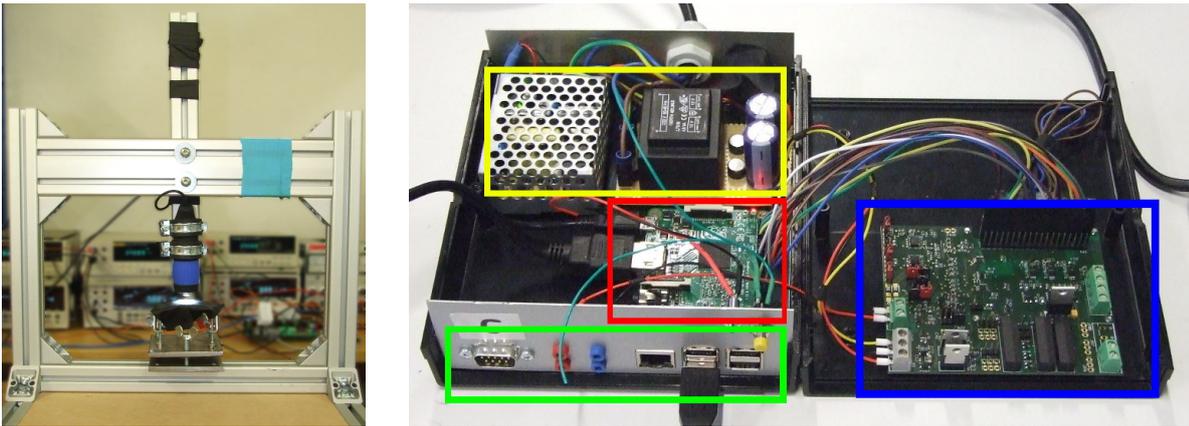


Abbildung 3.9 **Links:** Messaufbau für die optische Überwachung der Fensterzellen. Im Vordergrund sind die Fensterzelle (unten) und die Mikroskopkamera (oben) zu sehen. Der Aluminiumrahmen dient der Stabilität der Aufnahmen. Im Hintergrund sind eine Relaisplatine für die Zellensteuerung und Messgeräte für die Aufnahme elektrischer Messdaten zu sehen. **Rechts:** Aufbau für die Erfassung der elektrischen Messgrößen. **Rot:** Einplatinencomputer für die Ansteuerung, **gelb:** Stromversorgungsmodul, **blau:** Messplatine, **grün:** Frontpanel mit Anschlüssen für die Zellen sowie vier USB-Ports für externe Messgeräte, Mikroskopkameras und Massenspeicher.

Der Zyklierbetrieb kann zeitgesteuert oder anhand der Zellspannung oder des Zellstroms schwellwertgesteuert erfolgen. Die spannungskontrollierte Zyklierung wird als „cV“ (controlled voltage), die stromkontrollierte Zyklierung als „cC“ (controlled current) bezeichnet. Typischerweise wird bei Batteriezyklierungen eine Kombination (cCcV) angewendet, die im mittleren Beladungsbereich die Strombegrenzung voll ausreicht. Ist die Zelle bereits nahezu vollständig geladen, müsste wegen des erhöhten Innenwiderstandes der Zelle in diesem Bereich für einen konstanten Stromfluss eine immer höhere Spannung angelegt werden. Da dies die Elektroden und den Elektrolyten schädigen würde, wird in diesem Bereich spannungskontrolliert geladen und der Strom sinkt allmählich. Ebenso wird bei der Entladung verfahren, um eine Tiefentladung zu vermeiden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

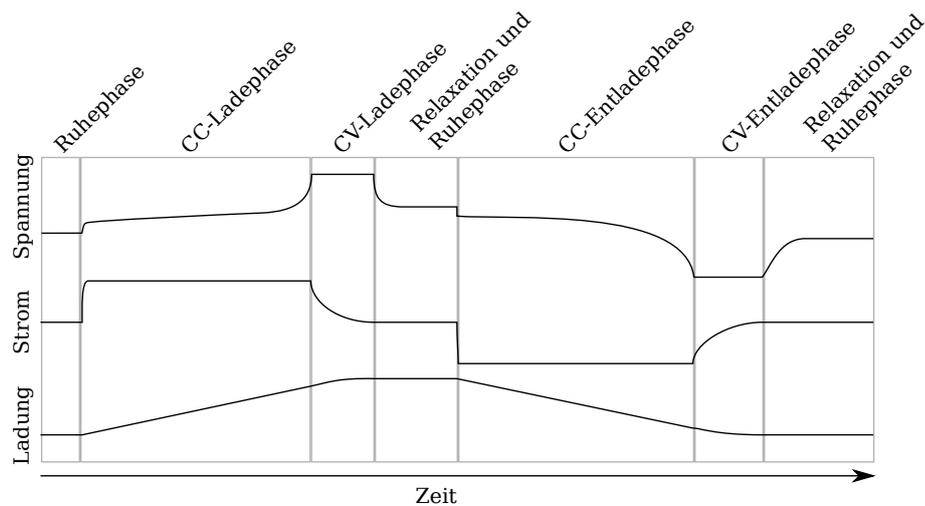


Abbildung 3.10 Schematische Darstellung von Spannung, Strom und Ladung in einem typischen Messzyklus. Gezeigt sind Ruhephase, ein Ladevorgang mit Konstantstromphase (CC), Konstantspannungsphase (CV) und einer weiteren Ruhephase mit Relaxation. Anschließend folgen CC-Entladung, CV-Entladung und eine weitere Ruhephase.

### 3.4.2 Vermeidung von Quereinflüssen

Verschiedene Umwelteinflüsse können die Messungen beeinflussen. Hierzu zählen zunächst Streulicht, Umgebungstemperatur und mechanische Einflüsse (zum Beispiel Schwingungen, Druck). Diese Einflüsse können zum einen direkt den Prüfling beeinflussen. So hat eine erhöhte Temperatur veränderte elektrische Eigenschaften der Elektroden zur Folge. Zum anderen können sie die Messdatenaufnahme beeinflussen. Hier sorgen beispielsweise Gebäudeschwingungen zu einer stetigen Verschiebung der Kamerajustierung.

Durch einen geeigneten Messplatzaufbau wurden diese Einflüsse möglichst stark reduziert. Hierzu gehören MDF/Sperrholzkästen und ein kompakter Kameraaufbau für die Vermeidung von Störllicht sowie die Verwendung von äußerst stabilen Halterungen für die Kamera und die Nutzung von Gummifüßen für die Schwingungsdämpfung. Elektrische Messungen wurden mittels Tischmultimetern durchgeführt, die eine Messgenauigkeit im Bereich 1 mV (Spannungsmessung) bzw. 10 nA (Strommessung) aufweisen.

Bei den in Kapitel 7 beschriebenen Messungen mit optischen Fasern treten umfangreiche Störgrößen auf, die dort analysiert und deren Vermeidung gesondert diskutiert wird.

## 3.5 Grundfunktionen der Bildauswertung

### 3.5.1 Auswahl der beobachteten Flächen

Die Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft zwei Elektrodenausschnitte, wie sie durch die Mikroskopkamera aufgenommen werden. Die Auflösung der Mikroskopkamera ist dabei gut geeignet, die relevanten Strukturen abzubilden. Sowohl der mit Lithiumionen beladene Bereich als auch Dendriten, die zur Schädigung der Zelle führen, können mit ausreichender Genauigkeit dargestellt werden.

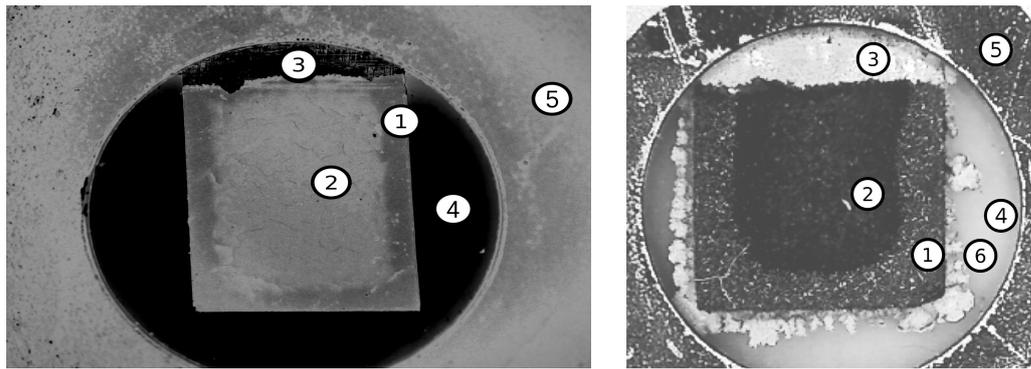


Abbildung 3.11 Beispiele für die Beobachtungen im Aufbau typ B mit Bezeichnung der sichtbaren Elemente. **Links:** Veränderung der Kathodenseite bei der Einlagerung von Lithium in den Randbereichen beim Einsatz von Marker material. **Rechts:** Veränderung an der Anodenseite. Neben der Einlagerung von Lithiumionen im Randbereich kommt es auch zu einer deutlichen Abscheidung metallischen Lithiums (Dendritenbildung). Gezeigt sind (1) der mit Lithiumionen beladene Teil und (2) der noch nicht beladene Teil der Kathode. Markiert sind außerdem (3) der Stromableiter, (4) der Separator und (5) der Rand der Fensterzelle sowie (6) Dendritenwachstum außerhalb der Graphitanode. Die Darstellungen wurden kontrastverstärkt.

Für die Bilddatenerfassung werden in diesen Bildern nun verschiedene Bereiche ausgewählt. Diese sind in Abbildung 3.12 für die vorgenannten Aufbautypen A-D jeweils eingezeichnet. Es handelt sich dabei um:

- Die ausgewertete Elektrodenfläche (rot markiert)
- Die Referenzfläche (grün markiert), die für die Stabilisierung der Messwerte genutzt wird
- In einigen Auswertungen die Fläche für die Profilauswertung (pink markiert), die für die Untersuchung der orts aufgelösten Entwicklung des optischen Effekts herangezogen wird.

Die Mikroskopkamera nutzt weiße Leuchtdioden für die Beleuchtung der Probe. Obwohl alle Farbkanäle der Kamera damit abgedeckt sind, emittieren diese Dioden hohe spektrale Blauanteile. Deshalb eignet sich der blaue Farbkanal der Kamera gut für die Auswertung, da er eine stärkere Aussteuerung aufweist. Im Folgenden wird dieser Kanal zur Auswertung herangezogen. Ausnahmen werden explizit gekennzeichnet.

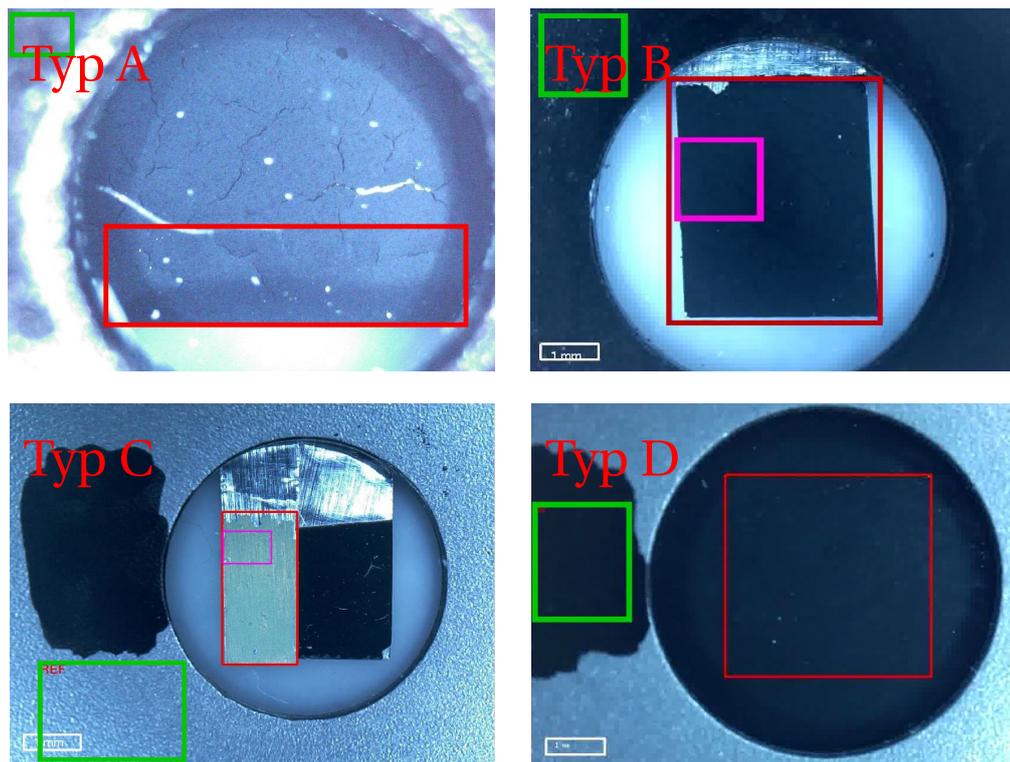


Abbildung 3.12 Beispiele für Beobachtungen in den Aufbautypen A-D aus Abbildung 3.6. Die roten Rechtecke zeigen die ausgewerteten Elektrodenflächen und grüne Rechtecke zeigen die Referenzfläche, anhand derer Änderungen in der Beleuchtung ausgeglichen werden.

### 3.5.2 Schritte der Bildvorverarbeitung

Eingesetzt wurde eine Mikroskopkamera, die eine Auflösung bis zu 9 Megapixel bietet. Die automatische Bildverarbeitung in der Kamera wurde über die Aufnahmesoftware soweit möglich deaktiviert, um die Datennahme möglichst reproduzierbar zu machen. Hierzu gehört auch der Weißabgleich der Bilder, der im Normalbetrieb den durch die verwendeten LED bedingten Blaustich in den Aufnahmen ausgleichen soll. Eingesetzt wurden überwiegend die mitgelieferten LED. Für einige Messungen wurden auch IR- und UV-Dioden eingesetzt. Die Bilder wurden verlustfrei im PNG-Format mit den drei Farbkanälen Rot, Grün, Blau abgespeichert, die einzeln ausgewertet wurden.

**Erfassung und Vorverarbeitung der Bilddaten:** Die Bilddaten sind im PNG-Format abgespeichert. Matlab-intern wird dabei mit drei Ebenen gearbeitet, wobei jede Ebene den Daten eines Farbkanals entspricht. Die Originalbilder sind dabei mit 3x8 bit kodiert, so dass je Kanal 256 Werte angenommen werden können. Die **Expositionszeit** der Mikroskopkamera wurde auf einen festen Wert gesetzt, so dass während der mehrwöchigen Datennahme keine Umschaltungen erfolgten. Der interne Weißabgleich wurde ebenfalls deaktiviert, um die Messdaten nicht zu verfälschen. Daher wurde der durch die verwendeten Beleuchtungs-LED erzeugte Blaustich der Bilder nicht ausgeglichen.

Um Bildrauschen zu reduzieren wird das sogenannte **Stacking** [73] eingesetzt. Dabei werden mehrere Einzelbilder überlagert. Die aus dem Stacking gewonnenen Bilder sind mit 16 bit kodiert. Bei einigen vorläufigen Messungen wurde auch **Image shifting** eingesetzt, das Verschiebungen im Messaufbau durch ein nachträgliches Verschieben der Bilder ausgleichen kann.

**Area of Interest und Referenzflächen:** Für die Datenauswertung wurde eine Area of Interest festgelegt, die im Normalfall die Elektrodenfläche umfasst. Um die über bei Langzeitmessungen relevante LED-Alterung aus den Daten herausrechnen zu können, wurden Referenzflächen definiert, die nicht an der chemischen Reaktion teilnehmen (typischerweise auf dem Zellendeckel).

Für eine vereinfachte Darstellung in Verlaufsplots bietet sich der Mittelwert  $\mu_{\text{AoI}}$  aller Pixelwerte eines Farbkanals an. Der Mittelwert wird aus den Bilddaten wie folgt bestimmt, wobei  $i$  die Bildnummer,  $x, y$  die Koordinaten und  $X, Y$  die Maximalwerte von  $x$  und  $y$  sind:

$$\mu_{\text{AoI}}(i) = \frac{1}{X * Y} \sum_{x=1}^X \sum_{y=1}^Y \text{Pixelwert}(x, y)(i) \quad (3.1)$$

Dieselbe Operation wird auch für die Referenzfläche ( $\mu_{\text{Ref}}$ ) durchgeführt. Die korrigierten gemittelten Daten  $\mu_{\text{Korr}}$  werden dann über die folgende Rechnung erzeugt. Sie bilden die Grundlage für die graphische Darstellung der Reflektivitätsverläufe.

$$\mu_{\text{Korr}}(i) = \underbrace{\frac{\mu_{\text{AoI}}(i)}{\mu_{\text{Ref}}(i)}}_{\text{Korrektur}} \cdot \underbrace{\frac{1}{i_{\text{max}}} \sum_{i=1}^{i_{\text{max}}} \mu_{\text{AoI}}(i)}_{\text{Normierung}} \quad (3.2)$$

Diese Rechnung erfolgt so für alle drei Farbkanäle.

**Weitere Vorverarbeitung:** Um Änderungen zwischen den Bildern deutlicher sichtbar zu machen, wurden für die Darstellung weitere Vorverarbeitungsschritte durchgeführt. Zu nennen sind hier beispielsweise die Kontrastverstärkung, die Binarisierung und ein Kantenerkennungsverfahren. Detaillierte Untersuchungen zu den Verfahren sind in studentischen Abschlussarbeiten dargestellt [S74, S75, S76]. Einige Beispiele sind in Abschnitt 5.2.1 dargestellt und analysiert. Sie bilden die Basis für die ortsaufgelöste Analyse der Einlagerungsfronten.

## 3.6 Zur Materialcharakterisierung eingesetzte Messverfahren

### 3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) ist ein bildgebendes Verfahren, das eine elektrisch leitfähige Probe mit sehr hoher Auflösung (typisch im Nanometer-Bereich) erfassen kann. Hierfür wird ein feiner Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe gelenkt und die am jeweiligen Punkt freigesetzten Elektronen werden mittels eines Detektors erfasst.

Die Abbildung 3.13 zeigt den grundsätzlichen Aufbau sowie die Arten von freigesetzten Elektronen. Der Primärelektronenstrahl wird dabei in einem Hochspannungsfeld (typisch 5-20 kV) beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Probe setzen die Primärelektronen dabei Sekundärelektronen (Energie < 50 eV) aus oberflächennahen Schichten, sogenannte Backscatter-Elektronen (Energie > 50 eV) aus tieferen Schichten sowie Röntgenstrahlung ( $\gamma$ ) frei. Durch das rasternde Führen des Strahls über die gesamte Probe wird so für jeden Punkt der Oberfläche eine Intensität erfasst. Die erfassten Sekundärelektronen stellen dabei die Oberflächentopologie der Probe dar. Eine Analyse der entstandenen Röntgenstrahlung erlaubt über das EDS-Verfahren Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung der Probe.

SEM wird in der Materialforschung häufig für die Untersuchung von Strukturen eingesetzt. In der Batterieforschung sind insbesondere Post-mortem-Untersuchungen verbreitet, um Schädigungen

von Elektroden nach dem Betrieb zu untersuchen. In seltenen Fällen werden auch In-operando-Messungen durchgeführt, die allerdings einen sehr aufwändigen Aufbau voraussetzen [77].

In der vorliegenden Arbeit wurde SEM genutzt, um Informationen über die Durchmischung der erzeugten Materialien sowie die vorliegenden Partikelgrößen zu gewinnen (siehe Abschnitt 6.5).

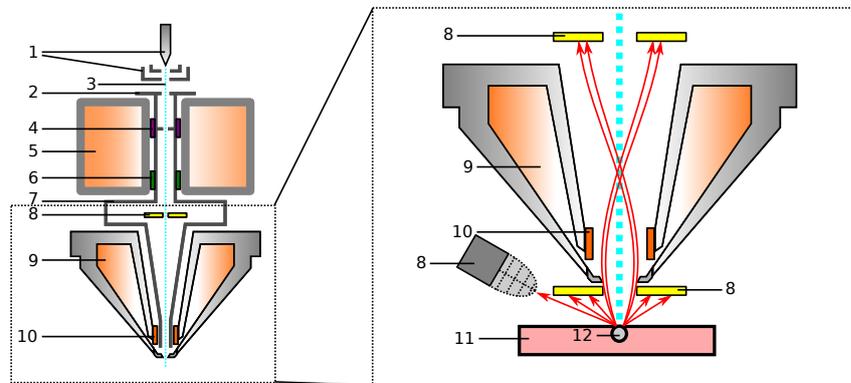


Abbildung 3.13 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. 1) Schottky-Feldemitterkathode, 2) Anode, 3) Primärelektronenstrahl, 4) Aperturalignmentssystem, 5) Kondensatorlinse, 6) Stigmator, 7) Innenverkleidung, 8) Detektor, 9) Elektromagnetische Linse, 10) Spulen/Stigmator, 11) Materialprobe, 12) zum Messergebnis beitragendes Probenvolumen. Schema angepasst und erweitert nach [78].

### 3.6.2 Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde angewendet, um die hergestellten Proben auf Verunreinigungen zu testen. Hier wird ausgenutzt, dass im Gerät ausgesendete Röntgenstrahlung am Kristallgitter der Proben gebeugt wird und es zur positiven Interferenz kommt, wenn die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (3.3)$$

erfüllt ist, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\Theta$  der Einfallswinkel des verwendeten Röntgenlichts ist und  $d$  den Abstand zwischen den Kristallebenen bezeichnet.  $\Theta$  wird variiert, indem die Röntgenquelle und der Detektor um die Probe herum gefahren werden. Das resultierende Spektrum enthält Linien, die bestimmten Kristallstrukturen zugeordnet werden können. Hierüber kann die Materialzusammensetzung bestimmt werden. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 3.14 dargestellt.

In der Batterieforschung werden XRD-Messungen für die Charakterisierung von Materialzusammensetzungen eingesetzt, so auch in der vorliegenden Arbeit. In der Literatur wurde auch darüber berichtet, dass der Beladungsgrad von Elektroden mit Lithiumionen mittels XRD bestimmbar ist. Dies kann in speziellen Testzellen auch im Zellenbetrieb erfolgen [79, 80].

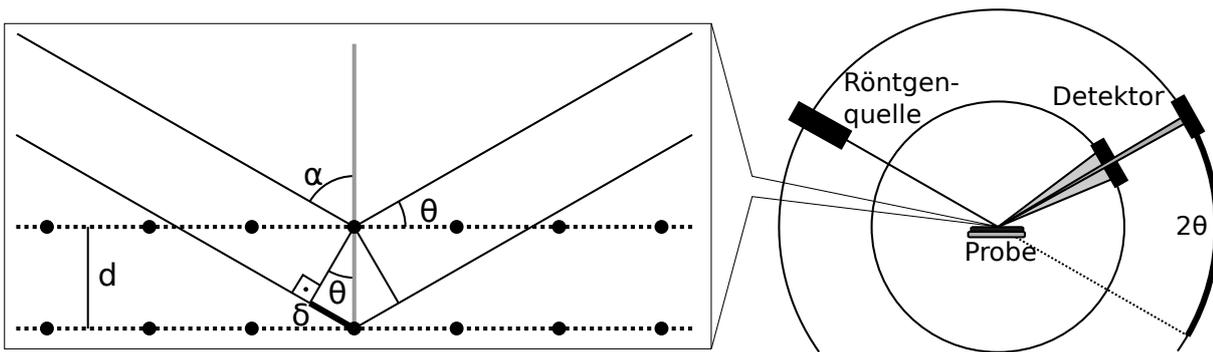


Abbildung 3.14 Schema zur Röntgenbeugung an einem Kristallgitter. Schema angepasst und erweitert nach [81, 82].

### 3.6.3 Raman-Spektroskopie

Um einen genaueren Einblick in die in der Zelle während der Zyklisierung stattfindenden chemischen Prozesse zu erlangen, wurde die Methode der Raman-Spektroskopie an den Fensterzellen angewendet. Hierfür werden mit einem Laserstrahl Energiezustände in Molekülen wie Schwingungen oder Rotationen angeregt. Der Energieübertrag auf das Molekül verschiebt die Wellenlänge des Laserlichts um für die Moleküle charakteristische Beträge (Stokes-Shift). Gleichfalls kann es zu einem Energieübertrag aus dem Molekül an das Laserlicht kommen (Anti-Stokes-Shift). Das entstehende Spektrum enthält Informationen über die Zusammensetzung der Probe. Insbesondere kann die Messung fortlaufend durchgeführt werden, um Änderungen im Spektrum durch chemische Reaktionen zu beobachten. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 3.15 dargestellt.

In der Batterieforschung wird die Raman-Spektroskopie ähnlich wie die XRD für die Charakterisierung von Materialzusammensetzungen als auch für die Untersuchung von Änderungen im Zellenbetrieb eingesetzt [25]. In der vorliegenden Arbeit wurde sie für die Untersuchung der Lade-Entlade-Prozesse an Elektrodenflächen in Fensterzellen eingesetzt (siehe Abschnitt 6.1). Über die Raman-Verschiebung wurden dabei die chemischen Vorgänge im Material bei Ladung und Entladung aufgeklärt.

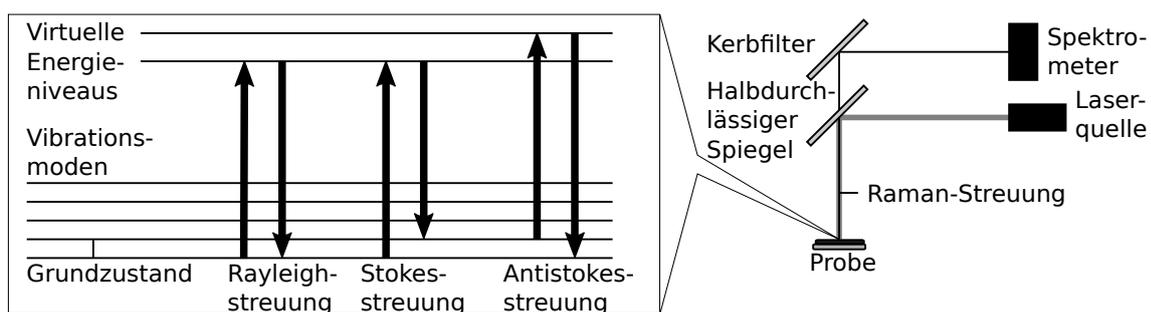


Abbildung 3.15 Streuungen von Licht an Molekülbindungen. Die Übertragung von Energie aus der Lichtquelle auf die Probe wird als Stokes-Streuung, die Übertragung von Energie aus der Probe auf das Laserlicht als Anti-Stokes-Streuung bezeichnet. Schema angepasst und erweitert nach [83, 84, 85].

### **3.7 Zusammenfassung der experimentellen Grundlagen**

Für die experimentellen Untersuchungen wurden Batterieelektroden aus kommerziellen Grundstoffen hergestellt und in Testzellen mit einem optischen Fenster eingesetzt. Verschiedene geometrische Anordnungen erlauben die Untersuchung verschiedener Effekte, den direkten Vergleich zwischen Batteriematerialien in Side-by-Side-Aufbauten sowie Blind- und Referenzproben.

Elektrische Messdaten wurden über selbst entwickelte Messsysteme aufgezeichnet. Optische Messdaten wurden überwiegend über Mikroskopkameras aufgezeichnet, in einigen Fällen wurde In-situ-Raman-Spektroskopie in den Fensterzellen durchgeführt. Post-mortem-Untersuchungen der Zellen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Sie dienen der Untersuchung der Effektursachen und der chemisch-physikalischen Vorgänge in der Elektrode.



## Kapitel 4

# Elektrodenuntersuchungen in Testzellen mit optischem Fenster

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen an verschiedenen Batteriematerialien in den Fensterzellen vorgestellt. Stellvertretend für einen Bautyp werden eine Bildabfolge sowie die dazugehörigen elektrischen und optischen Messdaten exemplarisch dargestellt und die Aussage der Messung kommentiert. Dabei werden Besonderheiten gezielt herausgearbeitet.

### 4.1 Ziele und Vorgehensweise

In Voruntersuchungen wurden zunächst in der Breite nach Ansätzen auf optische Effekte in den Elektroden gesucht. Die erfolgversprechenden Lösungen wurden in den vertiefenden Untersuchungen fokussiert bearbeitet.

**Die Voruntersuchungen** wurden durchgeführt, um die zur Verfügung stehenden Messinstrumente und die Fensterzellen in Betrieb zu nehmen, um Messergebnisse aus der Literaturrecherche nachzuvollziehen und um Leitmittel zu testen. In den Voruntersuchungen wurden zunächst eindeutige Farbumschläge für Eisenphosphat sowie Graphitelektroden gesucht. Untersuchungen an Lithiumeisenphosphat (LFP) mit Kohlenstoffbeimengungen sollten zeigen, wie stark die lichtabsorbierende Eigenschaft des Kohlenstoffs Messungen beeinträchtigt. Als alternatives Leitmittel wurde Indiumzinnoxid (ITO) als optisch transparentes Leitmittel mit elektrochromen Eigenschaften getestet. Ein weiteres Ziel der Voruntersuchungen war es zudem, Hinweise für die Eigenentwicklung von Messaufbauten und einen optimierten Betrieb der Messzellen zu gewinnen. Weitere Detailinformationen zu den Geräten, der Datennahme und den Analysen der Messdaten sind in den beteiligten studentischen Abschlussarbeiten dargestellt [S29, S68].

**Die vertiefenden Untersuchungen** hatten die Durchführung von Langzeittests zum Ziel, bei denen verschiedene Materialmischungen, Zykliergeschwindigkeiten und Zellengeometrien zum Einsatz kamen. Die verwendeten Kathodenmaterialien waren überwiegend Mischungen aus LFP und ITO.

In den folgenden Darstellungen der Ergebnisse der einzelnen Messreihen werden jeweils exemplarisch für die durchgeführten Messreihen eine für die Untersuchung relevante Abfolge von Mikroskopbildern, die im Messablauf angelegten Spannungen und fließenden Ströme und abschließend Ladungsverlauf und Reflektivität zusammen dargestellt. Besonderheiten in den einzelnen Versuchen und Schlussfolgerungen werden anschließend gesondert erläutert. Die Ergebnisse der Messungen werden auch in studentischen Abschlussarbeiten diskutiert [S29, S75].



Abbildung 4.1 Übersicht der erfolgten Untersuchungen zur Aufklärung des optischen Effekts gegliedert in die Kapitel 4, 5 und 6. Die Motivation, die Grundlagen und die Methoden wurden bereits in Kapitel 1, 2 und 3 eingeführt, Ansätze für den Transfer zur Anwendung werden in Kapitel 7 diskutiert.



## 4.2 Voruntersuchungen

### 4.2.1 Vorversuche mit Graphitelektroden

In der Literatur wird bereits seit 2010 von Versuchen an der Graphitanode von Lithium-Ionen-Batterien berichtet, bei denen eine starke, reversible Verfärbung im geladenen Zustand beobachtet wird. Die Auswertung erfolgt in der Literatur mittels Mikroskopkameras [57, 26] oder in die Elektroden eingebrachten Glasfasern [36]. Um die Funktionalität der verwendeten Fensterzellen, der Steuerungselektronik und der Bilddatenaufnahme zu überprüfen, wurden diese Versuche zunächst reproduziert. Hierfür war eine schrittweise Adaption an die Verhältnisse der Fensterzellen notwendig.

In dem Aufbau kam kommerzielles Batteriematerial als Halbzelle mit Lithiummetall als Gegenelektrode sowie als Vollzelle mit einer kommerziellen LFP-Elektrode zum Einsatz. Im Falle der Halbzellen ist das Potential der Graphitanoden gegen metallisches Lithium etwa 200 mV, für Vollzellen ist das Potential gegen LFP mit etwa 3,4 V maßgeblich. Die charakteristische Verfärbung bei der Ladung der Zelle wurde auch in unserem Aufbau beobachtet (siehe Abbildung 4.2). Bei der anschließenden Entladung war diese in eigenen Versuchen jedoch nicht reversibel, so dass jeweils nur ein Zyklus ausgewertet konnte. Daher beziehen sich die optischen Beobachtungen nur auf den Ladeprozess. In der Literatur wird eine Reversibilität bereits mehrfach beschrieben und sowohl als Bildsequenzen [86] als auch in anderen optischen Aufbauten gezeigt [36]. Im Gegensatz dazu ist die Kathode in der Literatur nicht untersucht worden. Um die Arbeiten zu fokussieren, wurde das stabile Nachvollziehen der Messungen an der Anode nachfolgende nicht weiter verfolgt.

In einigen Fällen wurde die Bildung von Dendriten an der Graphitanode beobachtet (siehe Abbildung 3.11 rechts). Dies kann eine Folge der Überladung bei einer überdimensionierten Kathode sein. Diese liefert dann einen Überschuss an Lithiumionen, der nicht vollständig in die Graphitstruktur interkaliert werden kann. In Folgeuntersuchungen wurden auch Aufbauten im Typ E getestet, bei denen Anode und Kathode zugleich beobachtbar waren.

Eine Besonderheit der Messungen an Graphitanoden ist die wellenlängenabhängige Änderung der Reflektivität. Dies ist in der Darstellung der Messwerte aus den drei Farbkanälen der Mikroskopkamera in Abbildung 4.2 unten dargestellt. In den Kameraaufnahmen (Abbildung 4.2 oben) ist dies als Rotfärbung zu sehen. Diese Wellenlängenabhängigkeit kann für eine laufende Kalibrierung der Messergebnisse herangezogen werden.

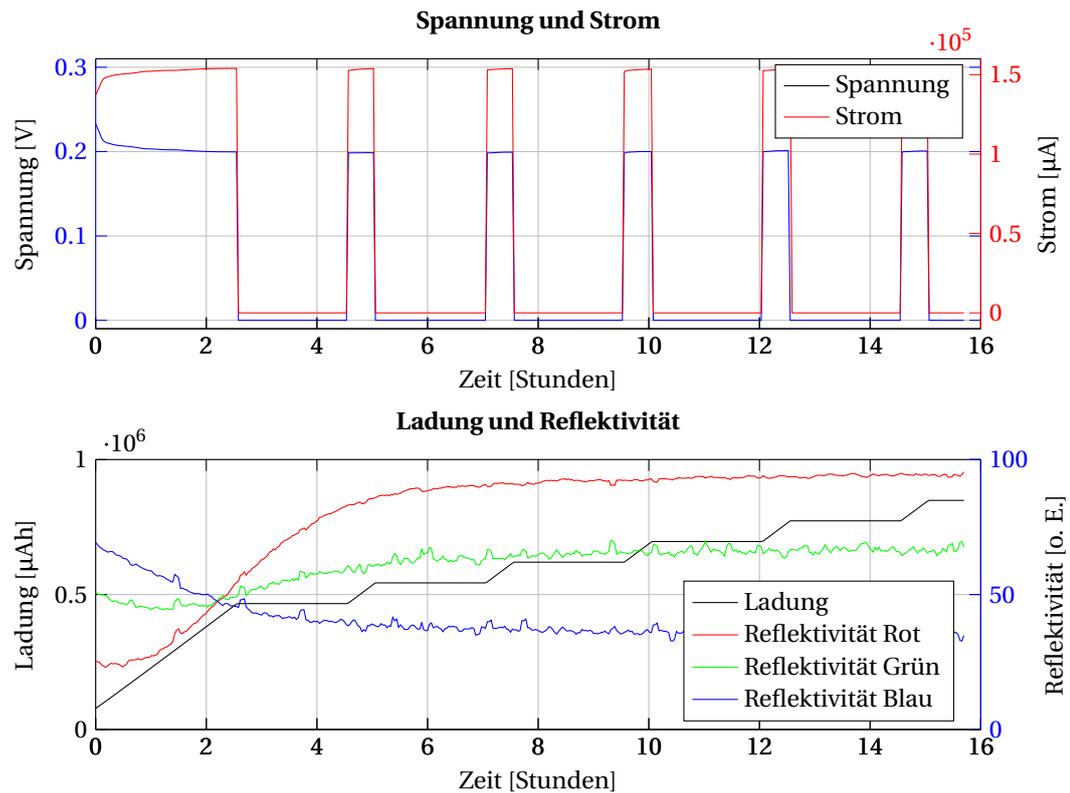
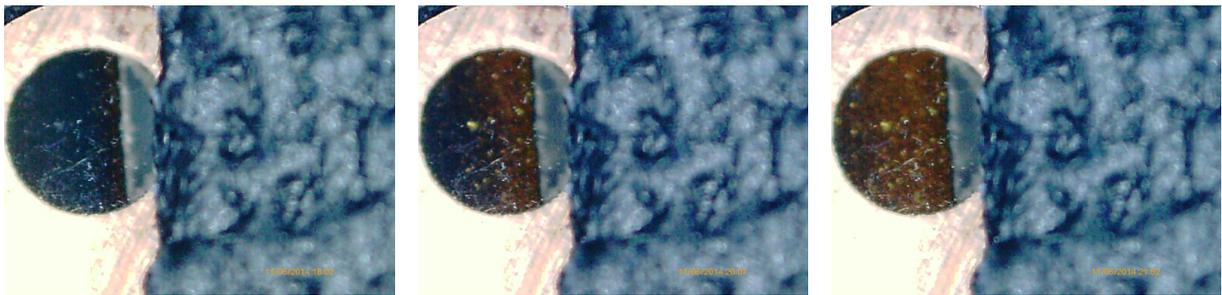


Abbildung 4.2 Vorversuch zum optischen Verhalten einer Graphitelektrode bei der Beladung mit Lithium. Besonders hervorzuheben ist die Kreuzung der Reflektivitätswerte bei den verschiedenen Farbkanälen der Kamera. Damit ist der Zusammenhang zwischen Ionenbeladung und Reflektivität stark von der Wellenlänge abhängig. Diese Abhängigkeit kann für eine Korrekturfunktion genutzt werden. Damit können Quereinflüsse wie Temperatur oder Druck ausgeglichen werden. Im eigenen Vorversuch konnte, anders als in der Literatur beschrieben, keine Reversibilität beobachtet werden. Daher ist ausschließlich der Ladevorgang dargestellt. Daten aus Versuch MR08Z3P01.

### 4.2.2 Vorversuche mit Eisenphosphatelektroden

Die Energiespeicherung in Lithium-Eisenphosphat-Zellen geschieht über die Interkalation von Lithiumionen in die Anode. Auf der Kathodenseite entspricht dies der Auslagerung von Lithiumionen und der chemischen Umwandlung von  $\text{LiFePO}_4$  zu  $\text{FePO}_4$ . Es ist bekannt, dass LFP und Eisenphosphat eine deutlich unterschiedliche Färbung aufweisen. Daher wurde zunächst versucht, eine Umwandlung von Eisenphosphat zu Lithiumeisenphosphat auf elektrochemischem Wege in der Fensterzelle herbeizuführen und das Reflexionsverhalten mittels einer Mikroskopkamera aufzunehmen.

Zum Einsatz kam eine Mischung aus in der Kugelmühle zerkleinertem Eisenphosphat und Indiumzinnoxid. Zur Präparation der Elektroden sei auf Abschnitt 3.2 und zur Korngrößenverteilung auf Abschnitt 6.5 verwiesen.

In der Bildsequenz (Abbildung 4.3 oben) ist die Verfärbung der zunächst gelblichen Elektrodenfläche im oberen Bildteil gut zu erkennen. In der Auswertung der Messdaten ist ersichtlich, dass es insbesondere bei der ersten Entladung zu einer starken Änderung der Reflektivität kommt. Der folgende Ladeschritt führt nur zu einer geringen Aufhellung. Bei den weiteren Entladeschritten wird der beobachtete Effekt noch schwächer bis hin zu einer stabilen, dunklen Verfärbung. Die Tatsache, dass diese Verfärbung auch bei Anlegen einer Spannung von 4 V erhalten bleibt, grenzt dieses Verhalten von dem spannungsabhängigen Effekt an Elektroden mit reiner ITO-Beschichtung ab (siehe Abschnitt 4.4). Es wird auch vermutet, dass der in der Ladephase fließende Strom nicht zu einem Ladevorgang der Zelle beiträgt, sondern sich ausschließlich aus Verlusten zusammensetzt. Naheliegend ist, dass es sich bei der beobachteten Veränderung des Reflexionsverhaltens um eine Veränderung im Aktivmaterial handelt.

In dem beobachteten Material konnte auch in weiteren Messreihen keine Reversibilität der Messung erzeugt werden. Die Irreversibilität der Messungen ist vermutlich in der chemischen Struktur des  $\text{FePO}_4$  begründet, das als Grundstoff für die Elektrodenherstellung diente. Das für Batterieanwendungen erzeugte  $\text{LiFePO}_4$  muss für einen effizienten Betrieb in der speziellen Olivinstruktur vorliegen, was im hier dargestellten Fall nicht zutraf. Dennoch wurde die grundsätzliche Beobachtbarkeit eines optischen Effekts gezeigt.

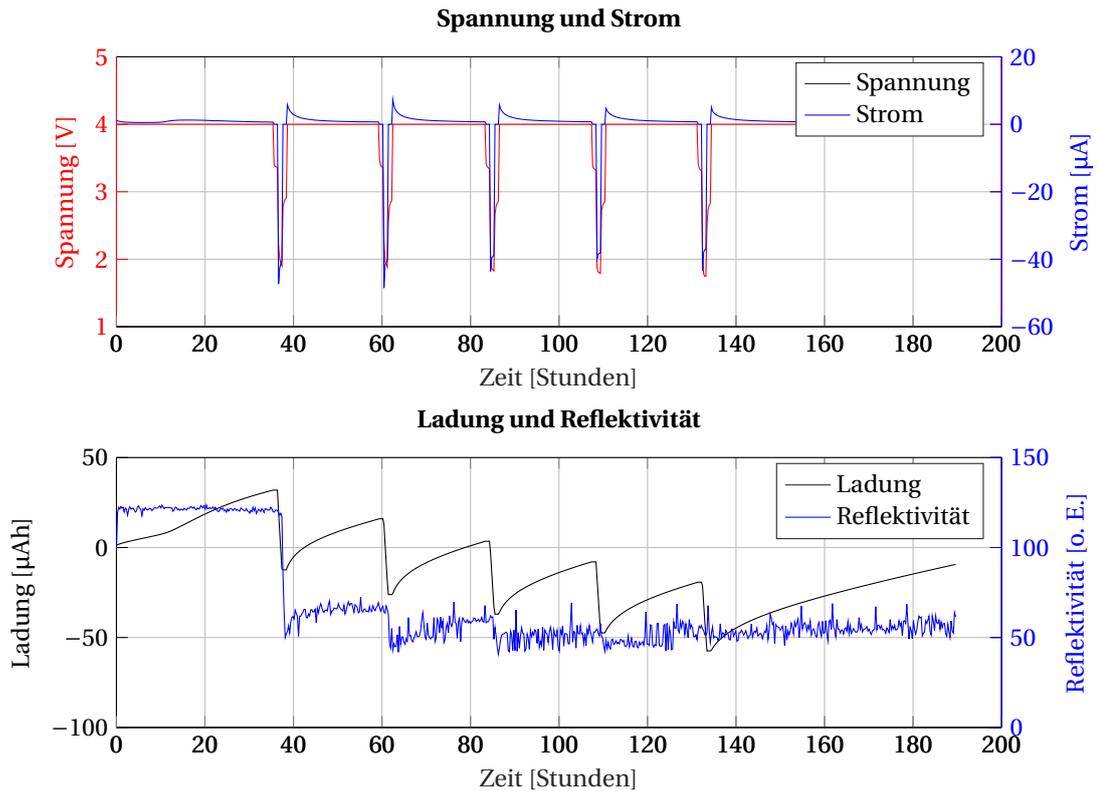
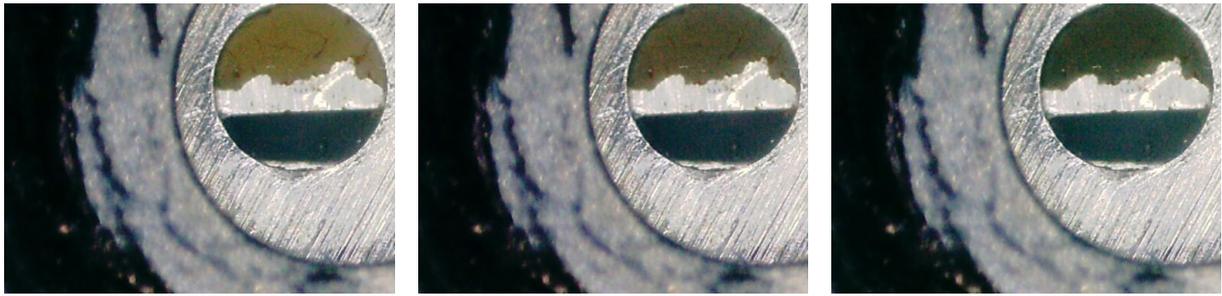


Abbildung 4.3 Vorversuch mit Kathodenmaterial aus Eisenphosphat mit ITO. Das Aktivmaterial ist im Bild teilweise vom Stromableiter abgeplatzt, dadurch zeigt sich in der Mitte des Bildes das blanke Metall des Aluminium-Stromableiters. Der Farbumschlag erfolgt bei den ersten Entladungen schnell. Bei den Ladungen ist nur zu Beginn eine langsam verlaufende, teilweise Aufhellung zu beobachten. Dieser Vorgang ist nicht vollständig reversibel und schwächt sich über den Verlauf ab. Es sind die Daten des roten Farbkanals dargestellt. Daten aus Versuch MR6Z2P01.

### 4.2.3 Vorversuche mit Kathoden aus Lithiumeisenphosphat und Kohlenstoff

Im ersten Versuch mit LFP als Aktivmaterial wurde eine Mischung aus LFP und Kohlenstoff als Kathode und metallisches Lithium als Anode eingesetzt. Diese Zusammensetzung ist in kommerziellen Zellen weit verbreitet und nutzt keine zusätzlichen Markermaterialien. In diesem Aufbau waren erstmals sehr schwache, aber vollständig reversible Änderungen in der Reflektivität zu beobachten. Ausgewählte Bildausschnitte und der Verlauf der Kenndaten sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

Besonders problematisch ist bei dieser Zusammensetzung, dass die Reflektivität der Mischung gering ist und daher Quereinflüsse die Messerfassung grundsätzlich stark beeinflussen. Dies erschwert eine Nutzung dieser Mischung.

Da eine schwache Änderung der Reflektivität in diesem Fall auch ohne Markermaterial reversibel beobachtet werden konnte, kann darauf geschlossen werden, dass entweder das LFP-Material oder der als Leitmittel beigesetzte Kohlenstoff ihre Reflektivität ladungsabhängig geringfügig ändern.

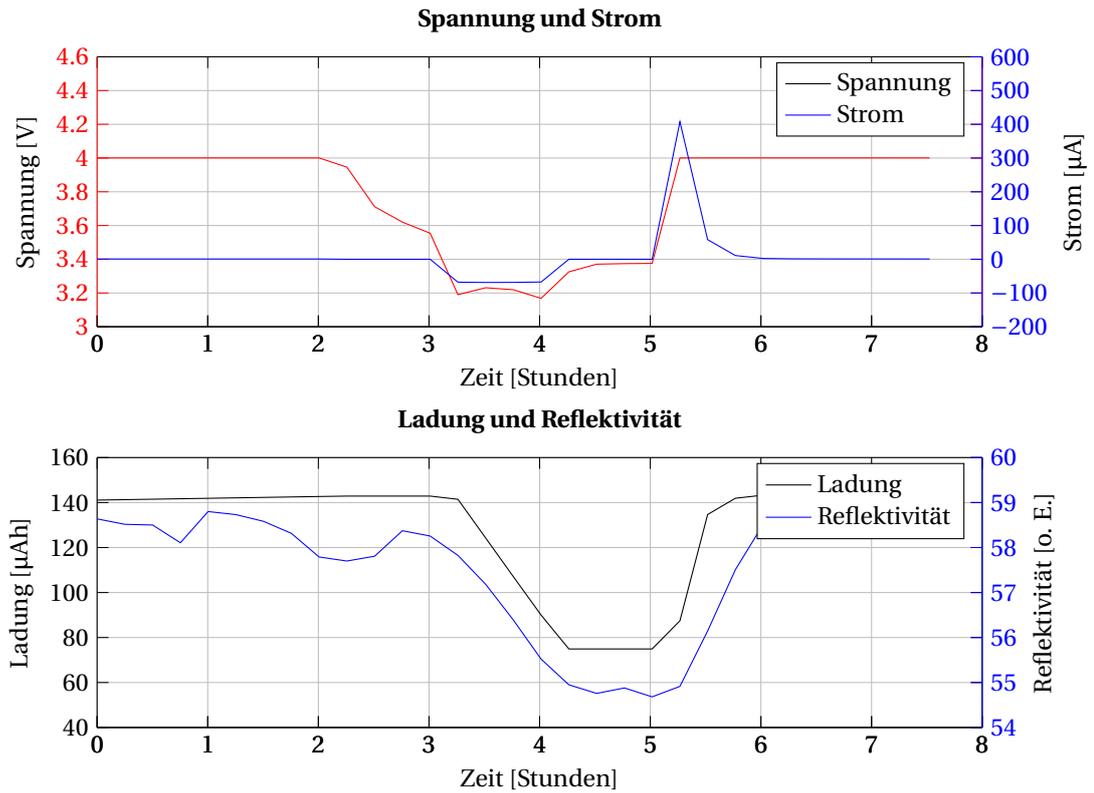
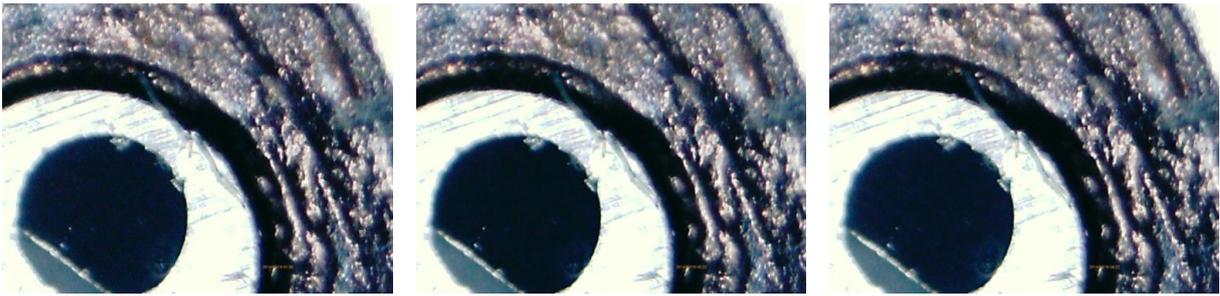


Abbildung 4.4 Vorversuch an einer Kathode mit Lithiumeisenphosphat und Kohlenstoff. Die farbliche Änderung ist lediglich als sehr kleine Ausschläge in der Auswertung zu erkennen. Diese Messungen zeigten zum ersten Mal einen reversiblen messbaren Effekt, der abhängig von dem Ladezustand zu sein scheint. Daten aus Versuch MR6Z1.

#### 4.2.4 Vorversuche mit ITO als Markermaterial

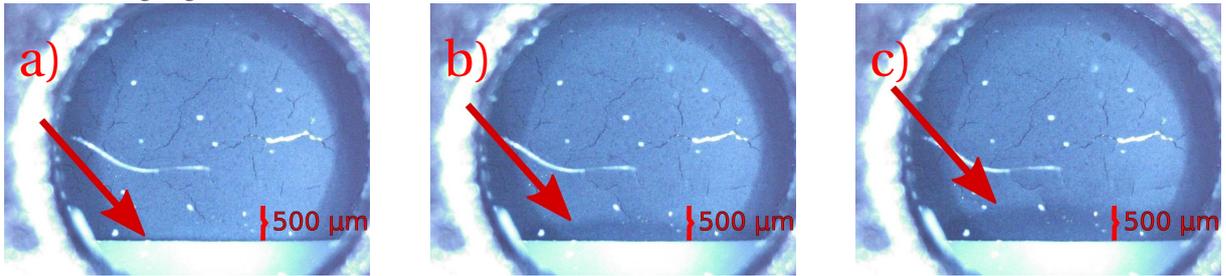
Der Einsatz von Indiumzinnoxid wurde zunächst als Ersatz für das stark absorbierende Leitmittel Kohlenstoff eingesetzt. Bei der Zyklierung zeigte sich dabei eine deutlich erkennbare optische Änderung.

Die Abbildung 4.5 oben zeigt eine Verdunklung der Elektrode während der Entladung. Diese Änderung der Reflektivität geht von der Grenzfläche zwischen Elektrode und Separator aus und entspricht dem Fortschreiten der Einlagerung von Lithiumionen während der Entladung der Zelle. Dabei ist eine deutlich ausgebildete Front zu erkennen. Bei Erreichen der Ladeschlussspannung hat diese Einlagerungsfront nicht die gesamte Fläche erfasst, sondern bleibt in einem engen Bereich um die Elektrodengrenzfläche beschränkt. Die Eindringtiefe entspricht dabei einer typischen Schichtstärke für Lithium-Eisenphosphat-Batterien.

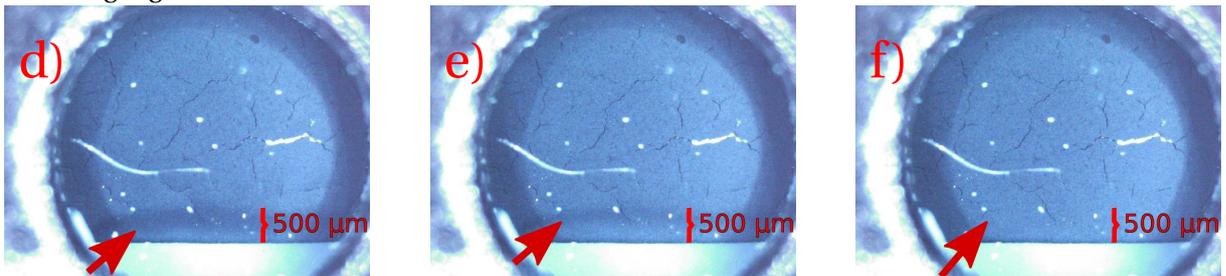
Bei der Aufladung werden die Lithiumionen wieder ausgelagert. Der Verlauf geht auch hier von der Elektrodengrenzfläche aus. Beim Erreichen der Ladeschlussspannung ist die gesamte Elektrodenfläche vollständig in den ursprünglichen Zustand zurückgekehrt.

In den folgenden Messreihen mit der neuen Modifikation wurden verschiedene Materialien ausgemessen. Der beste Kompromiss aus Stromleitfähigkeit und Beobachtbarkeit des optischen Effekts wurde mit der Mischung V-2 erzielt, die daraufhin als Standardmischung ausgewählt wurde. Sie ist in der Zusammensetzung mit den Mischungen VI-2 und VII-2 identisch. Eine Aufstellung der mit den verschiedenen Mischungen erreichten Kapazitäten ist in Abschnitt 6.4 dargestellt.

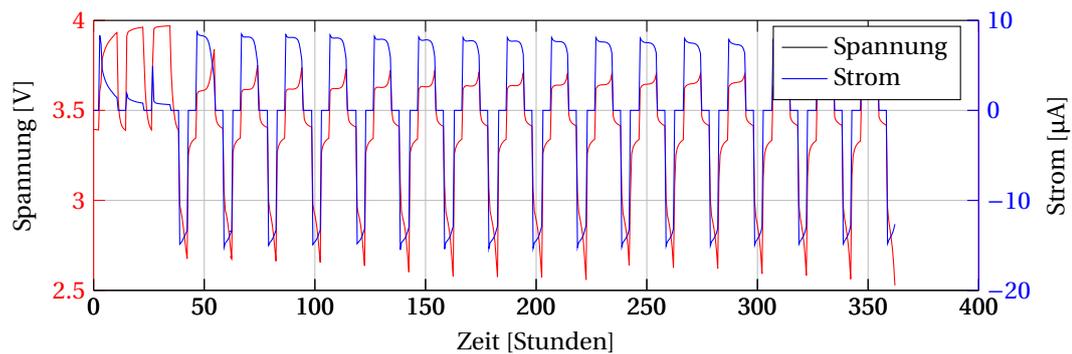
Entladevorgang→



Ladevorgang→



Spannung und Strom



Ladung und Reflektivität

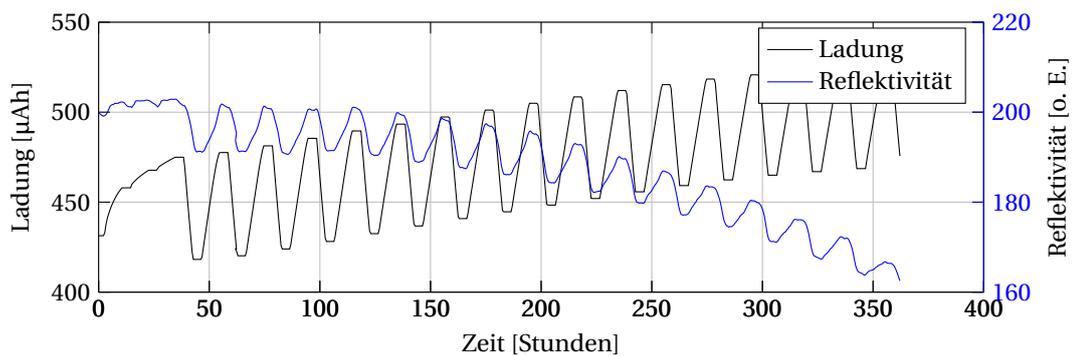


Abbildung 4.5 Vorversuch an einer Kathode aus LFP mit ITO-Beimengung. **Oben:** Ausgewählte Bildausschnitte aus der Messung für den Entladevorgang (a-c) und den Ladevorgang (d-f). Auf die optische Veränderung wird durch den roten Pfeil hingewiesen. **Mitte:** Spannung und Stromverlauf während der Messung. **Unten:** Verlauf des Ladezustandes und Änderung der Reflektivität während der Messung. Daten aus Versuch MR13Z3P2.

### 4.3 Vertiefende Untersuchungen

Die in den Voruntersuchungen gefundene Lösung für die Leitmittelsubstitution durch ITO wurde in vertiefenden Experimenten detailliert untersucht. Hierfür wurden Messreihen mit mehreren Varianten der Elektrodenmaterialien und der Zellenaufbauten durchgeführt. Exemplarisch werden im folgenden Abschnitt einige Varianten gezeigt. Der vollständige Messplan ist in Tabelle C.4 dargestellt.

Grundsätzlich sind zwei verschiedene Auswertungen möglich:

- Die **flächenintegrale Zusammenfassung** betrachtet die Reflektivitätswerte der ausgewählten Fläche. Dabei sind mit Lithiumionen beladene Gebiete dunkler. Diese Werte werden durch arithmetische Mittelwertbildung der Pixelwerte des digitalen Bildausschnittes errechnet. Gleichzeitig wird der Ladungsverlauf aus den Stromdaten der Zyklisierung zeitlich integriert. Der Vergleich zeigt eine nahezu lineare Beziehung zwischen der elektrischen Ladung der Zelle und dem flächenintegralen Reflektivitätswert. Dies ist in Abbildung 4.6 unten dargestellt und wird in Abschnitt 5.1 detailliert ausgewertet.
- Die **ortsaufgelöste Untersuchung** der Reflektivität betrachtet den Verlauf der Reflektivitätsänderungen in der Fläche. Dabei kann das Fortschreiten eines Bereichs mit sehr steilem Gradienten der Reflektivität beobachtet werden. Dieser Bereich bildet eine weitgehend zusammenhängende Linie, die im folgenden als Einlagerungsfront bezeichnet wird. Sie entspricht dem Vordringen der Einlagerung bzw. dem Entzug von Lithiumionen. Sie ist in Abschnitt 5.2.2 detaillierter diskutiert.

#### 4.3.1 Beobachtung der gesamten Elektrodenoberfläche

Die Abbildung 4.6 zeigt eine Konfiguration im Bautyp B. Hier kann die gesamte Kathodenfläche im Fenster erfasst und ausgewertet werden. Bei den Messzyklen ist daher das Eindringen der Einlagerungsfront von den drei Seiten der Kathode zu beobachten. Diese drei Seiten bilden dabei die Grenzfläche zum Separator und erlauben eine Wechselwirkung mit dem Elektrolyten. An der vierten Seite bildet der Stromableiter eine Barriere gegen die Lithiumionen.

In diesem Aufbau zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der übertragenen Ladung und der gemessenen Reflektivität. Dies ergibt sich im Gegensatz zu dem in Abschnitt 4.2.4 gezeigten Aufbau unter anderem aus der Möglichkeit, Inhomogenitäten der Beladung in der Elektrodenfläche durch die flächenintegrale Erfassung auszugleichen.

Damit sind an diesem Bautyp umfangreiche ortsaufgelöste Untersuchungsoptionen gegeben, die in Abschnitt 4.2.4 erläutert werden.

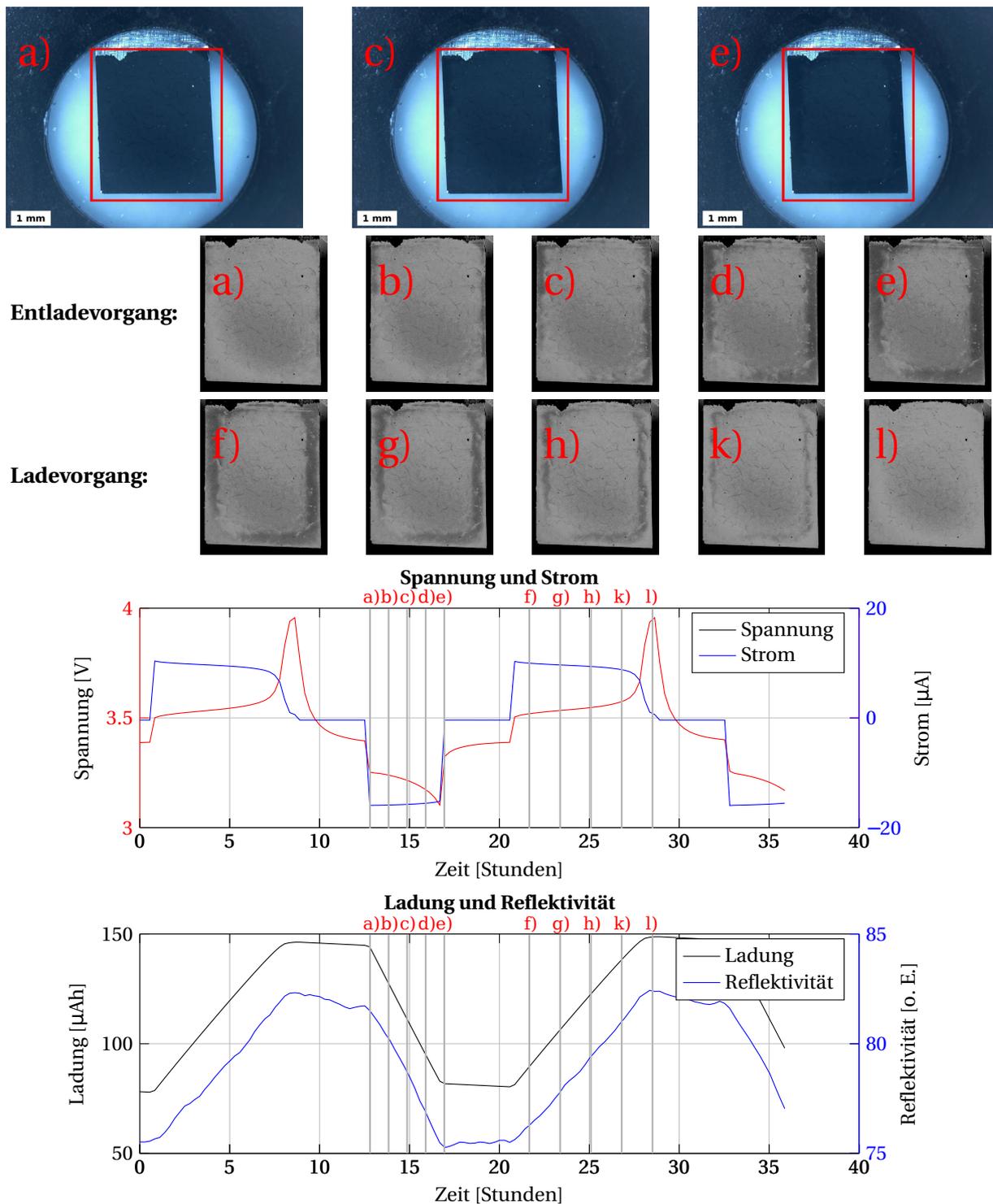


Abbildung 4.6 Beobachtung der gesamten Kathodenoberfläche einer LFP+ITO-Elektrode. **Oben:** Ausgewählte Bildausschnitte des Kamerabildes. Da die Veränderung in der Druck nur schwer sichtbar ist, wurde für die Darstellung eine Kontrastverstärkung vorgenommen (Graustufenbilder). Farbveränderungen gehen stets von den Rändern der Elektrode aus. **Mitte:** Spannung und Stromverlauf während der Messung. **Unten:** Verlauf des Ladezustandes und Änderung der Reflektivität des ausgewählten Bildausschnitts. Dabei wurden die Pixelwerte flächenintegral aufsummiert. Der beobachtete Effekt ist nicht spannungsabhängig, sondern folgt deutlich der Ladung. Die Bezeichner a)-l) kennzeichnen die Zeitpunkte der Bilddaten oben. Daten aus Versuch MR15Z1P2, Aufbau typ B.

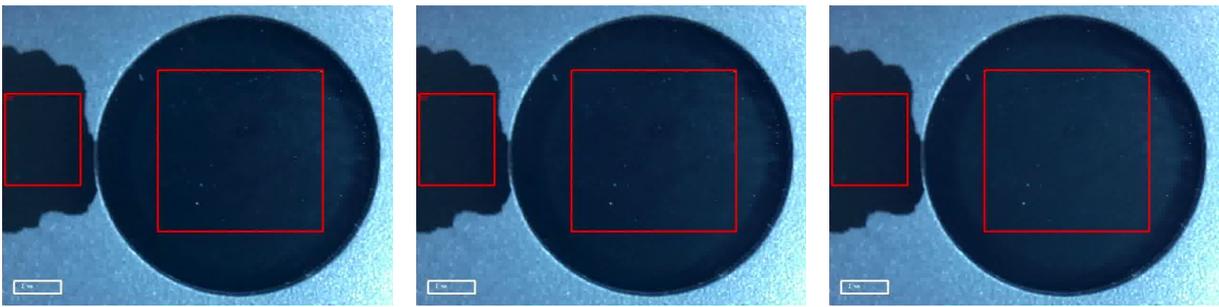
### 4.3.2 Beobachtung der Elektrodenrückseite mit transparentem Stromableiter

In einigen Versuchsreihen wurde statt des Aluminium-Stromableiters Glas verwendet, das mit ITO beschichtet ist. Dieses Glas wurde als Beobachtungsfenster in den Zellaufbau eingesetzt. Die leitfähige ITO-Schicht wurde dabei mit Nadelelektroden kontaktiert. In diesem Aufbau D kann die Elektrode von der Rückseite beobachtet werden, während sie zyklert wird. Dieser Aufbau kommt der Anordnung in kommerziellen Zellen nahe, insbesondere liegt die gesamte Kathodenfläche der Gegenelektrode direkt gegenüber. Bei den anderen Aufbautypen sind die Elektroden durch den Stromableiter getrennt, so dass die Ionen seitlich an einer kleinen Grenzfläche in die Elektrode eintreten.

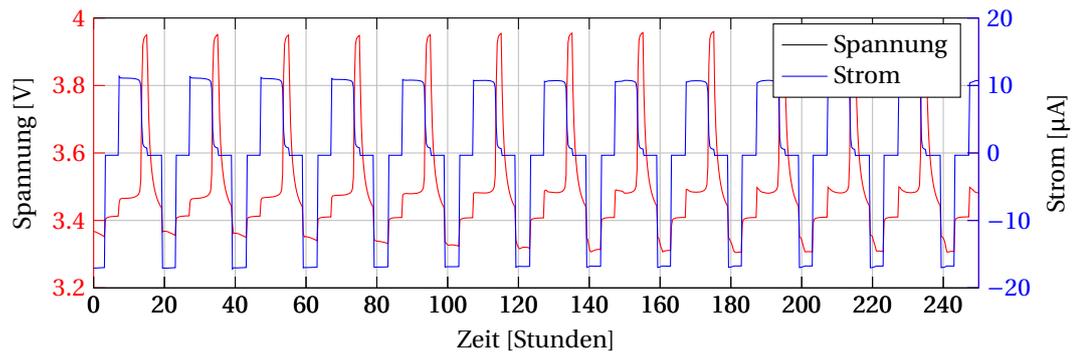
Die Auswertung der Langzeituntersuchungen zeigt, dass auch in diesem Fall die flächenintegral gemittelte Reflektivität proportional zum Ladezustand der Zelle verläuft. Messergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Beobachtung in dieser Aufbauvariante zeigt eine gleichmäßige, homogene Veränderung der Reflektivität in der Fläche, da die Lithiumionen gleichmäßig von der Gegenseite eindringen. Es sind daher keine Einlagerungsfronten zu erkennen. Schematisch ist dies in Abbildung 3.5 erklärt. Ursächlich hierfür könnte ein ladungsabhängig ansteigendes, in der Fläche homogenes Potential an der Elektrodenrückseite sein. Ebenso könnte eine Reflexion auch im Volumen des Materials etwa bis zur Schichtstärke (ca. 100  $\mu\text{m}$ ) erfolgen und die Gesamtreflexion beeinflussen. Eine Reaktionsbeteiligung der dünnen ITO-Schicht auf dem Glasträger ist wahrscheinlich, der Beitrag zur erfassten Gesamtreflektivität ist jedoch quantitativ schwer trennbar.

Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Ladung und erfasster Reflektivität. Dieser strenge Zusammenhang ist für eine potentielle Verwendung in kommerziellen Zellen besonders wertvoll. Eine detailliertere Auswertung des Zusammenhangs zeigt Abschnitt 5.1.

Die Verwendung von ITO-beschichtetem Glas hatte auch das Ziel, Hinweise auf das optische Verhalten von ITO-beschichteten Glasfasern zu gewinnen. In Kapitel 7 wird dies für den Einsatz in kommerziellen Batteriezellen aufgegriffen. Obwohl einige Unterschiede im Aufbau bestehen – insbesondere ist der Winkel des auftreffenden Lichts in diesem Aufbau sehr steil, in Lichtleitfasern jedoch sehr flach – gibt es qualitativ gut mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2.4 übereinstimmende Aussagen.



Spannung und Strom



Ladung und Reflektivität

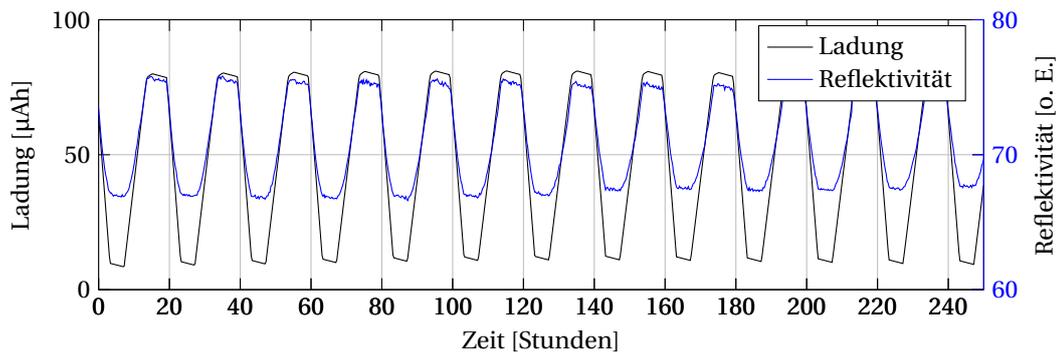


Abbildung 4.7 Beobachtung der Kathodenrückseite durch ITO-beschichtetes Glas, das die Stromableiterfolie ersetzt. **Oben:** Ausgewählte Bildausschnitte aus der Messung. Die Farbveränderungen sind homogen in der gesamten Fläche. Es bilden sich keine Einlagerungsfronten oder Gradienten aus. **Mitte:** Spannung und Stromverlauf während der Messung. **Unten:** Verlauf des Ladezustandes und Änderung der Reflektivität der Gesamtfläche während der Messung. Der beobachtete Effekt folgt der Ladung sehr deutlich. Daten aus Versuch MR17Z2P2, Bautyp D, Kathode LFP+ITO auf ITO-Glas.

### 4.3.3 Kathode und Anode im Sichtfenster

Es ist auch möglich, Anode und Kathode nebeneinander im Sichtfenster zu platzieren. Von Vorteil ist, dass dabei das Verhalten auf beiden Seiten einer vollständigen Zelle zeitgleich beobachtet werden kann. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 4.8. Dieser Aufbau hat jedoch zwei Nachteile. Erstens ist die Geometrie der Zelle durch das Nebeneinanderliegen der Elektroden stark verschieden von kommerziellen Zellen. Damit ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse quantitativ erschwert. Zweitens sind abhängig vom verwendeten Fenster nur kleine Elektrodengrößen realisierbar. Diese Anordnung wurde bisher nur zur Veranschaulichung genutzt.

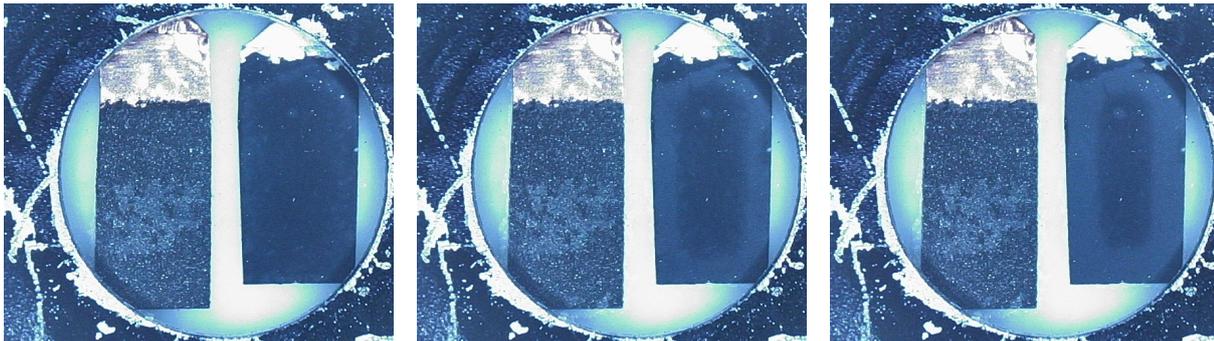


Abbildung 4.8 Beobachtung einer Zelle mit zwei beobachtbaren Elektroden. **Oben:** Ausgewählte Bildausschnitte aus der Messung während des Ladevorgangs. Zu sehen ist jeweils links die Kohlenstoff-Anode und rechts die LFP+ITO-Kathode.

## 4.4 Separierung des Verhaltens von Indiumzinnoxid

### 4.4.1 Elektroden aus Indiumzinnoxid

Um den Beitrag der elektrochromen Eigenschaft des ITO separat zu bestimmen, wurden Elektroden aus ITO-Slurry hergestellt und zyklert. Die Reflektivität dieser Elektroden verändert sich nicht ladungsabhängig, sondern spannungsabhängig. Außerdem wurde in den Elektroden ein deutlich schnelleres und tieferes Eindringen in die Elektrodenfläche beobachtet. Dies ist in Abbildung 4.9 gut zu erkennen. Die Änderung der Reflektivität war in allen Fällen sehr stark. Die visuelle Farbwahrnehmung änderte sich dabei zwischen transparent und metallisch schwarz. Sie war dabei in der Fläche nahezu vollständig. Der Vorgang war sehr gut reversibel.

Anzumerken ist dabei, dass das Material zwar elektrochemisch aktiv ist, aber kein typisches Batterieverhalten aufweist. Das Verhalten von ITO unter den Spannungsbedingungen in einer Batteriezelle mit LFP-Aktivmaterial ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

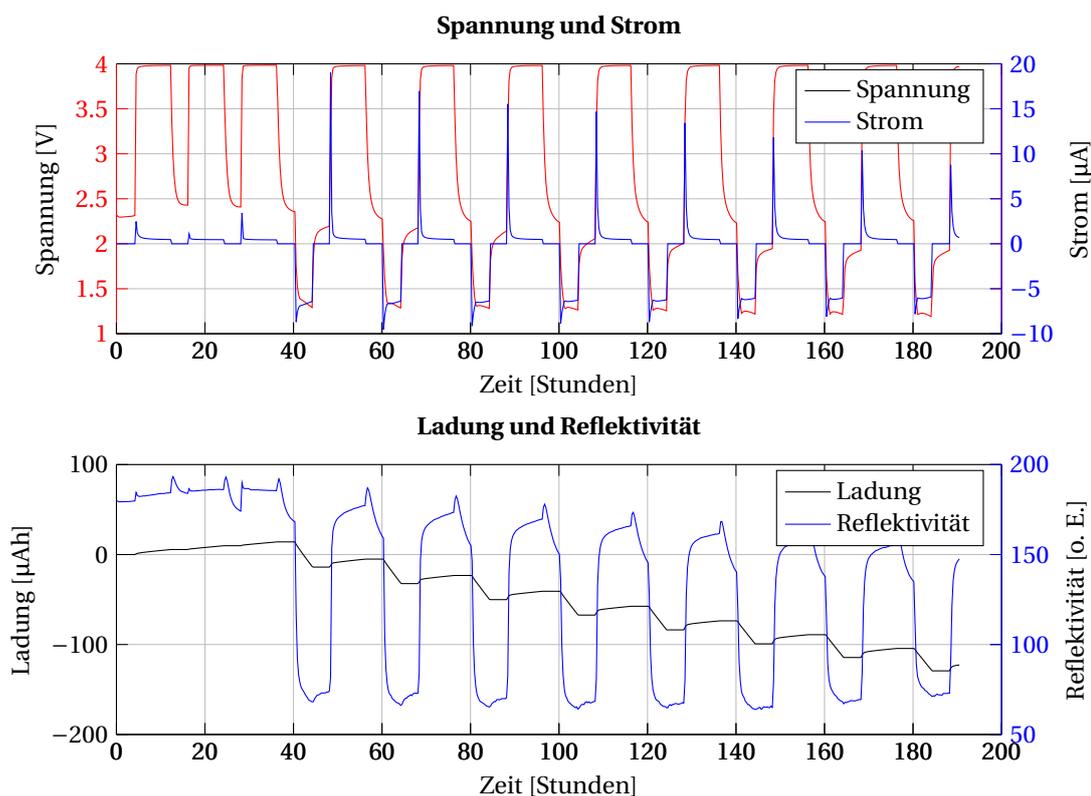


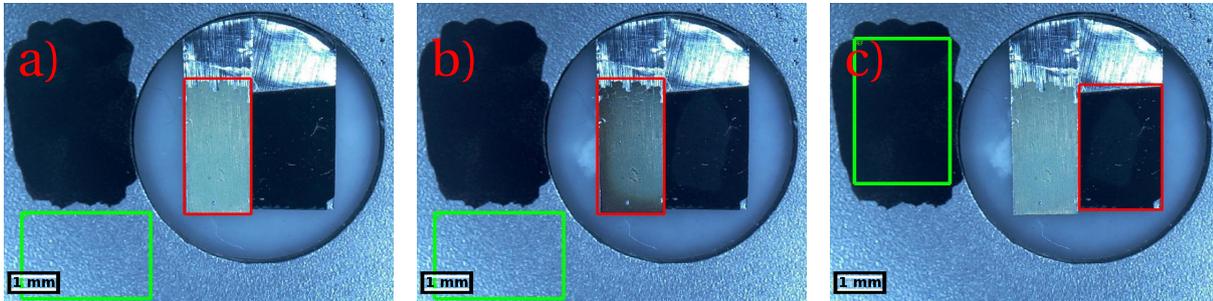
Abbildung 4.9 Beobachtung einer Zelle mit einer Elektrode aus reinem ITO mit Binder. Ausgewählte Bildausschnitte aus der Messung. Die Änderung der Reflektivität war reversibel und spannungsabhängig. Daten aus Versuch MR16Z2P01.

#### 4.4.2 Zwei Kathoden im Sichtfenster

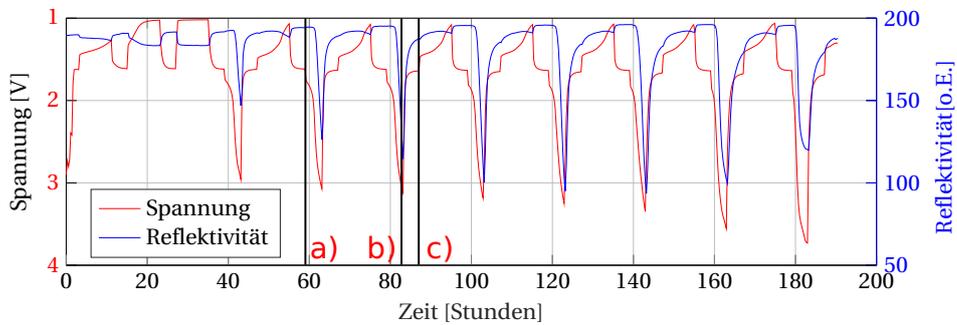
Ein Aufbau mit zwei Kathoden erlaubt den direkten Vergleich zweier Batteriematerialien. Die Kathoden können dabei durch eine Kontaktierung der Stromableiter auf dem gleichen Potential liegen. Die Abbildung 4.10 zeigt eine ITO-Elektrode und eine LFP+ITO-Elektrode nebeneinander angeordnet. Die Elektroden sind dort über die Stromableiter elektrisch verbunden. Alternativ können die Elektroden auch separat angesteuert werden. Ein Beispiel hierzu ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

Bei der Zyklisierung verhält sich die ITO-Elektrode grundsätzlich anders als die bisher gezeigten LFP+ITO-Elektroden. Sie zeigt keine Ladungsabhängigkeit, es ist jedoch eine sprunghafte Verringerung der Helligkeit zu beobachten, sobald eine Spannungsschwelle unterschritten ist. Diese Veränderung ist in den Ruhephasen der Zyklisierung nicht stabil. Der Reflektivitätswert nimmt dabei sprunghaft wieder zu, sobald die Last entfernt und die Zelle in Ruhe gebracht wird.

Dies steht im klaren Gegensatz zu dem Verhalten der LFP+ITO-Mischung, deren Reflektivität im Grundsatz dem Ladezustand folgt und in Ruhephasen ihren Wert stabil beibehält. Diese Gegenüberstellung liefert Hinweise auf die Ursache der Markerwirkung des ITO, die in Kapitel 6 weitergehend diskutiert werden.



Elektrode aus reinem ITO



Elektrode aus LFP+ITO

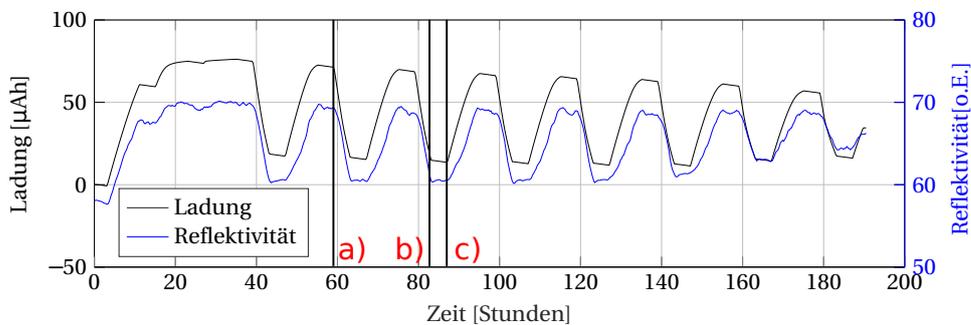


Abbildung 4.10 Zellen im Aufbau typ C mit zwei elektrisch verbundenen Kathoden. **Oben:** Bilddaten. Dabei bezeichnen die in den ersten beiden Bildern rot markierten Flächen die Auswertung für die ITO-Elektrode und die auf dem dritten Bild rot markierte Fläche die Auswertung für die LFP+ITO-Elektrode. Die jeweiligen Referenzflächen sind grün umrandet. **Mitte:** Auswertung des Bereiches mit ITO zusammen mit dem Spannungsverlauf der Zelle. Hier ist keine Übereinstimmung der gemessenen Intensität mit der Ladung zu erkennen, sondern eine Korrelation zwischen gemessener Intensität und Zellspannung. **Unten:** Auswertung des Bereiches mit LFP und ITO zusammen mit dem Ladungsverlauf. Es besteht eine Abhängigkeit zwischen Reflektivität und Ladung. Die Bezeichner a), b) und c) kennzeichnen die Zeitpunkte der Bilddaten oben. Daten aus Versuch MR18Z3P1.

### 4.4.3 ITO-beschichtetes Glas als Kathode

Für weitere Untersuchungen des chemischen Verhaltens von ITO wurden dünne Schichten mittels Sputterbeschichtung auf Glassubstrate aufgetragen und diese ohne LFP-Aktivmaterial zyklisiert. Dies steht im Gegensatz zu dem in Abschnitt 4.3.2 gezeigten Aufbau, in dem die ITO-Schicht lediglich als Stromableiter für das LFP+ITO-Aktivmaterial dient.

Das beobachtete Verhalten ähnelte der ITO-Elektrode mit Aluminium-Stromableiter in Abschnitt 4.4.1, die durch Slurry-Coating hergestellt wurde. Die bei der Entladung beobachtete Verdunklung zeigte dabei einen metallischen Glanz, der in Abbildung 4.11 angedeutet wird.

Diese Aufbauten wurden zudem umfangreichen spektrometrischen Untersuchungen unterzogen (siehe Abschnitt 6.2).



Abbildung 4.11 Beobachtung einer Zelle mit einer Elektrode aus reinem ITO. Dieses wurde mittels Sputterbeschichtung auf ein Glassubstrat aufgebracht. Der Farbumschlag ist deutlich erkennbar und war reversibel und spannungsabhängig. Daten aus Versuch MR29Z1P04.

## 4.5 Zusammenfassung der Untersuchungen mit Fensterzellen

Die Versuche zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen elektrischem Ladezustand der Batteriezelle und der erfassten Reflektivität. Bei der Auswertung kann der zeitliche Verlauf der Farbänderung als Indikation der von der Einlagerung der Lithiumionen betroffenen Areale interpretiert werden.

Die Aufbautypen mit einer der Gegenelektrode abgewandten Arbeitselektrode haben eine gegenüber dem Standardaufbau verringerte Kapazität. Dies ist auch den Mikroskopkamerabildern zu entnehmen, auf denen es nicht zu einer vollkommenen Durchdringung der gesamten Elektrode kommt, sondern der optische Effekt auf die Grenzbereiche zwischen Separator und Elektrode beschränkt ist.

Die Aufbauten mit reinem ITO zeigen eine Spannungsabhängigkeit der Reflektivität der ITO-Schichten im Gegensatz zur Ladungsabhängigkeit der Stoffmischung LFP+ITO. Mit Kohlenstoff versetztes Lithiumeisenphosphat zeigte einen vergleichbaren Effekt, der allerdings schwächer ausgeprägt ist.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ähnliches gilt für Elektroden aus Lithiummanganphosphat sowie Lithiumkobaltoxid, die während eines Forschungsaufenthaltes an der Peking University in Shenzhen exemplarisch getestet wurden (siehe Abschnitt B.4).



## Kapitel 5

# Charakteristik und orts aufgelöste Ausdehnung des Effekts

Die Langzeituntersuchungen an Fensterzellen zeigten einen sehr gut reproduzierbaren, stabilen Zusammenhang zwischen der Reflektivität und dem aktuellen Ladezustand. In diesem Kapitel wird dieser Zusammenhang genauer analysiert und die Anwendbarkeit des Effekts als Sensormethode untersucht.

Hierfür wird zunächst die flächenintegrale Beziehung zwischen Reflektivität und Ladung betrachtet und auf dieser Basis die Eignung als Sensormethode untersucht. Anschließend folgt eine Betrachtung der orts aufgelösten Ausdehnung des optischen Effekts für Labormethoden.

### 5.1 Flächenintegrale Beziehung zwischen Reflektivität und Ladung

Die optische Sensorik dient der Ermittlung des Batteriezustandes. Hier ist der Ladezustand von besonderem Interesse, da die bestehenden Methoden teilweise unzureichend sind.

Für die Zustandsbestimmung wird eine relevante Fläche in den Bildaufnahmen der einzelnen Messreihen jeweils passend ausgewählt (siehe auch Abschnitt 3.5.1). Zunächst wird die ausgewählte Kathodenfläche flächenintegrativ betrachtet. Für jedes erfasste Bild werden dabei die Pixelwerte als arithmetischer Mittelwert aufsummiert. Dieser entspricht der flächenintegralen Reflektivität der Elektrode und wird anschließend schrittweise mit den elektrischen Messdaten verglichen.

Die Untersuchung des Verhältnisses zwischen der gemessenen Reflektivität und dem Ladezustand ist vorrangig für den späteren Einsatz in kommerziellen Batteriezellen von Bedeutung. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, besteht ein enger Zusammenhang zwischen den gemessenen optischen Werten und dem aktuellen Ladezustand der Batteriezelle.

Die Entwicklung der Auswertesoftware und einige Analysen erfolgten im Rahmen von studentischen Abschlussarbeiten. Hierbei sind insbesondere die in der Arbeitsgruppe durchgeführten studentischen Abschlussarbeiten zu nennen [S29, S74, S75, S76].

#### 5.1.1 Zeitliches Verhalten

Die Auswertung der Messreihen zeigte, dass der flächenintegrale Wert der Reflektivität dem errechneten Ladungswert zeitlich ohne erkennbare Verzögerung folgt. In Abbildung 5.1 ist der zeitliche

Verlauf der Ladung während eines Zyklrierexperiments zu sehen. Im selben Diagramm ist der Wert der flächenintegralen Reflektivität dargestellt. Der nahezu lineare Zusammenhang beider Größen in der Zyklrierphase des Experiments ist dabei deutlich zu erkennen und war über viele Aufbauten und Messreihen reproduzierbar.

Die Bilderfassung während des Experiments erfolgte im Abstand von jeweils 10 Sekunden, so dass ein errechneter elektrischer Ladungswert mit dieser Zeitaufösung zugeordnet werden kann. In den Messreihen wurden Zyklen von mehreren Stunden eingesetzt. Dies entspricht Laderaten unter 1 C. Nach den Experimenten ist zu erwarten, dass der optische Effekt weitaus weniger durch Ausgleichsvorgängen verzögert ist als der Abbau von Über- und Unterspannung (Relaxation, siehe Abbildung 3.10). Eine Auswahl von Messdaten ist in Abschnitt B.4 dargestellt.

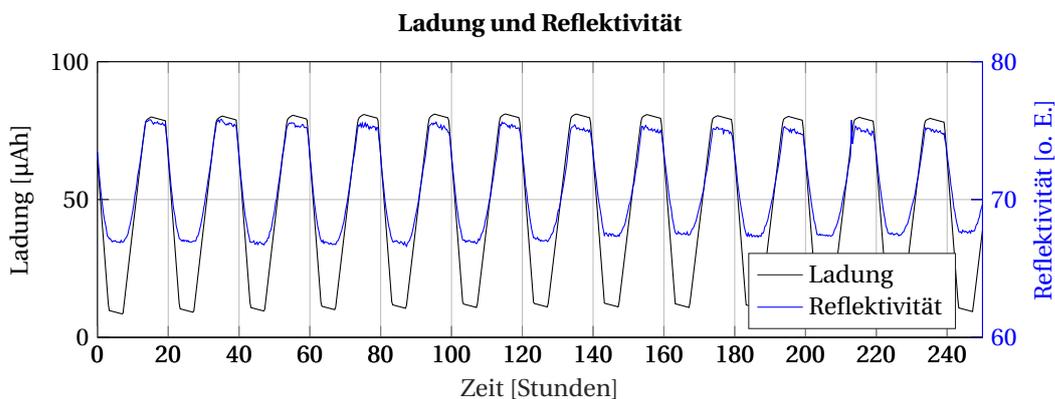


Abbildung 5.1 Zeitlicher Verlauf von flächenintegrierter Reflektivität und übertragener Ladung für die in Abbildung 5.6 unten gezeigten Messdaten. Sichtbar ist die gute Stabilität zwischen den Messwerten sowie der über einen weiten Bereich lineare Zusammenhang. Daten aus Versuch MR17Z2P2.

### 5.1.2 Charakteristische Abhängigkeiten von Spannung und Ladung

Die linken Graphen in Abbildung 5.2 zeigen die Beziehung zwischen flächenintegraler Reflektivität und Spannung. Diese eignet sich nicht für eine sensorische Nutzung, da aus der Reflektivität nicht eindeutig auf eine Zellspannung geschlossen werden kann.

Die rechten Graphen in Abbildung 5.2 zeigen einen engen Zusammenhang zwischen gemessenem optischem Effekt und übertragener Ladung. Dieser Zusammenhang kann für die Berechnung der Ladung aus den optischen Daten verwendet werden, da einem Reflektivitätswert ein eindeutiger Ladungswert zugeordnet werden kann.

Die Abbildung 5.3 stellt die einzelnen Entlade- und Ladeprozesse der in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 gezeigten Zyklrierung dar. Aus dieser Darstellung können die Kapazität und die benötigte Zeit (Lade-/Entladedauer) für die einzelnen Zyklen abgelesen werden, wobei der zeitliche Verlauf durch Helligkeitsunterschiede der Linien (hell nach dunkel) dargestellt wird. Hierbei sind auch Hystereseeffekte zu erkennen, die in einem Messdurchlauf mit einer höheren Lade- und Entladegeschwindigkeit noch deutlicher erkennbar sind. Dies ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

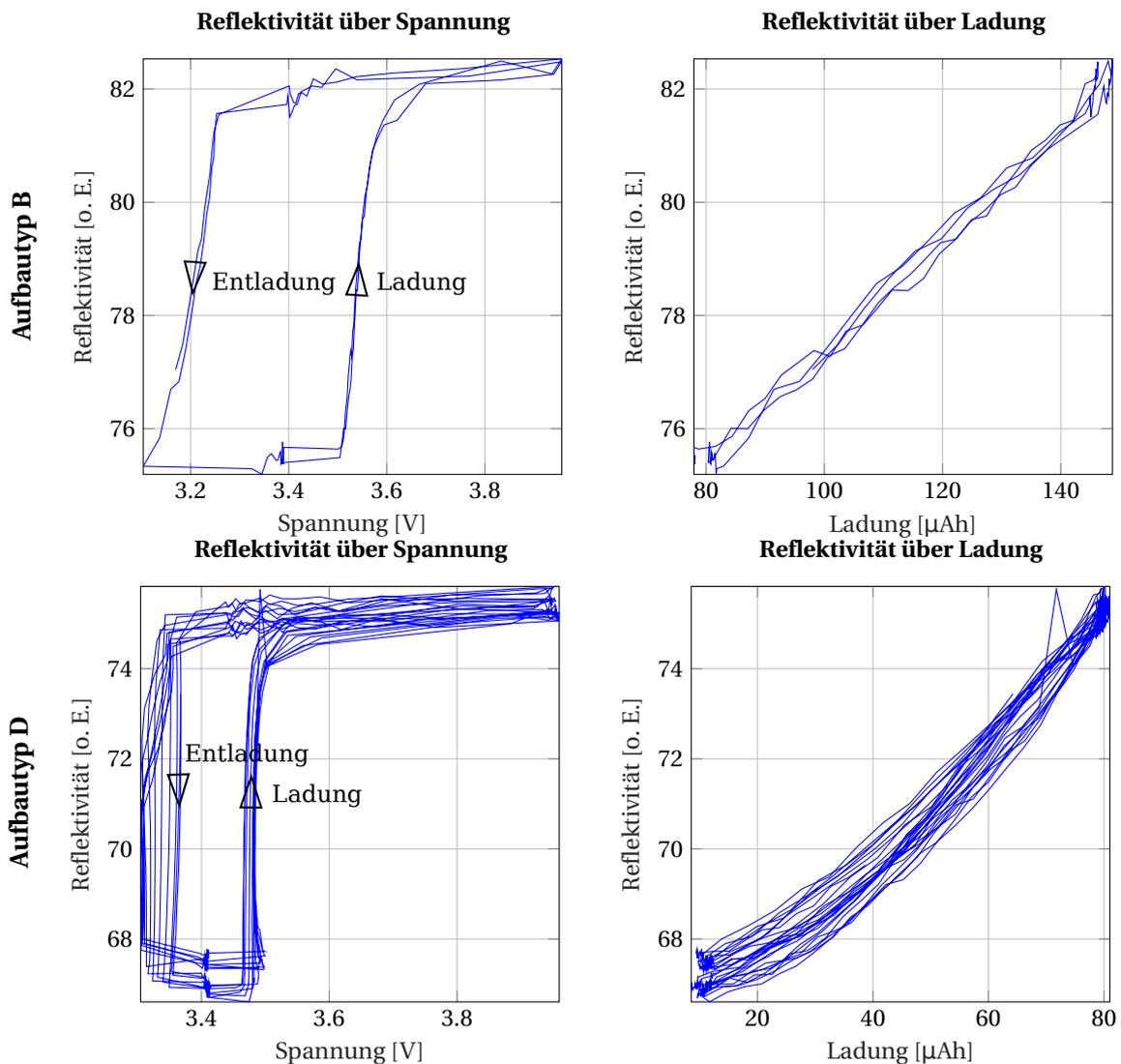


Abbildung 5.2 Reflektivität der beobachteten Flächen über der Spannung (**links**) und dem Ladezustand (**rechts**) dargestellt. Hierbei ist eine nahezu lineare Korrelation zwischen Reflektivität und Ladung erkennbar. Dieser Zusammenhang kann für die Zellenzustandsbestimmung herangezogen werden, wenn ein optischer Zugang zur Elektrode gewährleistet ist. Die vorliegenden Daten wurden an Zellen der Aufbautypen B (**oben**) und D (**unten**) aufgenommen.

In Elektroden mit der Mischung LFP+ITO der Aufbautypen A, B und C folgt die orts aufgelöste Reflektivitätsänderung der Einlagerungsfront. Dieser Vorgang legt nahe, dass ITO in Bereichen mit hoher Lithinierung sein Reflexionsverhalten ändert. Dabei trägt auch die geometrische Anordnung zu dem gemessenen linearen Zusammenhang zwischen Ladung und Reflektivität bei. Hierbei kann angenommen werden, dass gleich große Elektrodenbereiche sowohl gleiche Ladungsmengen speichern als auch gleich große Beiträge zur Reflektivität leisten. Während der Bewegung der Einlagerungsfront in der Elektrode ändert sich dabei also für jede Einheit übertragener Ladung die Reflektivität einer bestimmten Fläche.

Die Untersuchungen mit dem Aufbautyp D mit transparentem ITO-Stromableiter erfordern eine differenziertere Betrachtung. Die Einlagerung der Lithiumionen erfolgt dabei vom unten liegenden

Separator ausgehend und erreicht den Stromableiter erst bei nahezu vollständiger Beladung. Hier greift die Erklärung über die Verschiebung einer Einlagerungsfront mit einem starken Kontrast nicht, da die Fläche in der Bildebene nahezu homogen beladen wird. Trotzdem zeigen die Messungen ebenso einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen Ladung und Reflektivität. Einen Erklärungsansatz für diese Beobachtung bietet die Annahme, dass die Reflektivitätsmessung nicht nur die direkte Oberfläche der Elektrode erfasst, sondern auch darunter liegende Schichten einschließt. Ebenso liefert hier die als Stromableiter eingesetzte ITO-Schicht einen wesentlichen Beitrag zu den Messergebnissen.

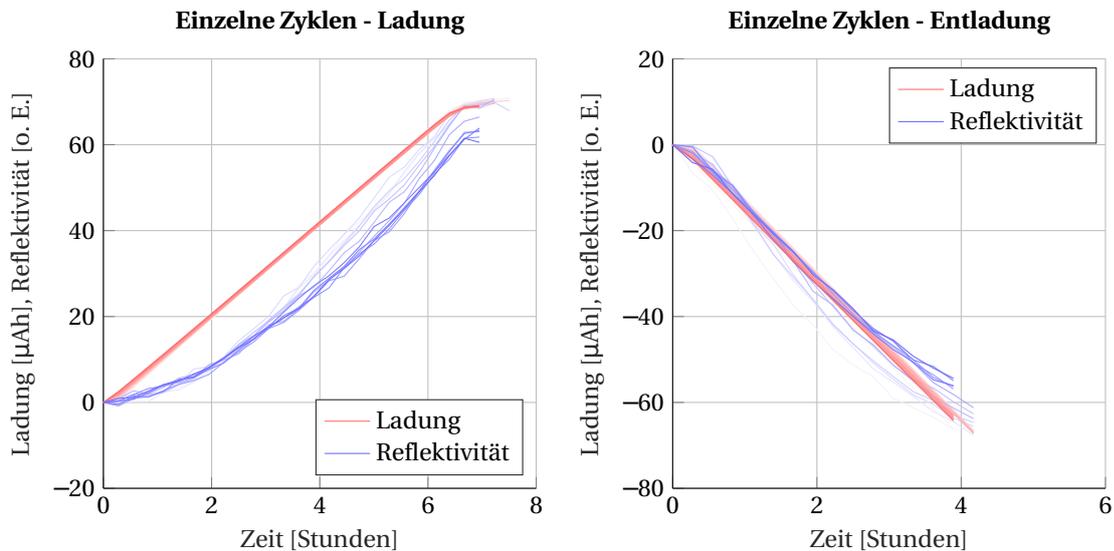


Abbildung 5.3 Lade- und Entladezyklen. Der zeitliche Verlauf wird durch Helligkeitsunterschiede (hell nach dunkel) dargestellt. Die Dauer der einzelnen Lade- und Entladevorgänge sowie die leichte Verringerung der Entladekapazität sind gut ablesbar. Daten aus Versuch MR17Z2P2.

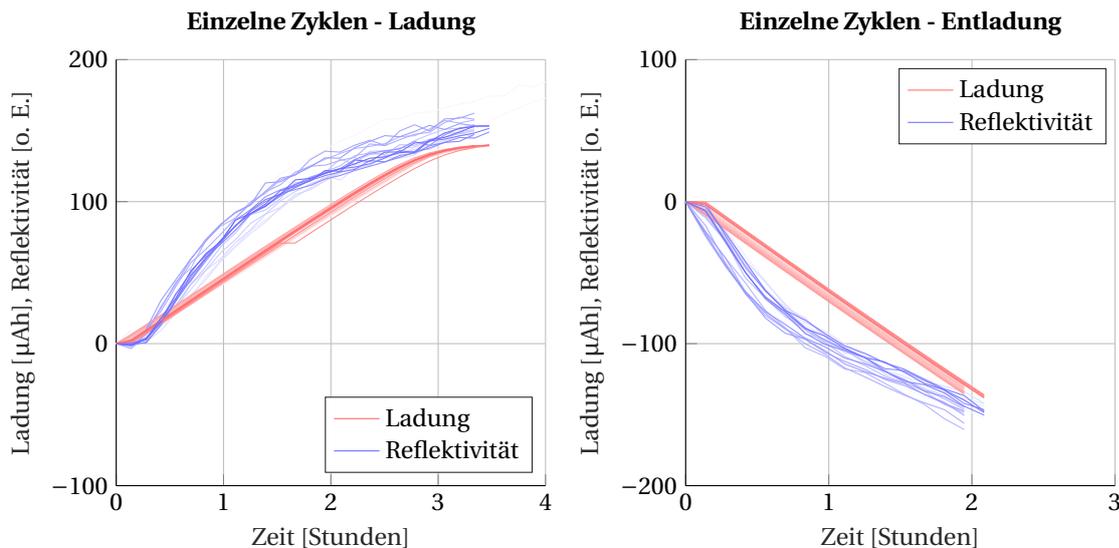


Abbildung 5.4 Lade- und Entladeverlauf für mehrere Zyklen mit stärkerer Hysterese. Der zeitliche Verlauf wird durch Helligkeitsunterschiede (hell nach dunkel) dargestellt. Daten aus Versuch MR17Z2P3.

### 5.1.3 Sensorisch nutzbarer Zusammenhang

Zielstellung der Arbeit ist es, Grundlagen für neue Sensoren zu erforschen, die signifikante Aussagen über den Batteriezustand liefern. Mit dem zuvor dargestellten Zusammenhang zwischen Reflektivität und Ladezustand ist eine solche Möglichkeit gefunden worden.

Beispiele für die quantitative Bestimmung des mathematischen Zusammenhangs sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Im einfachsten Fall kann der Zusammenhang als linear angenommen werden. Dabei ist die Umkehrfunktion ebenfalls eine lineare Funktion. Hier kann von einem Reflektivitätswert auf einen eindeutigen Ladungswert geschlossen werden.<sup>1</sup>

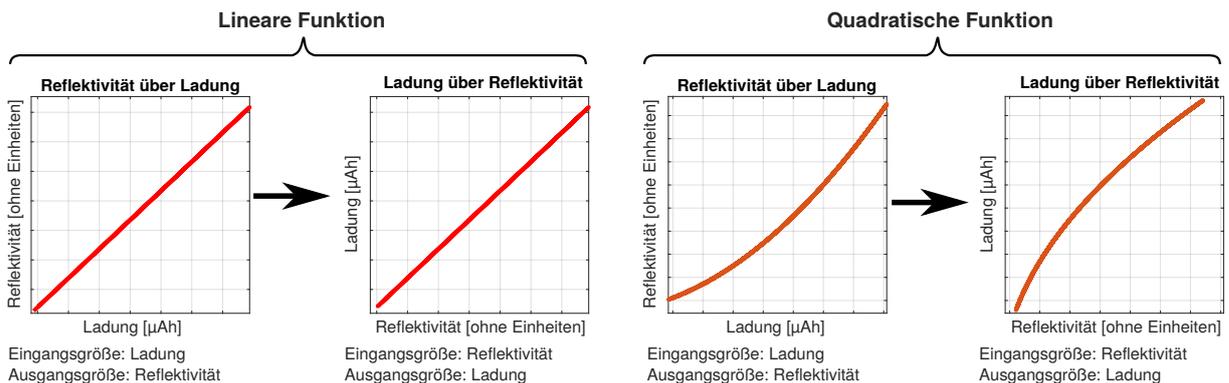


Abbildung 5.5 Messprinzip: Über die Bestimmung der Umkehrfunktion kann aus den optischen Messwerten der Ladezustand der Batteriezelle ermittelt werden.

In anderen Messreihen, in denen die Zellen bis zu einer niedrigeren Entladeschlussspannung entladen wurden, zeigte ein quadratischer Zusammenhang geringere statistische Fehler. Beispiele sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Auch für den quadratischen Zusammenhang kann eine Umkehrfunktion bestimmt werden. Der für die Auswertung relevante Messbereich weist keine Mehrdeutigkeiten auf, für die flacheren Bereiche wird jedoch eine höhere Messsensitivität gefordert.

Wie bereits in Kapitel 1 und 2 dargestellt ist die Bestimmung des Ladezustandes schwierig, wenn nur der Zellspannungswert zur Verfügung steht. In einem großen Bereich des Ladezustandes unterscheiden sich die Ruhespannungswerte nur um wenige Millivolt. In diesem Bereich ist der lineare Zusammenhang von Ladung und Reflektivität gegeben. Diese Erkenntnis ist wertvoll, da der einfache lineare Zusammenhang genutzt werden kann, um die Nachteile der Spannungsmessung auszugleichen, die insbesondere in diesem Bereich existieren.

<sup>1</sup> Die Parameter der Umkehrfunktion müssen für den jeweiligen Messaufbau und später für jede einzelne Zelle als Kalibrierwerte erfasst werden. Aufgrund der Variation der Messreihen ist es nicht möglich, einen allgemeinen Parametersatz für alle Aufbauten und Materialzusammensetzungen zu ermitteln. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 6.2 erneut aufgegriffen.

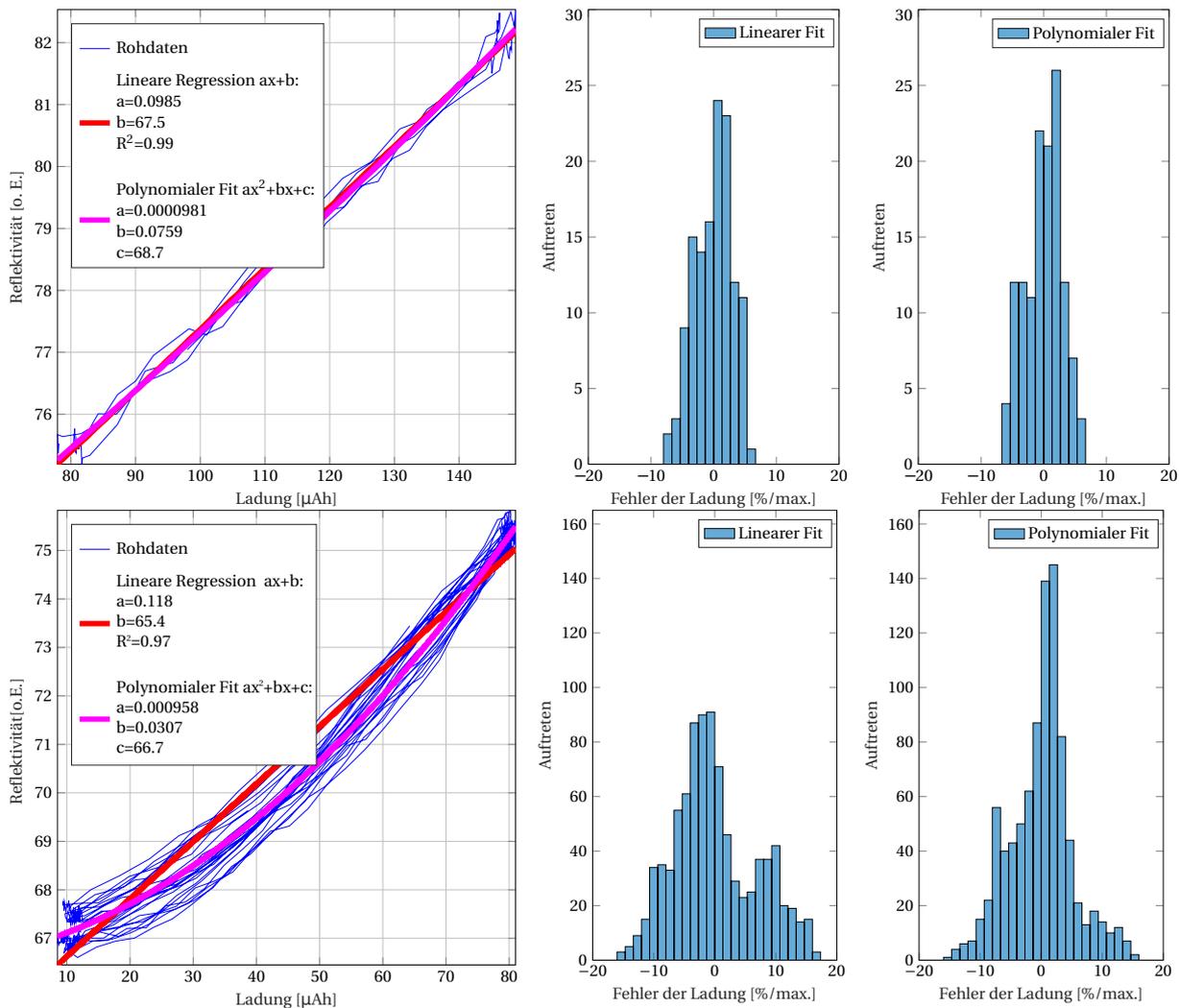


Abbildung 5.6 Fit und Abweichungen für zwei Zellenmessungen. **Links oben:** Flächenintegrierte Reflektivität über der übertragenen Ladung aufgetragen; eine lineare und eine quadratische Ausgleichsfunktion sind dargestellt. Die Zyklisierung erfolgte im Bereich des mittleren Ladezustands. Daten aus Versuch MR15Z1P2. **Rechts oben:** Fehlerhistogramm für beide Ausgleichsfunktionen. **Links unten:** Wie links oben, jedoch mit einer tieferen Entladung im Zyklus. Daten aus Versuch MR17Z2P2. **Rechts unten:** Fehlerhistogramm für beide Ausgleichsfunktionen.

## 5.2 Bildverarbeitung und ortsaufgelöste Analyse

Die Untersuchung der ortsaufgelösten Ausdehnung des beobachteten Effekts liefert Hinweise auf Anwendungsmöglichkeiten im Laborumfeld. Insbesondere kann eine Analyse der Eindringgeschwindigkeit von Lithium in die Elektrodenfläche Hinweise darauf liefern, welche Elektrodenstärken für energieoptimierte respektive leistungsoptimierte Elektroden geeignet sind. Ebenso können aus der zeitlich und örtlich aufgelösten Beobachtung der chemisch-physikalischen Verläufe in der Elektrode Größen wie die Diffusionskonstante ermittelt werden.

### 5.2.1 Bildverarbeitung

Es wurde ein umfangreiches Softwarepaket mit Modulen für die Aufarbeitung, Darstellung und Analyse der angefallenen Bilddaten erstellt [S29, S75, S74]. Die Bildverarbeitung verfolgte dabei vier Zielrichtungen:

- **Steuerung der Auswertung:** Diese erfolgte über die Auswahl der einzubeziehenden Flächen durch den Bediener, Auswahl der Referenzflächen, Auswahl der Auswertungs- und Darstellungsmethoden. Beispiele und Abläufe dafür sind in Abschnitt 3.5.1 dargestellt.
- **Vorverarbeitung:** Die Minimierung von messtechnischen Limitierungen wie Messrauschen, Beleuchtungsunterschieden, thermischen Bewegungen der Bilder im Pixelbereich und leichten Erschütterungen. Das Vorgehen ist in Abschnitt 3.5.2 dargelegt.
- **Unterstützung der Visualisierung:** Nutzung von Kontrasterhöhung, Falschfarbendarstellung sowie die Erzeugung von Zeitraffervideos mit Datendiagrammen.
- **Unterstützung der Analyse:** Nutzung von Gradientenauswertung, Binarisierung, Histogrammdarstellungen und Profillinienanalyse.

Mithilfe der Bildverarbeitung ist neben der bereits vorgestellten flächenintegralen Auswertung auch die orts aufgelöste Auswertung der Reflektivitätsänderung möglich. Die dazu genutzten Schritte werden als Übersicht in Abbildung 5.7 exemplarisch gezeigt. Gezeigt werden zuerst die Rohdaten, die kaum visuell erkennbare Unterschiede aufweisen (**a**), dann die Daten nach der Kontrastverstärkung und Anwendung des Rauschfilters mit zeitlichen Gradienten (**b** und **c**) sowie nach der Binarisierung (**d**) und der Kantenerkennung (**e**).

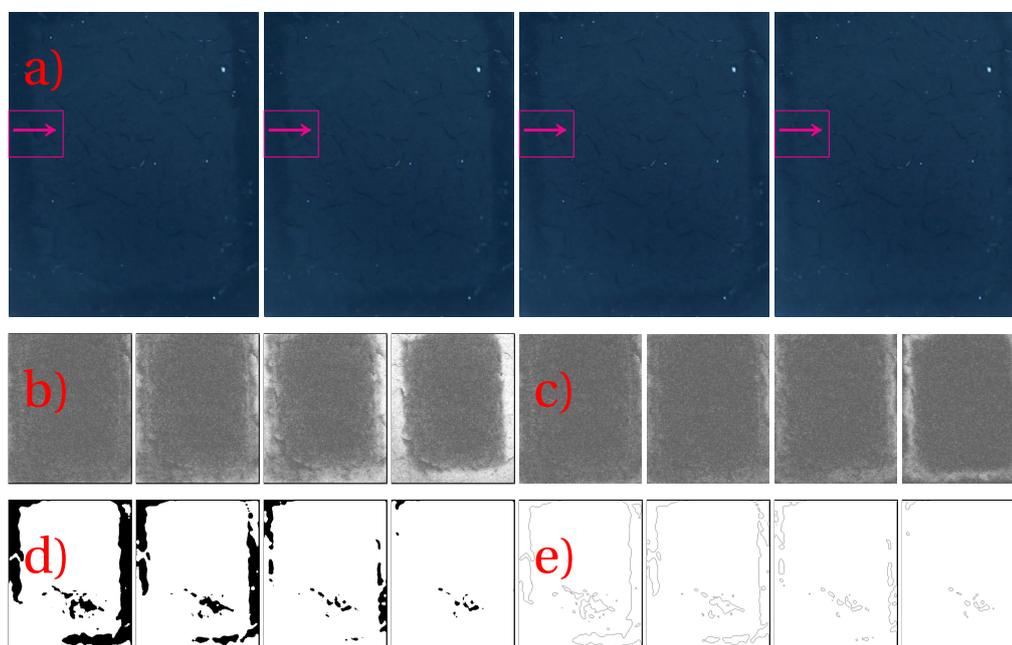


Abbildung 5.7 Schritte der Bildverarbeitung. Gezeigt wird von links nach rechts ein Ladevorgang, bei dem die Elektrode in den Randbereichen aufgehellt wird. Von oben nach unten: **a)** Rohdaten mit nur schwach erkennbaren Änderungen. **b)** Kontrastverstärkung, bei der die Aufhellung hervorgehoben wird. **c)** Zeitlicher Gradient. **d)** Binarisierung und Rauschunterdrückung. **e)** Kantenerkennung. Die pinkfarbenen Kästen in **a)** zeigen die in Abbildung 5.10 ausgewertete Fläche. Die Messungen wurden an einer Zelle des Aufbautyps B durchgeführt.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Maßnahmen zur Unterstützung der Visualisierung – wie Kontrastverstärkung, Binarisierung mit Schwellwerten u.a. – streng von den Methoden zur Unterstützung der Analyse getrennt wurden. Damit ist eine Verfälschung der Messdaten ausgeschlossen.

Für eine übersichtliche Darstellung der sehr langen Messreihen wird die Erzeugung von Zeitraffervideos mit Hilfe von Bildverarbeitungssoftware genutzt. Dabei werden sowohl Bilddarstellungen als auch Diagramme von Messdaten und Auswertungen in das Videobild integriert. Der aktuell dargestellte Zeitpunkt im Zeitraffervideo ist in den Diagrammen jeweils markiert. Ein Beispielframe ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Das entsprechende Video ist online abrufbar [87].

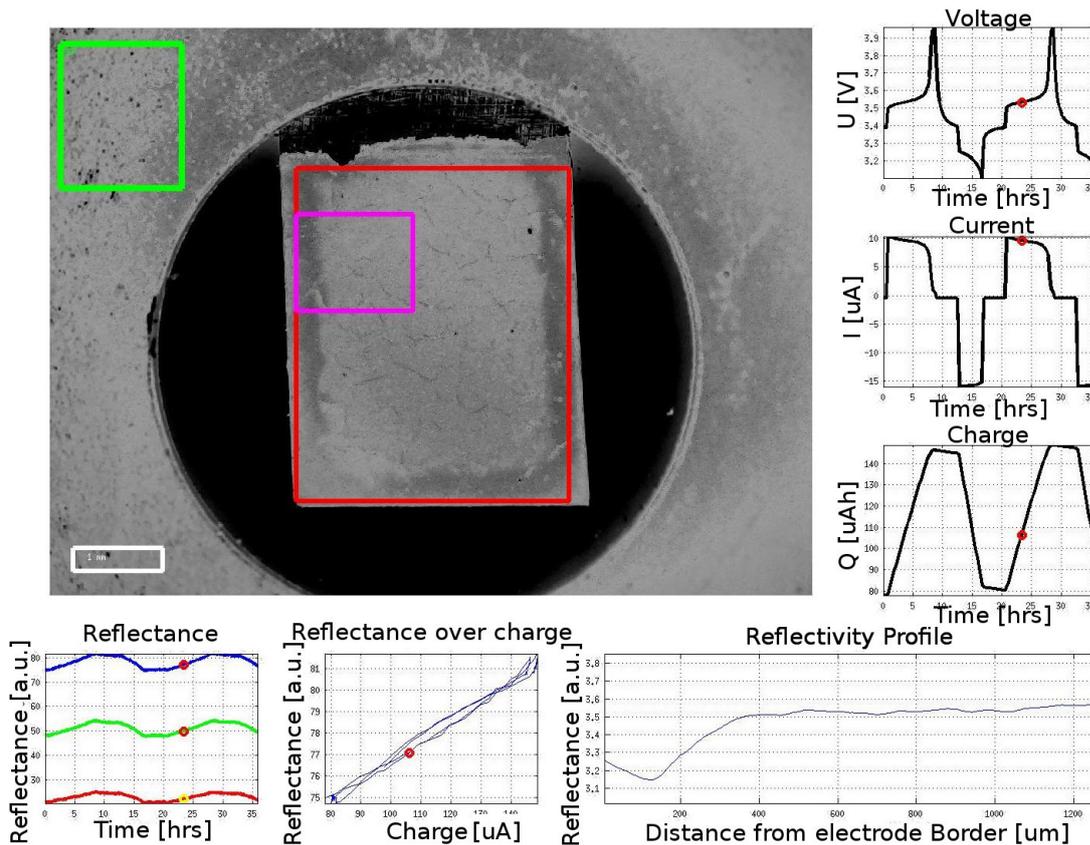


Abbildung 5.8 Einzelbild einer Videodarstellung einer Messreihe (zugänglich unter [87]). **Oben links:** Aktuelles Bild der Elektrode mit der Area of Interest (rot), der Referenzfläche (grün) und der Profilvereinerung (pink). **Im Uhrzeigersinn von oben rechts nach unten links:** Spannung, Strom, integrierte Ladung, Profilplot des aktuellen Bildes, linearer Zusammenhang zwischen integrierter Reflektivität und Ladung und die Werte der drei Messkanäle (rot, grün, blau). Der aktuelle Wert in den Verlaufsgraphen ist jeweils markiert.

### 5.2.2 Ortsaufgelöste Beziehung zwischen Reflektivität und Ionenbeladung

Die ortsaufgelöste Untersuchung der Vorgänge in der Elektrode erlaubt Rückschlüsse auf das Eindringverhalten von Lithiumionen im eingesetzten Elektrodenmaterial. Die Abbildung 5.9 verdeutlicht dies anhand von Mikroskopaufnahmen und einer schematischen Darstellung. Die Änderung der Reflektivität geht dabei stets vom Rand der sichtbaren Elektrode aus, also von der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Sie schiebt sich mit der Ladung und Entladung zum Zentrum der Elektrode vor. Ebenso erfolgt bei der Entladung eine Verdunklung vom Rand aus.

Bemerkenswert ist, dass die jeweils aufgehellten oder verdunkelten Flächen sich an den Rändern klar abzeichnen. Dies stellt sich als scharfer Gradient der Reflektivität bezogen auf die Bildposition dar. Offensichtlich gibt es eine deutliche Abgrenzung zwischen Teilen der Elektrode, die mit Ionen beladen sind, und solchen, bei denen noch keine Einlagerung stattgefunden hat. Diese Grenze wird als Einlagerungsfront bezeichnet. Vergleichbare Abgrenzungen entstehen auch bei der Ionenauslagerung. Mithilfe der Bildverarbeitung kann diese kontrastreiche Abgrenzung genutzt werden, um zwischen Flächenanteilen mit und ohne Ionenbeladung zu unterscheiden. Die Veränderung dieser Flächenanteile kann genutzt werden, um quantitative Aussagen über den Einlagerungsvorgang sowie die Ein- und Auslagerungsgeschwindigkeiten in situ zu ermitteln.

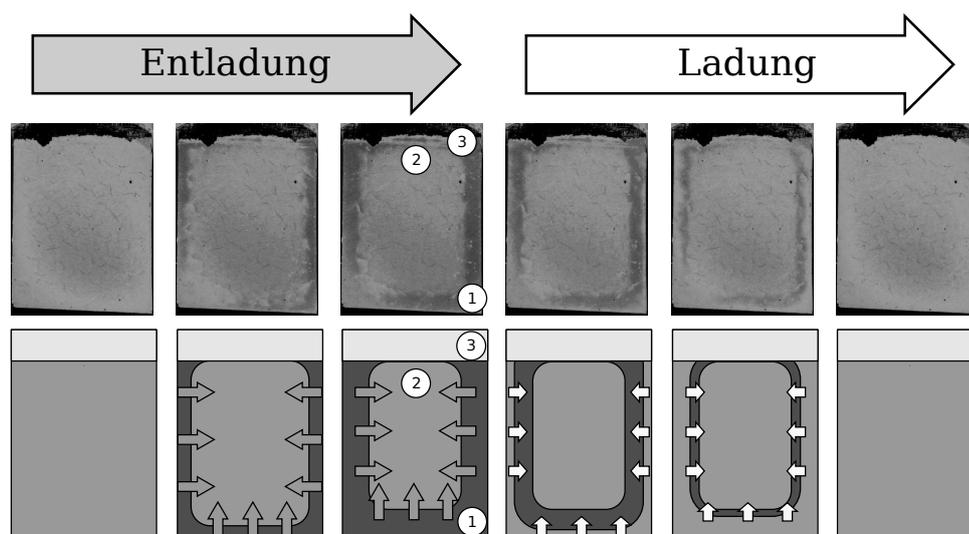


Abbildung 5.9 Kontrastverstärkte und schematische Darstellung der Einlagerungsfronten. **Oben:** Die Bildaufnahmen der Kathodenoberfläche zeigen ein Vordringen der Ionen als Einlagerungsfronten jeweils von den Rändern ins Zentrum. Links ist ein Entladevorgang gezeigt. Hier werden vom Rand aus beginnend Lithiumionen in die Kathode eingelagert, wodurch eine Abdunklung der betroffenen Bereiche zu beobachten ist. Rechts folgt ein Ladevorgang, bei dem Lithiumionen aus der Kathode entfernt werden. Hierdurch kommt es zu einer am Rand beginnenden Aufhellung der betroffenen Bereiche bis auf die Ursprungshelligkeit. Die Darstellung ist kontrastverstärkt. **Unten:** Schematische Darstellung der Verschiebung der Einlagerungsfronten. Markiert sind (1) der mit Lithiumionen beladene Teil und (2) der noch nicht beladene Teil der Kathode sowie (3) der Stromableiter.

In den Bildern kann der Oberflächenanteil bestimmt werden, in dem die chemische Reaktion zum Zeitpunkt der Bildaufnahme bereits abgelaufen ist. Diese Bewegung der Einlagerungsfronten im Zyklisierungsprozess ist abhängig von der Materialzusammensetzung und technischen Parametern, unter anderem der Schichtdicke, der Elektrolytkonzentration und der umgesetzten elektrischen Ladung. Die Auswirkungen von Parameter- und Materialvariationen können damit quantitativ ausgewertet und direkt verglichen werden. Die ortsaufgelöste Bildanalyse ist nur auf die Anordnungen A, B, C und E anwendbar.

Die Eindringtiefe von Lithiumionen in die Elektrode ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Sie zeigt die ortsaufgelöste Entwicklung der Reflektivität in einem Streifen an der Elektrodenoberfläche. Dieser Streifen ist als pinkfarbener Kasten mit Pfeil in Abbildung 5.7 markiert. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass die optische Veränderung als das Ergebnis der chemischen Reaktion auf einen Abstand von 500  $\mu\text{m}$

von der Elektrodengrenze beschränkt ist. Eine mögliche Interpretation für diese Beobachtung ist, dass die Eindringtiefe von Lithiumionen im konkreten Zyklievorgang begrenzt ist. Es wird gezeigt, dass unterschiedliche Elektrodenmaterialien zu unterschiedlichen Ergebnissen der erreichbaren Eindringtiefe führen. Dies verdeutlicht ein Vergleich zwischen den Abbildungen 5.10 und 5.11. Ebenso wird der Einfluss anderer Parameter angenommen, wie zum Beispiel die Elektrolytkonzentration, Separatorparameter, Elektrodenabstand und andere. Weiterhin ist ein Einfluss der Lade- und Entladerate sowie der Temperatur naheliegend.

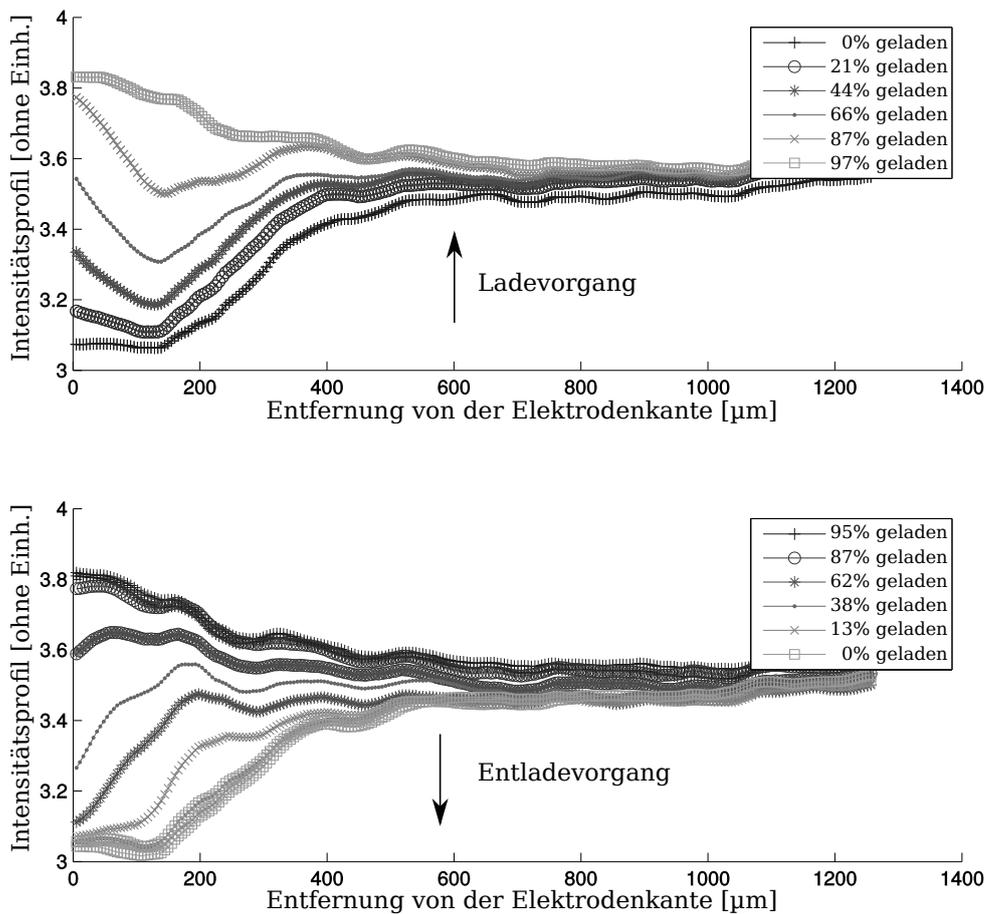


Abbildung 5.10 Ein Profilschnitt von Bilddaten zeigt, dass der optische Effekt überwiegend am Rand der Elektrode stattfindet. Dargestellt ist der in Abbildung 5.7 pink markierte Bereich. Die Tiefe mit der stärksten Änderung (100 μm) passt zur typischen Schichtdicke in kommerziellen Zellen. **Oben:** Ladevorgang. **Unten:** Entladevorgang. Daten aus Versuch MR15Z1P2, 65% LFP und 25% ITO.

Die Nutzung der Ortsauflösung des Messverfahrens soll exemplarisch mit dem Vergleich von zwei Materialkombinationen gezeigt werden. Die Abbildung 5.11 zeigt dazu eine zusammengefasste Profildarstellung eines Elektrodenausschnitts. Die gezeigte Elektrode weist einen höheren Anteil an ITO als die in Abbildung 5.10 untersuchte Zelle auf. Die erreichte Eindringtiefe bei ähnlicher Zyklisierung ist hier wesentlich höher. Gründe dafür können die geringere Kapazität der Elektrode als Folge des höheren ITO-Anteils und die dadurch erhöhte elektrische Leitfähigkeit sein. Dadurch wird ein tieferes Eindringen in die Elektrodenfläche ermöglicht. Durch den geringeren Massenteil an speicherndem LFP sinkt jedoch die Energiedichte der Zelle.

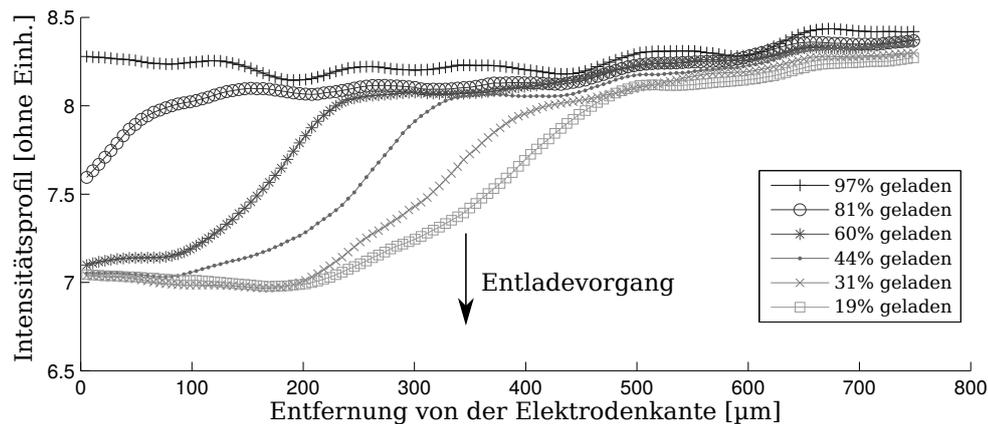


Abbildung 5.11 Ein Profilschnitt von Bilddaten für eine Mischung mit 50% LFP und 40% ITO zeigt ein deutlich tieferes Eindringen der Einlagerungsfronten in die Elektrode. Gleichzeitig sind bei der Zelle ein wesentlich geringerer Ladehub (ca. 30  $\mu\text{Ah}$ ) und Unregelmäßigkeiten in der Ausdehnung der Fronten zu erkennen. Daten aus Versuch MR17Z3P1, Entladevorgang.

### 5.3 Nutzung des Effekts in der Materialforschung

Auf der Basis der vorgenannten Eigenschaften des optischen Effekts bietet sich ein Einsatz in der Materialforschung an. Hier kann die Methode genutzt werden, um die Verlaufsfronten der Ioneneinlagerung direkt zu beobachten. Insbesondere kann der jeweilige Moment der vollständigen Beladung an verschiedenen Orten der Elektrode direkt bestimmt werden. Die Verläufe der Diffusionsfronten ergeben sich aus der lokalen Ausprägung der Ionenleitfähigkeit und dem örtlichen elektrischen Potential, das der Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit in der Elektrodengeometrie folgt. Als Vorschläge für die Anwendung werden hier aufgeführt:

- 1) **Parameterlieferung für die Elektrodenfertigung:** Die Methode kann durch die Beobachtung wertvolle quantitative Parameter für die Elektrodenfertigung liefern. Hierzu gehören Schichtdickenoptimierung sowie die Zusammensetzung des Aktivmaterials. Günstig sind hier zum Beispiel Vergleichsuntersuchungen, die zwei oder mehr Materialien direkt vergleichen können.
- 2) **Lebenszyklusoptimierung durch den Zellenaufbau:** Beispielsweise ist es vorstellbar, dass Alterungseffekte beobachtet werden können. Dies könnte sich im Zellenaufbau als ungleichmäßiges (flächig inhomogenes) Einlagerungsverhalten zeigen. Zonen oder Regionen mit verstärkter Alterung würden durch abweichende Einlagerungsvorgänge erkennbar. Nur ein möglichst homogener Alterungseffekt nutzt die Zellenkomponenten maximal aus.
- 3) **Charakterisierung und Qualitätssicherung von Fertigungsprozessen:** Die orts aufgelösten Erfassung kann zur Erkennung lokaler Störstellen in der Elektrode genutzt werden. Dies würde eine Erkennung von Unregelmäßigkeiten der Beschichtung ermöglichen. Ursachen sind beispielsweise Slurry-Sedimentation, Delaminierung und Rissbildung sowie zu große Schichtstärkentoleranzen. Die Methode könnte als frühe und fertigungsbegleitende Qualitätsuntersuchung vor dem Zellenzusammenbau eingesetzt werden.
- 4) **Entwicklung von Zellenaufbauten:** Insbesondere können Beiträge zur Geometrie und zur Strukturierung des Inaktivmaterials geliefert werden. Als Anwendungsfelder der Methode wären hier die Optimierung des Einflusses der Ionenleitung zur Auslegung des elektrischen Stromableiters, Vergleichs-

untersuchungen zur Entwicklung und Dimensionierung strukturierter, perforierter oder Gitterstromableiter zu nennen.

Im Folgenden werden zwei Anwendungsbeispiele in der Materialforschung oder bei der industriellen Batteriefertigung exemplarisch vorgestellt.

**Beispiel – Inaktivmaterialien und strukturierte Stromableiter:** In vielen Arbeitsgruppen werden neue Ansätze für Inaktivmaterialien wie zum Beispiel perforierte (Gitter-)Stromableiterfolien entwickelt und erprobt. Diese Stromableiter ermöglichen - speziell bei großflächigen Zellen – eine im Vergleich zu geschlossenen Kollektoren bessere Elektrolytdurchdringung des Zellenkörpers. Die optische Methode kann diese Bereiche lokal hochaufgelöst beobachten und damit Elektroden mit Gitterstromableitern messtechnisch analysieren.

**Beispiel – Qualitätssicherung in der Elektrodenfertigung:** Um die Qualität kommerzieller Zellen zu stabilisieren, ist eine Charakterisierung der Elektroden (Schichtdicken, Materialzusammensetzung) bereits vor dem Zellenzusammenbau erforderlich. Es ist bekannt, dass lokale Schwankungen (Abweichungen vom Sollwert) in der Elektrodenproduktion im späteren Zellenbetrieb schwerwiegende Spätfolgen verursachen können. Lokale Degradation und Ausfälle führen über die dadurch verursachte Mehrbelastung zur schnelleren Alterung weiterer Zellenbereiche. Dieser selbstverstärkende Prozess führt zu einem raschen Wachstum geschädigter Bereiche (Plating, Dendriten, Risse, Delamination) und zu dadurch ausgelösten Funktionseinschränkungen und Sicherheitsproblemen. Es wäre sowohl aus technologischer als auch aus ökonomischer Sicht ein erheblicher Fortschritt, diese meist kleinen lokalen Abweichungen bereits vor dem Zusammenbau der Zellen zu erkennen. Dies könnte auch als Inline-Charakterisierung umgesetzt werden.

Die vorgestellte Methode bietet durch die orts aufgelöste und zerstörungsfreie Echtzeitverfolgung von Potentialschwellen in aktiven Zellen eine neue und zu bisherigen Methoden komplementäre Möglichkeit, das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Morphologie und Zellenverhalten zu vertiefen. Es wird erwartet, dass sich die daraus gewonnenen Erkenntnisse bei der Materialentwicklung, der Zellenarchitektur und der Prozessführung in der Zellenfertigung positiv niederschlagen werden.

### 5.4 Schlussfolgerung

Der mathematisch gut zu bestimmende Zusammenhang zwischen Reflektivität und Zellenladezustand impliziert eine gute Verwendbarkeit des Messverfahrens für die Batteriesensorik. Der gefundene Zusammenhang besteht für einen breiten Bereich des Zellenladezustandes. Hervorzuheben ist dabei, dass der lineare Abschnitt sich gerade im Bereich mittlerer SOC befindet. Die Ladezustandsbestimmung durch die üblichen Methoden der Batteriezustandserkennung ist in diesem Bereich besonders schwierig umzusetzen, so dass ein wertvoller Beitrag zur Sensortechnik erwartet wird.

Die Untersuchungen der Ausdehnung des Effekts in der Elektrode zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen verwendeten Materialien, Geometrien und dem Verlauf des optischen Effekts. Für die Analyse wurden dabei Verfahren der Bildverarbeitung genutzt, um die zeitliche Entwicklung klarer darzustellen. Als eine Art der Ergebnispräsentation wurde die Videodarstellung gewählt, die den zeitlichen Verlauf gut abbildet. Weiterhin wurde die Eindringtiefe der Lithiumionen in die Elektroden untersucht. Diese ist abhängig von den verwendeten Materialien und der Zellengeometrie.

Die Ergebnisse liefern Hinweise auf eine Verwendbarkeit der Methode in der Materialentwicklung. Hierbei muss allerdings die Veränderung des beobachteten Materials durch die Markerbeimengung in die Auswertung miteinbezogen werden. Eine mögliche Umsetzung des Messkonzeptes mit Fasersensoren wird in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert.

## Kapitel 6

# Physikalische Effektanalyse des elektrochromen Markers

Während die Reproduzierbarkeit des optischen Effekts in den vorhergehenden Kapiteln klar gezeigt werden konnte, ist von den Ergebnissen nicht unmittelbar auf die Ursache zu schließen. Daher sollen in diesem Kapitel Untersuchungen dargestellt werden, die Hinweise auf die Ursachen des vorliegenden Effekts liefern können. Insbesondere sollen die folgenden Fragen näher betrachtet werden:

**1. Ist der optische Effekt auf Veränderungen des Aktivmaterials LFP zurückzuführen?** Hierfür wurden Voruntersuchungen an LFP+C-Zellen sowie Raman-Spektroskopie im Zellenbetrieb in situ durchgeführt und die einzelnen Spektrallinien abhängig vom Zellenzustand betrachtet. Abschnitt 6.1 widmet sich der Bewertung dieser Ergebnisse.

**2. Unterliegt die Markersubstanz ITO einer chemischen Reaktion während der Ladung/Entladung der Fensterzelle?** Hierfür wurden Untersuchungen an Fensterzellen mit reinen ITO-Elektroden durchgeführt. Dabei kamen sowohl Kameras als auch die Raman-Spektroskopie im Zellenbetrieb in situ zum Einsatz. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abschnitt 6.1 dargestellt.

**3. Ist der optische Zustand des Markers vom chemischen Zustand des LFP abhängig?** In Abschnitt 4.4 wurden bereits Fensterzellen mit Elektroden aus verschiedenen Materialkombinationen aus speicherndem Elektrodenmaterial (LFP) und Markermaterial (ITO) untersucht. Um das isolierte optische Verhalten des ITO in einer Elektrode zu zeigen, wurden Kameramessungen an Elektroden mit reinem ITO durchgeführt. In Abschnitt 6.3 wird die Wechselwirkung zwischen Speicher- und Markermaterial insbesondere anhand der Ladungs- und Spannungsabhängigkeit des jeweiligen Auftretens der Effekte analysiert.

**4. Kommt anstelle der chemischen Umwandlung (siehe Punkt 2) eine physikalische Veränderung der optischen Eigenschaften in Frage?** Generell kann ein äußeres anliegendes Potential die Bandstruktur von Materialien verschieben, so dass sich auch die optischen Eigenschaften verändern. Dies unterscheidet sich von chemischen Umwandlungen insbesondere im Hinblick auf Stabilität und Reversibilität.

**5. Sind der Elektrolyt oder die passiven Zellenkomponenten ursächlich für den optischen Effekt?** Hierfür wurde eine Blindmessung ohne aktive Komponenten durchgeführt. Das Ergebnis ist in Anhang B.3 dargestellt.

**Weiterhin wurde untersucht, ob es zu einem Farbumschlag von LFP oder ITO bei Ladung/Entladung kommt.** Dabei ist ein Farbumschlag als eine deutlich wellenlängenabhängige Änderung der Reflektivität zu verstehen. Dies könnte für eine Referenzmessung genutzt werden. Hierzu werden

Untersuchungen mit einem optischen Spektrometer herangezogen, die in Abschnitt 6.2 dargestellt sind.

Als zusätzliche Plausibilitätsprüfung wurden Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) an freiliegenden Elektrodenfolien angewendet. Der hierfür genutzte Aufbau ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Dabei soll nur geprüft werden, ob die erstellten Elektrodenproben als homogene Mischungen anzusehen sind und ob die stoffliche Zusammensetzung und die Strukturgrößen plausibel angenommen wurden. Dies stellt Abschnitt 6.5 dar.

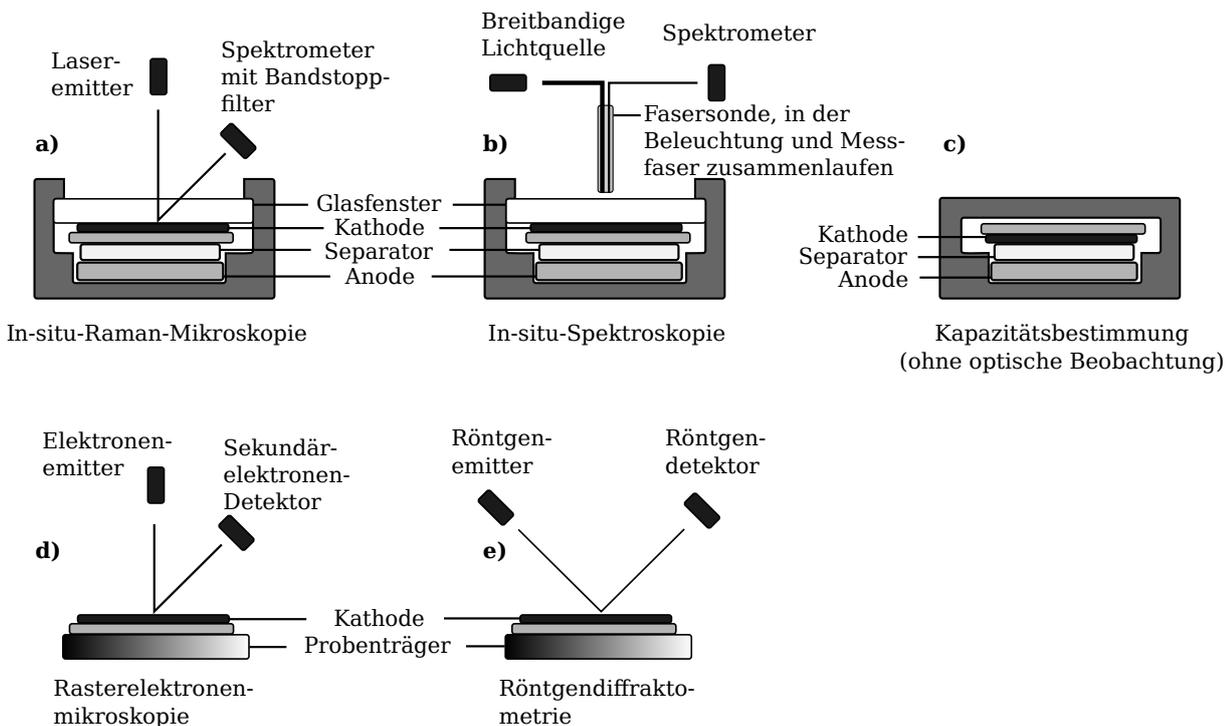


Abbildung 6.1 Schematische Übersicht der verwendeten Untersuchungsmethoden. Nicht dargestellt ist die Kontaktierung der Elektroden. **a)** Raman-Spektroskopie an einer Fensterzelle (in situ), **b)** Spektroskopie (in situ), **c)** Kapazitätsbestimmung (in situ, ohne optische Beobachtung), **d)** Rasterelektronenmikroskopie (post mortem) sowie **e)** Röntgendiffraktometrie (post mortem).

## 6.1 Raman-Spektroskopie in situ während der Zyklierung

Um die chemischen Prozesse in den Batterieelektroden während der Lade- und Entladeprozesse detailliert zu untersuchen, wurden mehrere Langzeitversuche mittels Raman-Spektroskopie an Fensterzellen durchgeführt. Für die Versuche wurden die Fenster in den Strahlbereich des Raman-Spektrometers gesetzt und der Laserstrahl auf die Kathode gerichtet. Anschließend wurde die Zelle über bis zu sechs Stunden mehreren Lade- und Entladezyklen ausgesetzt. Dabei wurden fortlaufend Raman-Spektren aufgezeichnet. Aufgrund der benötigten Integrationszeit wurden Spektren im Abstand von etwa 5 Minuten abgespeichert.

In den Spektren (siehe Abbildung 6.2) sind drei besonders bemerkenswerte Veränderungen während des Zyklierens zu beobachten, die auch in Abbildung 6.2 markiert sind. Gezeigt sind jeweils die Rohdaten der Messungen, eine differenzielle Darstellung für die Hervorhebung der einzelnen Peaks, der Verlauf von Spannung und Strom während der Messung. Der Verlauf von Ladung und der Intensitäten bei bestimmten Wellenlängen ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Die Beobachtungen in diesen Spektren sind drei Kategorien zuzuordnen:

**Kategorie 1:** Zunächst sind Peaks bei  $175$ ,  $244$  und  $303\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die sich bei der Ladung ausprägen und während der Ruhephase und des Entladevorgangs zurückgehen.

**Kategorie 2:** Des Weiteren ist ein Peak bei etwa  $952\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, dessen Intensität bei Ladung und Entladung gegenläufig ist. Dieser Kategorie werden drei weitere Linien bei  $1059$ ,  $1062$  und  $1079\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet, die bei der Entladung entstehen und während der Ladung zurückgehen.

**Kategorie 3:** Drittens ist eine geringe Ladungsabhängigkeit von  $1250\text{ cm}^{-1}$  bis mindestens  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Hierbei prägen sich keine Spitzen aus, sondern es handelt sich um eine spektral sehr breite Intensitätsänderung. Im geladenen Zustand ist die Intensität niedriger als im entladenen Zustand.

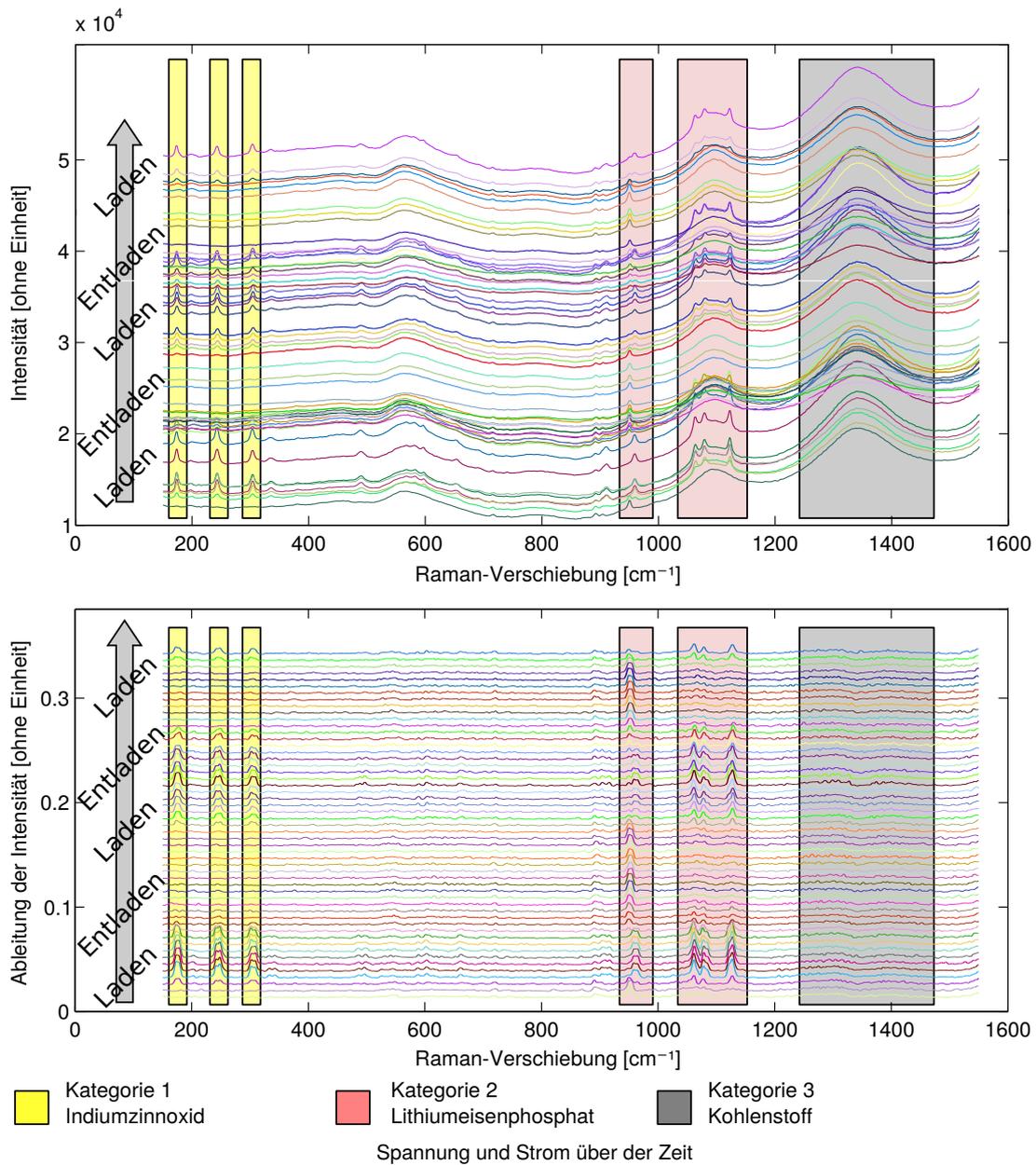


Abbildung 6.2 Ergebnisse der Zyklisierung unter dem Raman-Mikroskop. **Oben:** Rohdaten. **Mitte:** Spektrum nach Aufbereitung mittels Signalverarbeitung. **Unten:** Spannungs- und Stromverlauf während der Messungen. Daten aus Versuch MR20Z3P02.

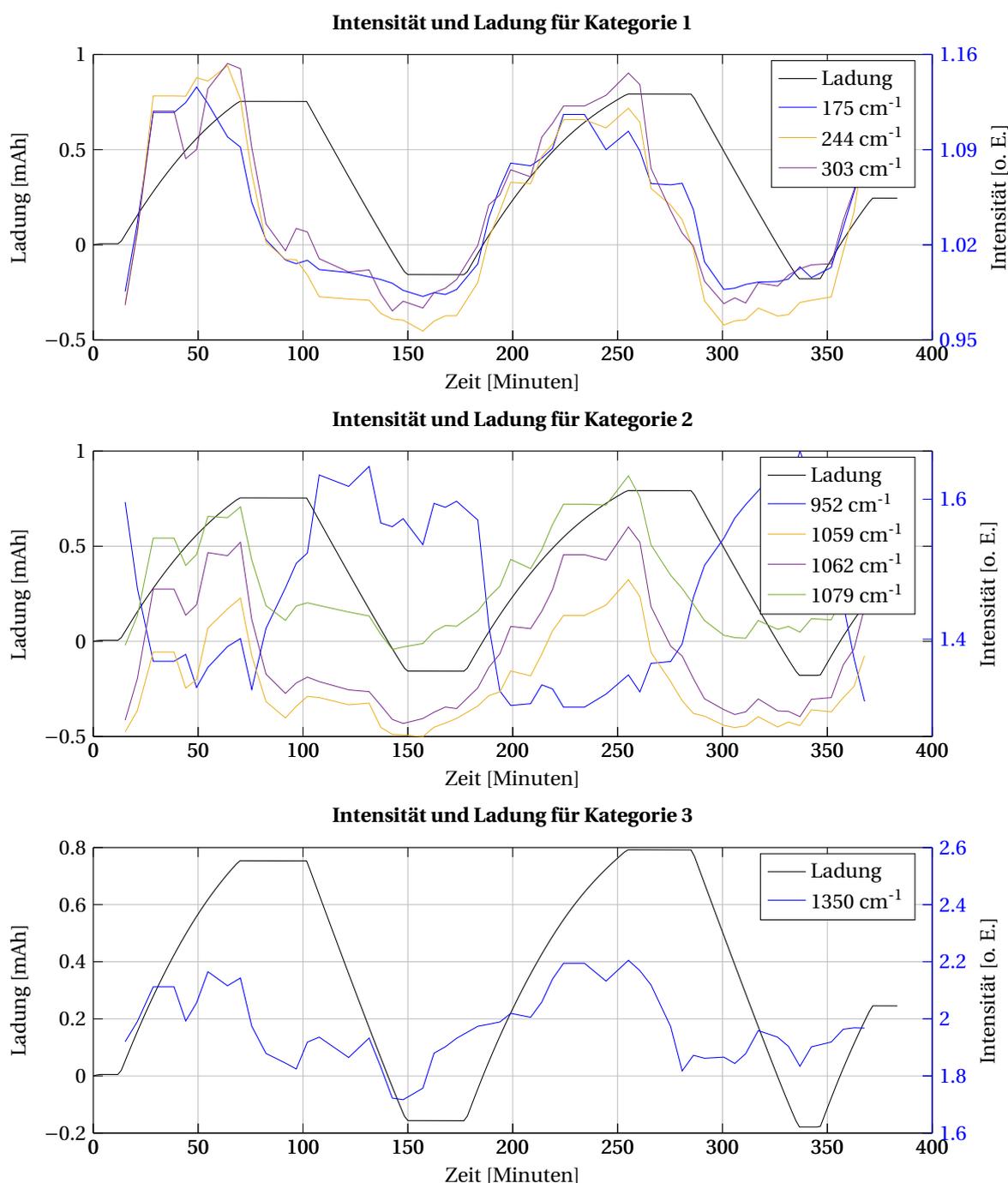


Abbildung 6.3 Ergebnisse der Zyklierung unter dem Raman-Mikroskop mit Darstellung des Ladungsverlaufs und der Intensitäten für ausgewählte Wellenlängen. Daten aus Versuch MR20Z3P02.

Die in Abbildung 6.3 gezeigten Verläufe entsprechen den drei Kategorien. **Kategorie 1** umfasst drei in Phase verlaufende Kurven (175, 244 und 303 cm<sup>-1</sup>). **Kategorie 2** umfasst eine gegenläufige Kurve bei 952 cm<sup>-1</sup> und drei der Entladung folgenden Peaks bei 1059, 1062 und 1079 cm<sup>-1</sup>. **Kategorie 3** umfasst Verläufe, in denen spektral breitbandige Veränderungen auftreten. Exemplarisch ist nur eine Linie bei 1350 cm<sup>-1</sup> gezeigt. Prinzipiell übereinstimmende Ergebnisse wurden in insgesamt drei Messreihen reproduziert (siehe auch Abbildungen B.6 und B.7).

Raman-Ver-schiebung	Zuordnung	Ursache	Zuordnung laut Literatur
175 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 1	ITO (Sn-O)	175 cm <sup>-1</sup> [88]
244 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 1	ITO (Sn-O)	244 cm <sup>-1</sup> [88]
303 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 1	ITO (In <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	303 cm <sup>-1</sup> [88]
952 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 2	FePO <sub>4</sub> ν <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> )	949 cm <sup>-1</sup> [25, 89]
1059 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 2	FePO <sub>4</sub> ν <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	1067 cm <sup>-1</sup> [25, 89]
1062 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 2	FePO <sub>4</sub> ν <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	1067 cm <sup>-1</sup> [25, 89]
1079 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 2	FePO <sub>4</sub> ν <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	1079 cm <sup>-1</sup> [25, 89]
von 1250 cm <sup>-1</sup> bis 1500 cm <sup>-1</sup>	Kategorie 3	Kohlenstoff	1350, 1593 [90]

Tabelle 6.1 Benennung der während eines Lade- und Entladevorganges der Fensterzelle zyklisch aufgenommen Peakveränderungen. Es erfolgt die Zuordnung der Wellenlängen der Raman-Verschiebung zu Materialien auf Basis der angegebenen Literaturstellen.

Zur Bewertung der Beobachtungen aus der Kategorie 1, bei denen sich ladungsabhängig schmale Peaks ausgeprägt haben, wurden Literaturquellen herangezogen (siehe Tabelle 6.1). [88] ordnet sämtliche drei Wellenlängen ITO zu, die in der Elektrode als Markersubstanz zum Einsatz kam. Dies legt nahe, dass ITO in der aus der Literatur bekannten Struktur nur in der geladenen Zelle vorliegt. Wird die Zelle entladen, werden diese Strukturen nicht mehr im Raman-Spektrum erfasst. Eine Erklärung hierfür ist die Störung der Strukturen, die für die optische Transparenz des ITO ursächlich sind. Dabei könnte es sich um eine reversible Zersetzung des ITO oder eine Änderung der Kristallstruktur handeln. Die Peaks sind nur während der Ladephase stabil und gehen während der Ruhephase zurück.

Die Beobachtungen der Kategorie 2 sind den Molekülstrukturen des LiFePO<sub>4</sub> zuzuordnen [25]. Die Linie bei 952 cm<sup>-1</sup> tritt bei der Entladung der Batteriezelle auf und geht bei der Ladung der Batteriezelle zurück. Wie von Baddour *et al.* [25] dargestellt, ist eine stärkere Ausprägung der entsprechenden Spitze im Spektrum mit einer höheren Beladung mit Lithium zu erklären. Dieser Zustand ist auch während der Ruhephasen stabil. Die Intensität der drei weiteren Linien bei 1059, 1062 und 1079 cm<sup>-1</sup> nimmt während des Entladevorgangs der Zelle ab. Sie korrelieren also mit geringerer Beladung der Elektrode durch Lithiumionen.

Die Beobachtung der Kategorie 3 zeigt keine scharfen Peaks, sondern hat eine spektral breitbandige Ausprägung. Sie ist Molekülanregungen von Kohlenstoff zuzuordnen [90]. Dies ist auf den geringen Kohlenstoffgehalt des verwendeten LFP-Materials zurückzuführen. Es ist während der industriellen Herstellung als Beschichtung um die nanoskopischen LFP-Partikel aufgebracht, um den Kontakt zum Leitmittel zu verbessern. Bei Ladung und Entladung kommt es zu einer leichten Veränderung, allerdings nicht zu einem vollständigen Verschwinden wie bei den anderen Spektrallinien.

## 6.2 Spektrale Untersuchung und Kalibrierproblematik

Die optische Messwerterfassung wird durch mehrere Störquellen erschwert. Hierzu gehören die Alterung der aktiven Komponenten (LED, Lichtsensoren) aber auch externe Größen wie Druck und Temperatur, die insbesondere optische Fasern stark beeinflussen können. Für den Ausgleich wird eine geeignete Referenzierung und Korrekturrechnung benötigt.

Eine Kalibrierung bei der ersten Inbetriebnahme kann einen Teil dieser Probleme vermindern. Diese Erstkalibrierung könnte während der Zyklen der Werksformatierung von handelsüblichen Batterien durchgeführt werden, wobei die ermittelten Kompensationsparameter in den Low-Power-Mikrocontrollern intelligenter Zellsensoren gespeichert werden können.

Für die optische Blutoximetrie ist ein Verfahren für die laufende Korrektur bekannt [91, 92, 93]. Dabei werden unterschiedliche Wellenlängen eingesetzt, die unterschiedlich stark von sauerstoffgesättigtem Blut absorbiert werden. Durch eine Ausgleichsrechnung kann hierüber der Blutsauerstoffgehalt unabhängig von der Dicke des durchleuchteten Gewebes ermittelt werden.

In der Literatur werden bereits Fasermessungen in Batterien beschrieben, in denen mechanische Effekte (Stress, Verformung, Temperaturexpansion) eine Verschiebung von Peaks verursachen [61, 94, 95, 96, 97]. In diesen Fällen wurden in den Fasern Bragg-Filter eingesetzt, die eine Peakdetektion bis in den Subnanometerbereich erlauben.

Bei der Untersuchung von Graphitanoden wurden in der Literatur [26, 57] und in eigenen Arbeiten deutlich stärkere Farbunterschiede festgestellt, die auch mit den Farbkanälen handelsüblicher Kameras erfassbar sind. Die Abbildung 6.4 links zeigt Messungen, die eine Gegenläufigkeit der Intensitäten des blauen zum roten und grünen Kanal aufweisen. Dies kann in Anlehnung an die Signalverarbeitung bei der Blutoximetrie genutzt werden. Dabei werden die nicht spektral abhängigen Quereinflüsse kompensiert. Hierzu gehören Unterschiede der Beleuchtungsstärken sowie der Einfluss von Temperatur und Druck. Nicht kompensiert wird der Farbumschlag des Anodenmaterials, der von der Lithiumbeladung und damit dem Ladezustand der Zelle abhängig ist.

An der Kathode wurde bisher keine Wellenlängenabhängigkeit gezeigt (siehe Abbildung 6.4 rechts). Die drei Farbkanäle verlaufen dabei nahezu parallel. Auch in spektrometrischen Untersuchungen konnte bisher keine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit für Lithiumeisenphosphat sowie für Mischungen aus LFP und ITO nachgewiesen werden, so dass eine Referenzierung über den Vergleich mehrerer Wellenlängen nicht erfolgen konnte.

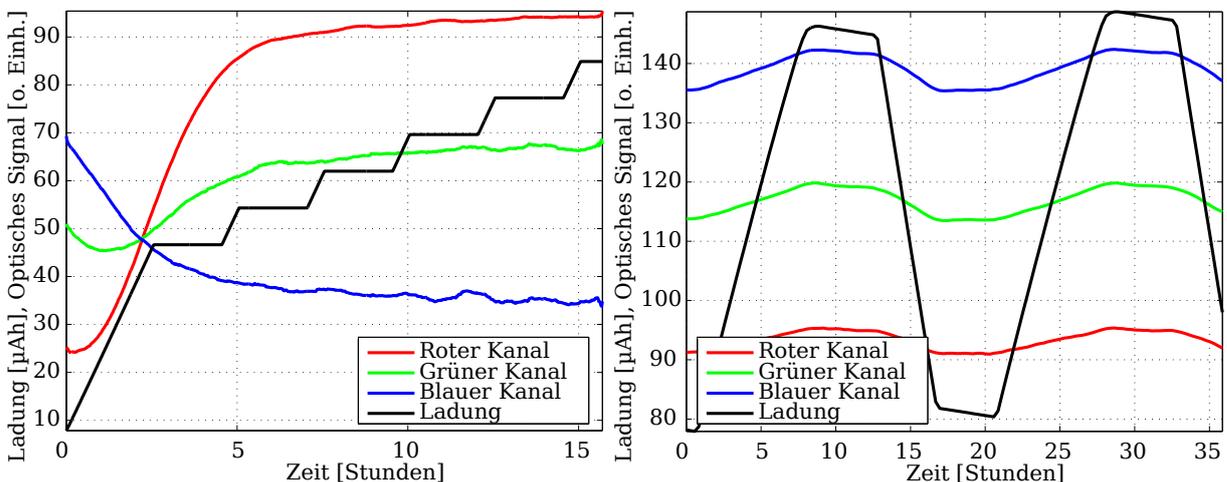


Abbildung 6.4 Spektrometrische Analyse von zwei Elektroden. **Links:** Verlauf der drei Farbkanäle Rot, Grün und Blau für eine Graphitelektrode. Die Gegenläufigkeit der optischen Änderungen kann für eine Referenzierung eingesetzt werden. **Rechts:** Verlauf der Farbkanäle für eine LFP+ITO-Elektrode. Hier ist nahezu keine Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten [110].

Spektrometrische Untersuchungen an der Markersubstanz ITO lieferten hingegen Hinweise auf eine Wellenlängenabhängigkeit. Hierbei wurde eine Fensterzelle mit ITO-Sputterbeschichtung auf einem Glassubstrat eingesetzt. Dabei kam kein Batteriematerial zum Einsatz. Die Anode, der Elektrolyt sowie der Zellaufbau mit dem Separator blieben unverändert. Da diese Zelle nur eine sehr geringe Speicherfähigkeit für elektrische Ladung aufweist, wurden Spannungsschritte von 1,5 V bis 3,9 V durchgeführt und jeweils gehalten. Die Reflektivität wurde dabei mit einem Spektrometer erfasst. Dabei zeigte sich ein breitbandiges Spektrum mit nur geringen Veränderungen in Abhängigkeit der jeweiligen Zellspannung. Wird jedoch der geometrische Schwerpunkt über das gesamte Spektrum betrachtet, zeigt sich eine eindeutige Verschiebung, die von der Zellspannung abhängig ist (siehe Abbildung 6.5). Auf dieser Basis wird die generelle Möglichkeit gesehen, ähnlich wie beim Blutoximeterverfahren eine Referenzgröße über das spektrale Verhalten zu ermitteln, wenngleich die Ausprägung der spektralen Unterschiede wesentlich kleiner als an der Anode ist.

Neben der Ermittlung statistischer Parameter im Rahmen von erweiterter Bildverarbeitung (Schwerpunktbestimmung, Histogrammauswertung u.a.) sind auch der Einsatz anderer Markermaterialien, die Erweiterung auf Infrarot-LED als Quellen und eventuell die Verwendung des Bragg-Filterprinzips für nächste Forschungsschritte vorgesehen.

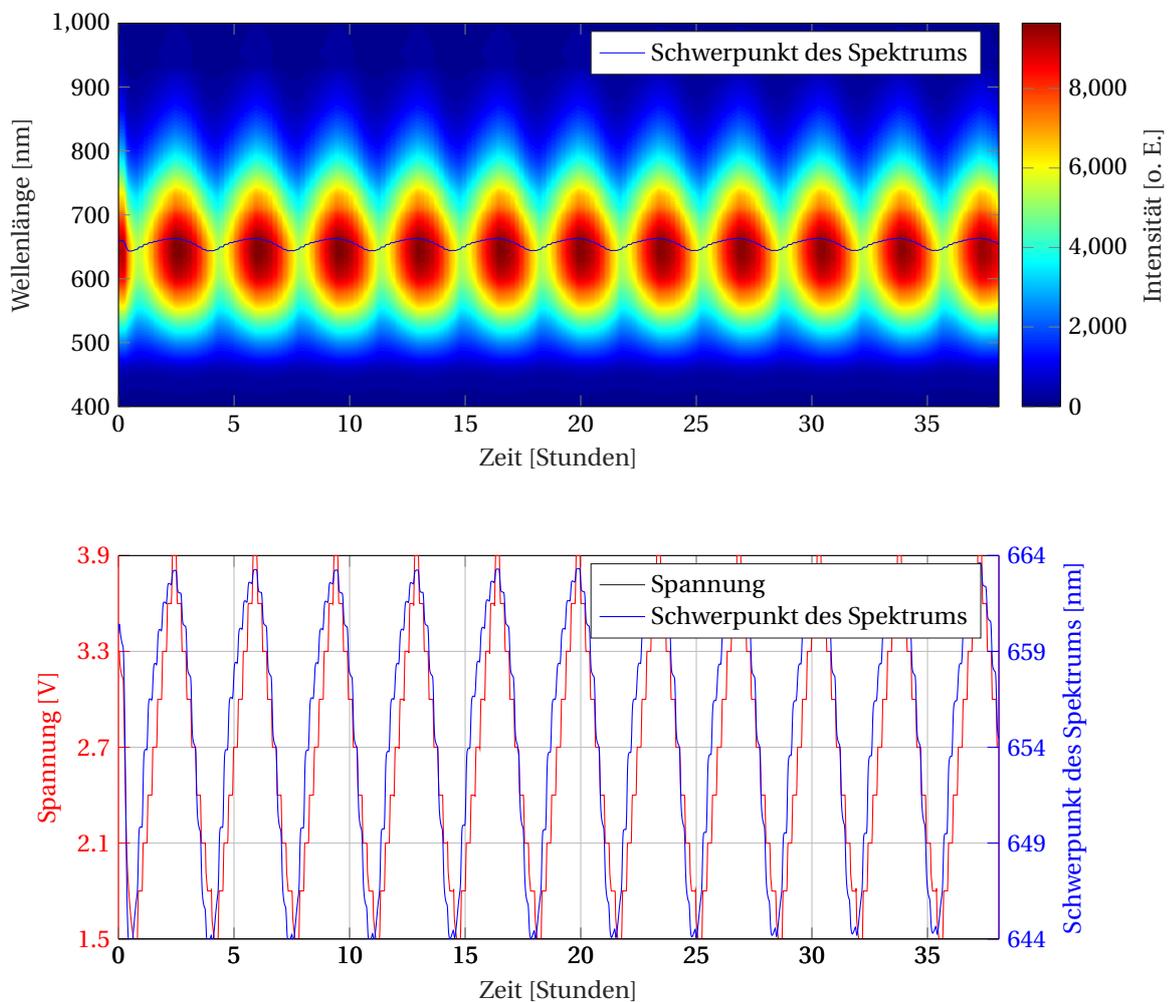


Abbildung 6.5 **Oben:** Zeitverlauf der Spektrometernaufnahmen und der Verlauf des Schwerpunkts des Spektrums an einer ITO-Schicht auf einem Glassubstrat. **Unten:** Zeitlicher Verlauf der angelegten Spannung und des Schwerpunkts des Spektrums [I37, S98].

### 6.3 Interpretation der Messergebnisse an reinen ITO-Elektroden

Die Vorgänge in ITO-Elektroden, welche in Abschnitt 4.4 gezeigt sind, unterscheiden sich deutlich von denen in LFP+ITO-Elektroden. Um den Einfluss des ITO auf die Reflektivität der Proben zu verstehen, müssen zunächst die Eigenschaften des ITO untersucht werden. Bressers *et al.* legen hierzu den Stand der Wissenschaft zum Verhalten von ITO in Karbonatlösungen mit Lithiumsalzen dar [50]. Dabei werden zwei Mechanismen diskutiert, die ursächlich für eine reversible Verfärbung von dünnen ITO-Schichten beim Anlegen einer Spannung unter 1,5 V sein können. Erstens wird eine Interkalation von Lithium in der ITO-Schicht mit der statistischen Summenformel  $\text{Li}_{0,4}\text{In}_2\text{O}_4$  aufgeführt. Zweitens wird eine reversible metallische Abschneidung von Indium aus dem ITO genannt. Hierfür wird die Gleichung



aufgestellt [50]. Weiterhin wird ausgeführt, dass dieser Prozess vermutlich mit der Bildung einer Schicht von Lithiumsalz auf der Oberfläche der ITO-Schicht zusammenhängt. Diese Salzschrift bildet sich als Folge der Zersetzung des Elektrolyten an der Oberfläche bei Spannungen unter 1 V aus. Aus ihr können Lithiumionen in die ITO-Schicht eindringen und dort zur Abscheidung von elementarem Indium führen. Diese Bildung von elementarem metallischem Indium und der damit einhergehenden Verlust der Transmissivität der ITO-Schicht wurden in Untersuchungen an Glas mit einer ITO-Sputterbeschichtung beobachtet (siehe Abschnitt 4.4.3). Bei diesen bildete sich ebenfalls ein metallischer Glanz aus.

In Zellen mit Elektroden aus reinem ITO wird tatsächlich eine sprunghafte Verringerung der Reflektivität bei Unterschreiten von etwa 2 Volt beobachtet. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel und kehrt sich insbesondere um, sobald die anliegende Last entfernt wird und die Zellspannung 2 Volt wieder überschreitet. Dies steht in klarem Gegensatz zu den Beobachtungen an Elektroden aus LFP+ITO, in denen die Reflektivität nur mit der Ladung zusammenhängt. Für dieses Verhalten wurden zwei Erklärungsansätze ausgemacht. Es wird einerseits vermutet, dass sich bei der Beladung der Kathode mit Lithiumionen lokale Potentiale ausbilden, die stark vom Elektrodenpotential abweichen. Dies könnte zu lokalen Unterschreitungen der Spannungsgrenzen führen, bei denen sich das ITO zersetzt und metallisches Indium ausfällt. Andererseits kann auch die lokale Lithinierung der LFP-Partikel die Reflektivität des ITO beeinflussen.

### 6.4 Variation des Verhältnisses von Marker- und Speichermaterial sowie Kapazitätsbestimmung

Um den Einsatz von Markermaterial in Batterieelektroden bezüglich der Vergleichbarkeit weiter abzusichern, wurden Plausibilitätstests durchgeführt. Dazu gehört die Variation des Verhältnisses von Marker- und Speichermaterial. Untersucht wurde die Auswirkung der verschiedenen Zusammensetzungen auf die Zellkapazität und den Innenwiderstand. Hierzu wurden Zellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von ITO, LFP und Kohlenstoff aufgebaut und zyklert. Untersucht wurden quadratische Proben mit einer Fläche von einem Quadratzentimeter. Es wurden Entladekapazität und Innenwiderstand in zwei Zellen bei jeweils zwei Entladevorgängen erfasst. Das gemittelte Ergebnis wird zusammen mit der Stichprobenstreuung in Tabelle 6.2 dargestellt.

Zusammen- setzung	Entlade- kapazität	Stichproben- streuung	Coulomb- Effizienz	Innenwi- derstand	Stichproben- streuung
	mAh	%	%	Ohm	%
90% ITO <sup>a</sup>	0.0009	11.63	–	45.26	9.57
55% LFP/ 35% ITO	0.6467	4.20	55.9	68.89	6.14
65% LFP/ 25% ITO	1.0614	1.26	96.2	53.28	20.85
75% LFP/ 15% ITO	1.3791	10.70	94.8	96.56	3.37
LFP+C (ECC)	1.5830	4.17	95.4	64.73	8.35
LFP+C	0.7117	1.01	59.6	100.32	13.86
90% LFP <sup>b</sup>	0.0002	80.92	57.2	207.06	8.30

Tabelle 6.2 Kapazitäten der getesteten Materialien, gemittelt an zwei identischen Zellen. Gemessen wurde jeweils ein Quadratzentimeter Elektrodenfläche. In allen dargestellten Mischungen sind jeweils zusätzlich 10% PVDF als Binder enthalten. „ECC“ bezeichnet eine kommerzielle Elektrodenfolie mit LFP+C-Beschichtung der Firma ECC Repenning. <sup>a</sup> Die Ergebnisse für 90% ITO zeigen einen sehr geringen Innenwiderstand, aber keine Speicherfähigkeit. <sup>b</sup> Die Elektrode mit 90% LFP hat einen sehr hohen Innenwiderstand und kann daher nicht aufgeladen werden.

Deutlich zu sehen ist die Zunahme der Entladekapazität bei Verringerung des ITO-Gehaltes und damit der Verwendung von mehr LFP-Aktivmaterial. Der Trend bleibt auch bei Einbeziehung des kommerziellen LFP+C-Materials erhalten. Die Zunahme ist allerdings überproportional stärker und damit größer, als es die Erhöhung des Aktivmaterialanteils rechnerisch nahelegt. Eine Erhöhung des Anteils an Aktivmaterial um 10 Prozentpunkte entspricht dabei einer um etwa 30 % höheren Entladekapazität. Bemerkenswert ist, dass die Kapazität des Materials mit 75% LFP und 15% ITO sehr nahe an der Kapazität des kommerziellen Elektrodenmaterials ist. Zusätzlich ist bei den Mischungen mit 15 und 25% ITO auch die Coulomb-Effizienz im Bereich der Literaturwerte bzw. der Werte der kommerziellen Zellen. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der für die Ladung aufgewendete Energie und der daraufhin während der Entladung entnehmbaren Energie.

Die Messungen an reinem ITO und reinem LFP zeigen eine Entladekapazität nahe Null. Der eingesetzte Zyklierplan konnte hier nur eine geringe Kapazität laden bzw. entladen. Im Falle des ITO ist dies durch die geringe Speicherfähigkeit für Lithiumionen bedingt. Im Gegensatz dazu ist die Entladekapazität des LFP trotz der im Grunde vorhandenen Ionen-Speicherkapazität sehr gering, da der Innenwiderstand sehr hoch ist. Diese Eigenschaft von LFP erzwingt bei einem Einsatz als Batteriematerial die Beigabe eines Leitmittels. Der Wert für das selbst erstellte LFP+C-Elektrodenmaterial ist unerwartet gering, was an der fehlenden Optimierung der Herstellungsphase liegen könnte. Optimierungsansätze finden sich hier bei der sehr unterschiedlichen Partikelgröße von ITO und Kohlenstoff, der Verdichtung des Materials und der Menge an eingesetztem Binder.

Tabelle 6.3 stellt die Ergebnisse im Überblick zusammen und ergänzt um weitere Erkenntnisse aus Untersuchungen, die in Kapitel 4 durchgeführt wurden.

Mischungsverhältnis	Beeinflussung der Reflektivität	Effektabhängigkeit	Ortsaufgelöstes Verhalten	Mögliche Energiedichte	Einsatz als Aktivmaterial in Batterien
90% ITO 10% Binder	Starke Effektausprägung	Spannungsabhängig	Schnelle Ausbreitung, nahezu gleichzeitig in der gesamten Fläche	Niedrig	Nein, Ionenspeicherfähigkeit zu gering
15%-35% ITO 75%-55% LFP 10% Binder	Mittlere Effektausprägung	Ladungsabhängig	Ladungsabhängiges Vordringen geht von der Elektroden-Separator-Grenzfläche aus	Hoch	Ja, gute Ionenspeicher- und Leitfähigkeit
90% LFP 10% Binder	Schwacher Effekt	Ladungsabhängig	Ladungsabhängiges Vordringen geht von der Elektroden-Separator-Grenzfläche aus	Sehr hoch	Nein, Leitfähigkeit zu gering

Tabelle 6.3 Schematische Übersicht der Untersuchungsergebnisse mit verschiedenen Mischungsverhältnissen.

An einigen Fensterzellen wurden nach dem Zusammenbau Impedanzspektren aufgenommen (siehe Abbildung 6.6). Diese zeigen ebenfalls einen deutlichen Unterschied zwischen einer Zelle mit 41% ITO-Leitmittel und einer Zelle mit lediglich 26% ITO-Leitmittel. Der resistive Anteil (Realteil) der komplexen Impedanz ist bei der Zelle mit höherem Leitmittelanteil deutlich geringer.

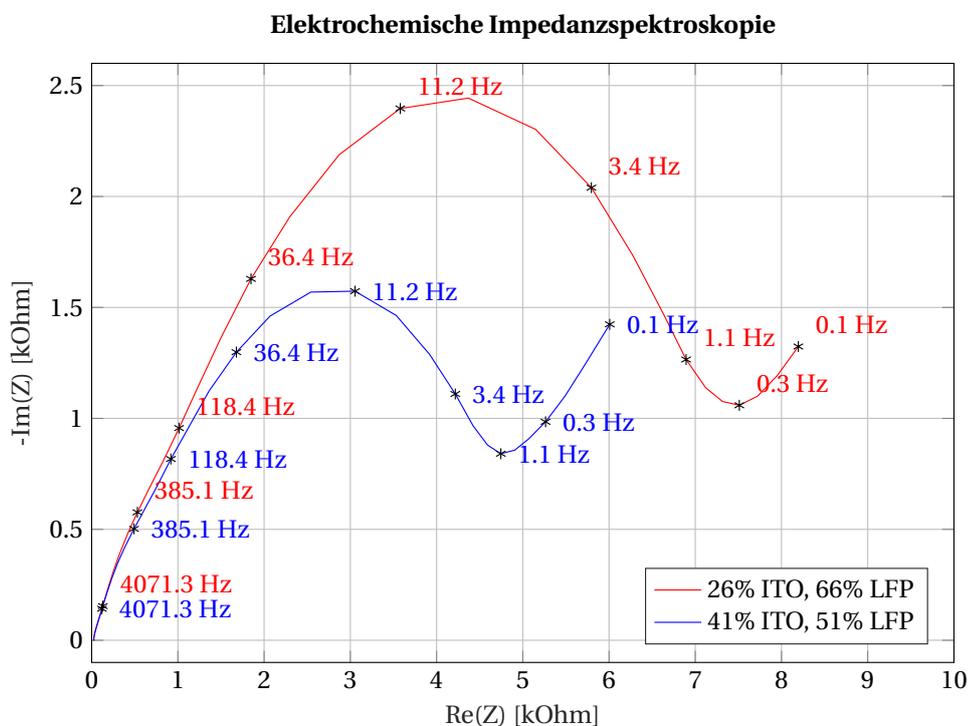


Abbildung 6.6 Impedanzspektren für zwei Fensterzellen mit 26% ITO (rote Linie, hohe Impedanz) und 41% ITO (blaue Linie, geringere Impedanz).

Die Abbildung 6.7 zeigt Zyklovoltammogramme für Fensterzellen mit Elektroden aus LFP+C, reinem ITO sowie LFP+ITO. Die Reaktion bei Ladung und Entladung der LFP+C-Elektrode passt dabei gut zu dem in der Literatur angegebenen Verhalten [99]. Der Batteriebetrieb findet dabei typisch im Bereich 2,7 V bis 4,2 V statt. Die ITO-Elektrode zeigt in diesem Bereich keine Hinweise auf Redoxreaktionen. Erst in einem erweiterten Bereich bis 1,3 V ist eine Reduktion zu erkennen, die beim Rücklauf des Voltammogramms reversibel ist. Dabei ist an der LFP+ITO-Elektrode eine zusätzliche Reduktionsstufe zu erkennen, die von der Potentiallage her zu der ITO-Reaktion passt. Es wird daher von einer Überlagerung der Einzelprozesse der Ionenreaktion in LFP und ITO in der Mischung ausgegangen.

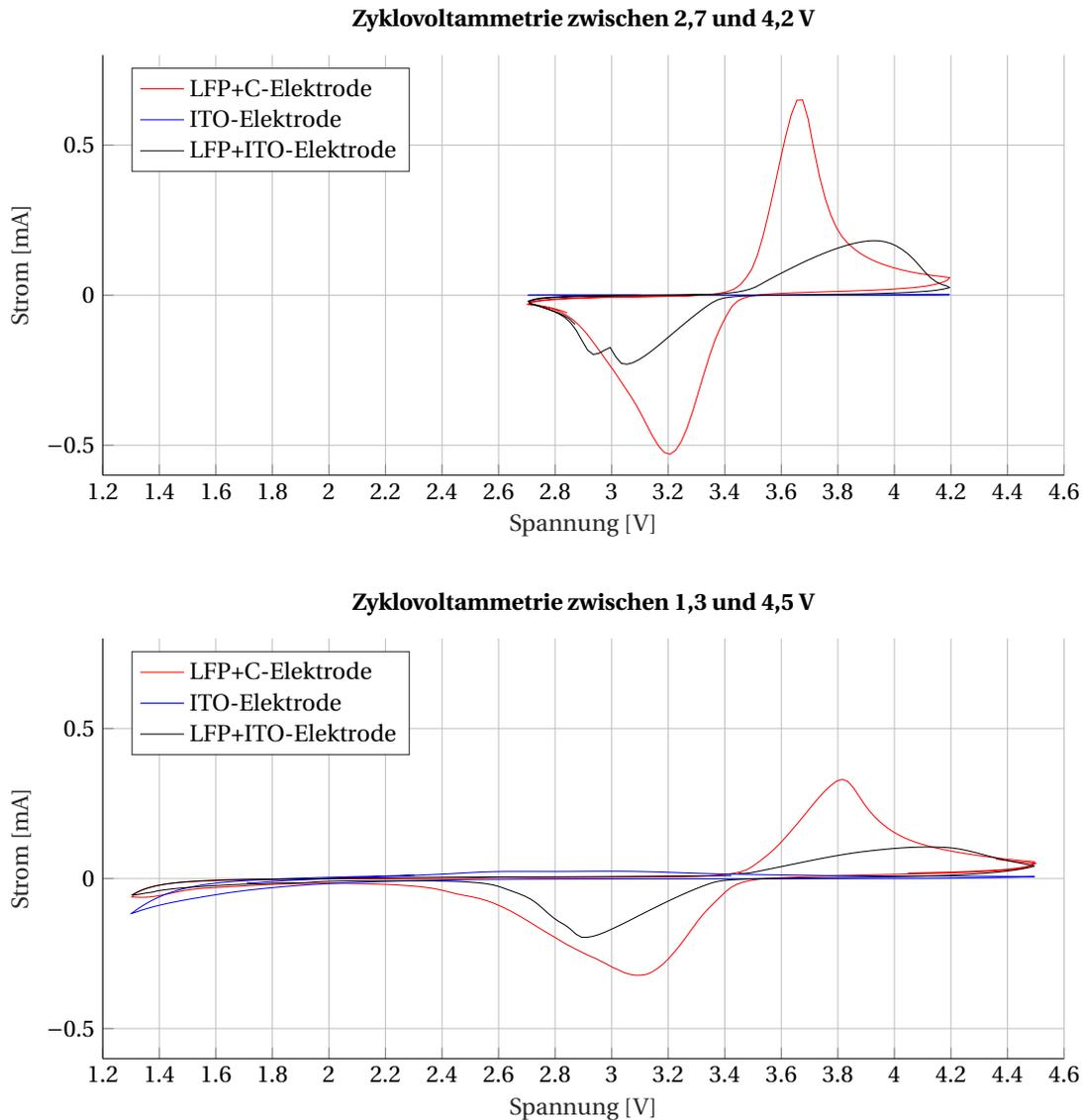


Abbildung 6.7 Zyklovoltammogramm von Elektroden mit LFP+C, LFP+ITO und ITO bei 0,1 mV/s Vorschubgeschwindigkeit. Der Batteriebetrieb findet typisch im Bereich 2,7 V bis 4,2 V statt (**oben**). Die ITO-Elektrode zeigt in diesem Bereich keine Hinweise auf Redoxreaktionen und prägt daher nur eine flache Linie aus. Der Vollständigkeit halber wurde ein erweiterter Bereich durchfahren, in dem eine reversible Reaktion des ITO bei niedrigen Spannungen ersichtlich wird (**unten**).

## 6.5 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie

**Rasterelektronenmikroskopie:** Um die Materialverteilung und die Strukturgrößen in selbst hergestellten sowie in kommerziellen Elektroden abschätzen zu können, wurden ausgewählte Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurden zumeist Elektrodenproben vor dem Zusammenbau auf Probenträger aufgebracht und anschließend in das Rasterelektronenmikroskop eingebracht. In einigen Fällen wurden auch Proben nach der Zyklisierung analysiert.

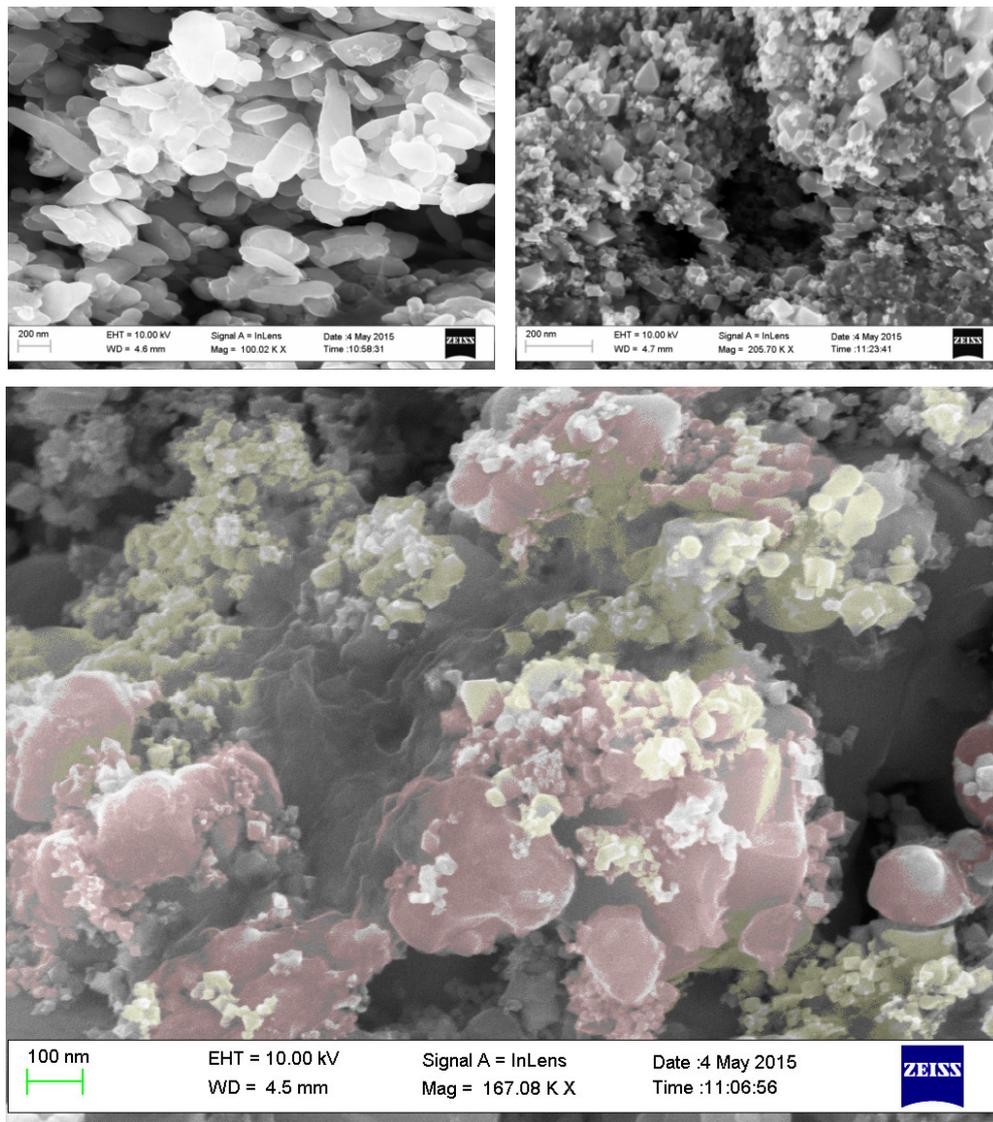


Abbildung 6.8 REM-Aufnahmen von Elektrodenmaterial. **Links oben:**  $\text{LiFePO}_4$ -Nanopartikel in PVDF-Binder. **Rechts oben:** ITO in PVDF-Binder. Die Kristalle haben Größen um etwa 50 nm. **Unten:** Mischung aus 65%  $\text{LiFePO}_4$  (rot markiert) und 26% ITO (gelb markiert). Das Bild wurde eingefärbt, um die Strukturen hervorzuheben.

Die Abbildung 6.8 zeigt oben Elektroden, die ausschließlich aus den Ausgangsstoffen LFP bzw. nanokristallinem ITO und PVDF-Binder gefertigt sind. Nicht sichtbar ist die geringe Beimengung von 3% Kohlenstoff in der LFP-Probe, das lediglich eine dünne Schicht auf den LFP-Partikels bildet. Unten ist die LFP+ITO Mischung gezeigt, in der die größeren LFP-Partikel von ITO-Kristallen umgeben sind.

Diese Umhüllung der schlecht stromleitenden LFP-Partikel mit leitfähigen ITO-Partikeln ermöglicht erst einen Batteriebetrieb der Elektrode (siehe auch Tabelle 6.2). Die Abbildung 6.8 zeigt dabei exemplarisch eine ausreichend homogene Verteilung von nanoskopischen ITO-Partikeln auf den größeren LFP-Partikeln.

Weiterhin wurde in einigen Versuchen Eisenphosphat in der Kathode eingesetzt. SEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 6.9 links) zeigen Partikelstrukturen von 200-700 nm, die somit etwas größer als die eingesetzten LFP-Partikel sind. Die in einigen Aufbauten eingesetzten kommerziellen Graphitelektroden weisen deutlich größere Strukturgrößen von etwa 10  $\mu\text{m}$  auf (Abbildung 6.9 rechts). In der Abbildung sind auch die Schichten innerhalb der einzelnen Graphitpartikel im Ansatz zu erkennen. Die Lithiumionen werden bei der Ladung der Zelle zwischen diese Schichten eingelagert.

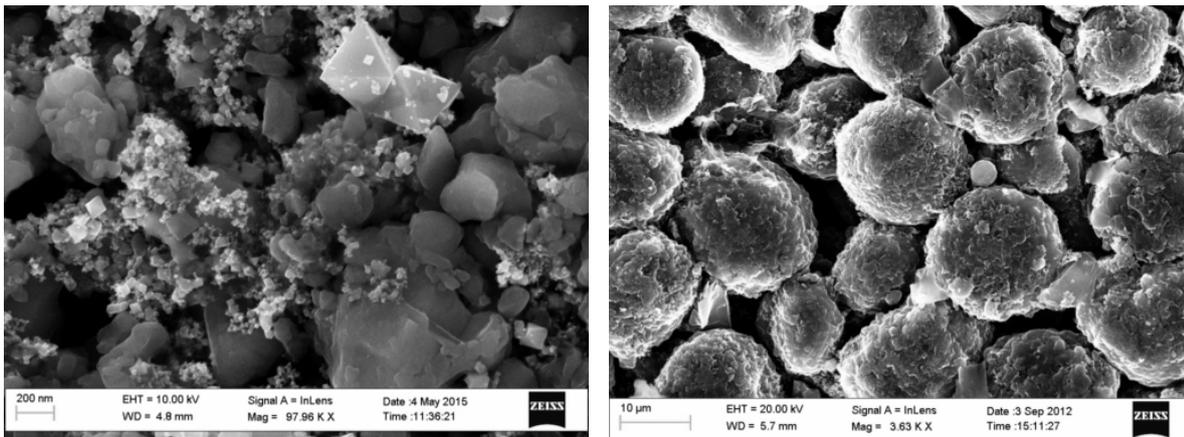


Abbildung 6.9 REM-Aufnahmen von zwei Elektrodenmaterialien. **Links:**  $\text{FePO}_4$  und ITO-Nanopartikel in PVDF-Binder. Partikelstrukturen verschiedener Größen von 200-700 nm sind erkennbar. **Rechts:** Kohlenstoffanode (ECC) mit deutlich größeren Strukturen.

Der Einfluss der Nutzung der Elektroden in den Testzellen ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Das linke Bild zeigt eine Elektrode, die nur aus ITO und Binder besteht, vor dem Zusammenbau der Zelle, das rechte Bild zeigt eine identische Elektrode nach der Zyklierung. Man sieht deutlich, dass die vorher ausgeprägten Kristallstrukturen nach der Zyklierung verschwunden sind. Die charakteristischen ITO-Kristalle sind nicht mehr zu erkennen und das Bild wird stattdessen von sphärischen Objekten dominiert. Die Größenverteilung der erkennbaren Strukturen ist allerdings in beiden Bildern ähnlich. Die unterschiedlichen Strukturen entstehen vermutlich als Folge der Ablagerungen von Lithiumsalzen aus dem Elektrolyten nach dem Verdunsten des Lösungsmittels. Eine Reinigung der Elektrode mit DMC in der Glove Box verbesserte das Erscheinungsbild nicht.

Die SEM-Aufnahmen der im Labor gefertigten Elektroden unterscheiden sich deutlich von denen der kommerziellen Zellen (siehe Abbildung 6.11). Ursache hierfür ist vorrangig der fehlende Kalandrierschritt in der Elektrodenherstellung. Kommerzielle Elektroden werden während der Fertigung mit hohem Druck gewalzt, um homogene Oberflächen zu erzeugen und die Dichte der Elektrode zu erhöhen. Dieser Schritt war in unseren Laboren nicht möglich, weshalb unsere Oberflächen wesentlich rauer sind. Es wird außerdem eine leicht geringere Leistungsfähigkeit der im Labor hergestellten Elektroden erwartet, da die geringere Dichte auch die elektrische Leitfähigkeit verschlechtert.

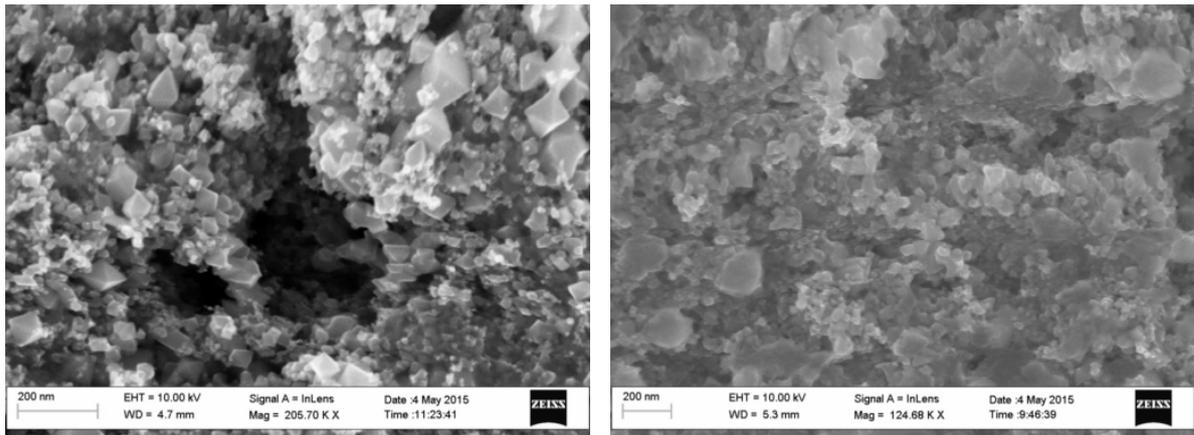


Abbildung 6.10 **Links:** ITO in PVDF-Binder vor Zusammenbau der Fensterzelle. **Rechts:** Post-mortem-Bild des gleichen Materials nach dem Zerlegen der Fensterzellen.

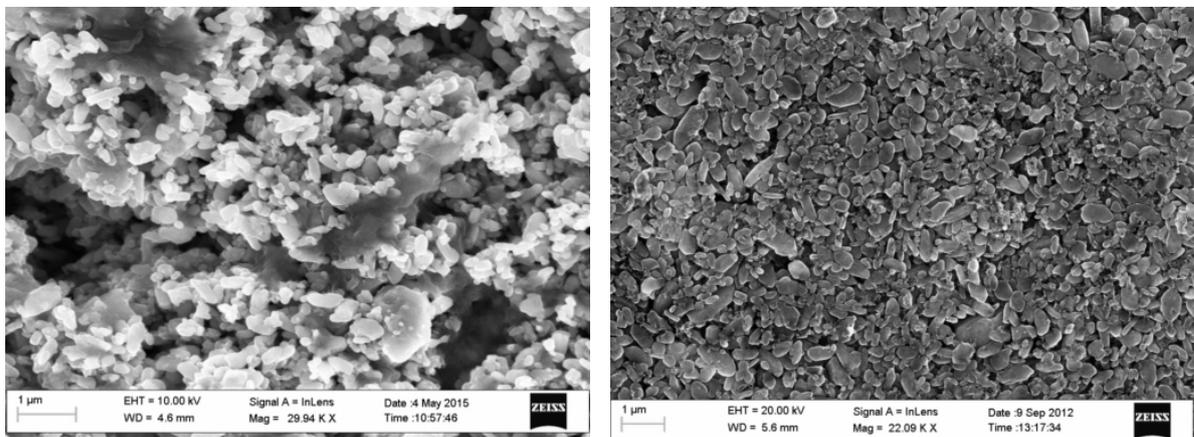


Abbildung 6.11 **Links:**  $\text{LiFePO}_4$  in PVDF-Binder. **Rechts:** Kommerzielle LFP-Elektrode (ECC Repeating). Bei kommerziellen Elektroden erfolgt nach der Beschichtung noch ein Kalandrierschritt, bei dem die Elektrode mit einem hohen Druck gewalzt wird, um eine gleichmäßige Elektrodenstruktur, eine glatte Oberfläche und eine höhere Dichte zu erreichen.

**Röntgendiffraktometrie:** Um die Materialzusammensetzung in den selbst hergestellten sowie den kommerziellen Elektroden abschätzen zu können, wurden ausgewählte Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Außerdem sollten Hinweise gesammelt werden, ob die XRD-Messung für geladene und ungeladene Elektroden verschiedene Ergebnisse liefert. Hierfür wurden Elektrodenproben vor dem Zusammenbau auf Probenträger aufgebracht und anschließend im Röntgendiffraktometer untersucht. In einigen Fällen wurden auch Proben nach der Zyklisierung untersucht, wobei eine Fensterzelle im aufgeladenen und eine im entladenen Zustand zerlegt wurde.

Ein Hindernis bei der XRD-Untersuchung war, dass ITO und  $\text{LiFePO}_4$  bei sehr ähnlichen Winkeln streuen (siehe Tabelle 6.4 und Abbildung 6.12 oben). Ausnahmen bilden ein ITO-Peak bei  $22^\circ$  und ein  $\text{LiFePO}_4$ -Peak bei  $27^\circ$ . Ebenso kann eine Zerstörung der Elektroden bei der Zerlegung der Zellen nicht ausgeschlossen werden, da sie dabei Umgebungsluft ausgesetzt werden. Dies betrifft insbesondere das eingelagerte Lithium. Die Farbveränderung der Elektrodenfolien war allerdings auch unter Umgebungsluft erhalten, so dass der chemische Zustand des ITO vermutlich unverändert blieb.

XRD-Messungen an einer geladenen und einer ungeladenen Zelle zeigen ein nahezu identisches Ergebnis (siehe Abbildung 6.12 unten). Unterschiede sind lediglich in der Intensität der Aluminium-Peaks zu sehen, was auf den Schichtdickenunterschied der Elektroden hindeutet. Ein qualitativer Unterschied zwischen den Materialien im ge- und entladenen Zustand konnte mittels Post-mortem-XRD hier nicht gezeigt werden. Es konnte daher auch keine Entstehung von Nebenprodukten nachgewiesen werden.

$\theta$ [°]	Ursache	Literaturquellen
22	ITO	[100, 101]
27	$\text{LiFePO}_4$ / (ITO)	[100, 102]
31	$\text{LiFePO}_4$ / ITO	[100, 101, 102]
35	ITO	[100, 101]
36	$\text{LiFePO}_4$	[102]
39	Aluminium	[103]
45	Aluminium / ITO	[100, 101, 103]
52	$\text{LiFePO}_4$ / ITO	[100, 101, 102]
62	$\text{LiFePO}_4$ / ITO	[100, 101, 102]
66, 79, 82	Aluminium	[103]

Tabelle 6.4 Interpretation der XRD-Peaks in Abbildung 6.12 und Zuordnung der Literaturquellen.

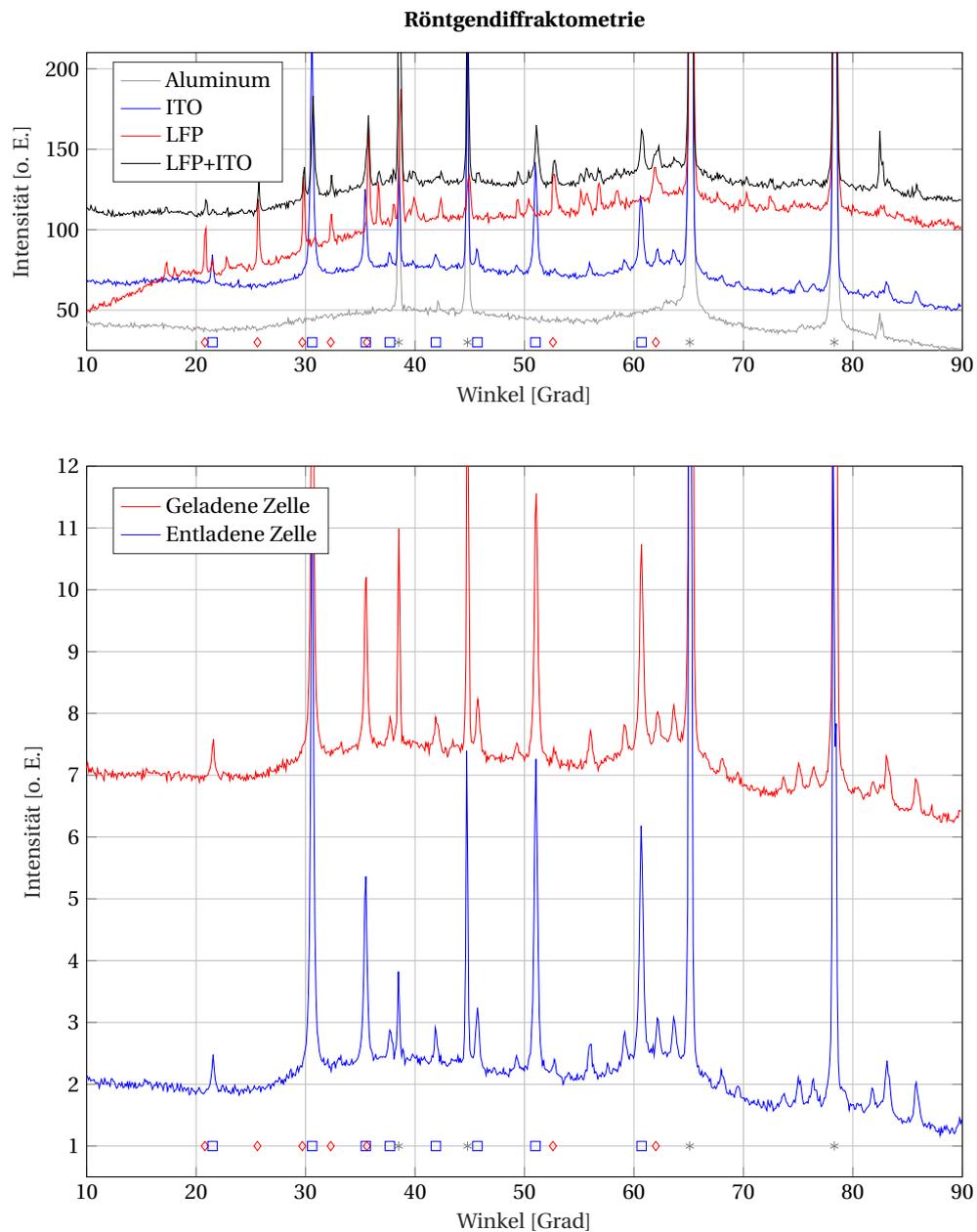


Abbildung 6.12 **Oben:** XRD-Spektren verschiedener Einzelproben. Gemessen wurden die als Substrat dienende Aluminiumfolie (grau), ITO (blau) und LFP (rot) sowie eine Mischung aus 65%  $\text{LiFePO}_4$  und 25% ITO (schwarz). Mit Ausnahme des Substrats enthalten alle Proben auch den Polymer-Binder PVDF **Unten:** XRD-Spektren einer geladenen (rot) und einer entladenen (blau) Elektrode nach der Zerlegung der Fensterzelle. Mit Symbolen sind die Peaks aus der Literatur markiert ( $\square$ : ITO,  $\diamond$ : LFP,  $*$ : Aluminium).

## 6.6 Zusammenfassung und Bewertung der Effekursachen

Die Raman-Spektroskopie wurde in situ genutzt, um Hinweise auf die chemischen Prozesse in der Zelle zu erhalten. Die Messungen konnten zeigen, dass nicht nur das  $\text{LiFePO}_4$ -Signal mit den Lade- und Entladevorgängen zyklisch veränderlich ist, sondern auch charakteristische Linien für Indiumzinnoxid auftreten. Dies kann als reversible Veränderung des ITO interpretiert werden, die ursächlich für die Verfärbung der Elektrode ist.

Ein großer Anteil der Messaufbauten nutzt eine unkonventionelle Elektrodenanordnung, in der das Aktivmaterial durch den Stromableiter vom Separator getrennt ist. Es wurden daher mittels einer COMSOL-Simulation Hinweise gesammelt, ob das beobachtbare Verhalten an der Elektrodenoberfläche grundsätzlich dem Verhalten in der Tiefe der Elektrode entspricht. Diese Untersuchungen sind in Anhang B.1 dargestellt und zeigen eine Fortsetzung des Verhaltens in der Tiefe.

Die Rasterelektronenmikroskopie und die Röntgendiffraktometrie wurden genutzt, um die strukturelle Zusammensetzung der Proben zu überprüfen. Die Untersuchungen brachten plausible Ergebnisse, allerdings keine Beiträge zur Erklärung des Effekts.

Die spektrale Abhängigkeit der untersuchten Materialien vom Ladezustand war für Mischungen mit LFP nicht ausgeprägt. Ein Farbumschlag war dabei nicht gegeben. Für Zellen mit ITO-Sputterbeschichtung war eine schwache Verschiebung des Schwerpunkts des Spektrums erfassbar. Diese Untersuchungen dienten der Unterstützung einer messtechnischen Referenzierung. Ihre Ergebnisse sind nicht geeignet, Ursachen zu erklären.

Folgende Vorgänge wurden als Ursachenhypothesen für den optischen Effekt diskutiert:

1. **Eine chemische Umwandlung zwischen  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$**  bzw. eine physikalische Einlagerung von Li-Ionen in  $\text{LiFePO}_4$  auf der Kristallebene.
2. **Eine chemische Umwandlung von ITO** in einen anderen Stoff unter Einwirkung des Lithiums.
3. **Das Zusammenwirken von LFP und ITO** ist für die Beobachtungen ursächlich. Insbesondere sollen die flächenintegrale Ladungsabhängigkeit und die Bewegung der Einlagerungsfronten erklärt werden.
4. **Eine physikalische Veränderung der optischen Eigenschaften von ITO** in Abhängigkeit der angelegten Spannung als Alternative zur Hypothese 2. Dies kann durch eine Veränderung der Bandstruktur verursacht werden.
5. **Eine Veränderung des Elektrolytzustandes oder passiver Zellenkomponenten** wie dem Binder oder dem Stromableiter als Folge der angelegten Spannungen oder chemischer Reaktionen.

Die Zusatzuntersuchungen dieses Kapitels können in den folgenden Bewertungen der Hypothesen zusammengefasst werden:

1. **Wahrscheinlich als schwacher Teileffekt:** Chemische Lithinierung in Vorversuchen führte zu Farbveränderungen. Messungen an LFP+C zeigten einen schwachen optischen Effekt.
2. **Wesentlicher Teileffekt, als Ursache bedingt bestätigt:** Zellen mit Elektroden aus reinem ITO zeigen einen sehr starken Umschlag von transparentem zu schwarzem Material. Dieser Effekt ist spannungsabhängig. Raman-Messungen sowie der Vergleich mit Messungen und Schlussfolgerungen aus der Literatur [50] legen nahe, dass die variable Ausprägung der ITO-Linien mit einem reversiblen Aufbrechen der optisch transparenten ITO-Struktur zu erklären ist. Andererseits konnten in der XRD-Analyse keine neu entstandenen Verbindungen nachgewiesen werden.

3. **Bestätigung des Zusammenwirkens:** Der starke optische Effekt des ITO ist bei der Verwendung einer LFP+ITO-Mischung eindeutig ladungsabhängig. Die klare Ausbildung der Einlagerungsfronten spricht für eine lokale Ausprägung des Effekts, der der Ionenbeladung folgt. Dies deutet auf ein Zusammenwirken des spannungsfolgenden Markermaterials ITO mit dem ladungsspeichernden LFP hin.
4. **Weder bestätigt noch abgelehnt:** Einerseits zeigt sich eine starke Änderung der Transparenz beim Überschreiten einer Spannungsschwelle, was für eine Umwandlung des ITO in Stoffe mit metallischen Eigenschaften spricht. Für die physikalische Ursache sprechen das Ergebnis der XRD-Analyse, die keine Ausbildung neuer Verbindungen nachweisen konnte sowie die sehr gute Reversibilität.
5. **Nicht zutreffend:** Vergleichsmessungen an Blindmaterialien (blankes Aluminium, reines Bindermaterial auf Aluminium) haben keine messbaren Veränderungen während der Zyklisierung gezeigt (MR27Z1P01, siehe Anhang B.3).

Aufgrund der dargestellten Bewertungen wird angenommen, dass der beobachtete Effekt als Überlagerung der Effekte des  $\text{LiFePO}_4$  und des ITO zu verstehen ist. Letzterer bringt einen starken Beitrag zur optischen Veränderung der Reflektivität, so dass ITO als Markermaterial zu verstehen ist.



## Kapitel 7

# Systemintegration von optischen Fasersonden

Ein Teilziel dieser Arbeit war es, die Verwendbarkeit des optischen Messverfahrens auch für kommerzielle Batteriezellen zu prüfen. Dazu wurden Experimente durchgeführt, die zunächst die prinzipielle Umsetzbarkeit zeigen sollten. Getestet wurde die Integration einer Messsonde in das Aktivmaterial einer Batterieelektrode. Hierfür kam ein Lichtwellenleiter zum Einsatz, der im Messbereich so modifiziert ist, dass es zu einer Wechselwirkung mit dem umgebenden Elektrodenmaterial kommt. Hierdurch ändert sich abhängig vom Elektrodenzustand die Transmission des Lichts, das durch die Faser geleitet wird. Für die Erfassung der Transmissionsverluste wurde in der Arbeitsgruppe eine Sensorelektronik entwickelt, die ebenso in diesem Kapitel vorgestellt wird.

### 7.1 Fasereinbringung in die Zelle

Die Überführung der vorgestellten Messmethode in kommerzielle Zellen erfordert umfangreiche Anpassungen. Da der Einsatz von Kameramodulen in den typischen Zellenkonstruktionen nicht sinnvoll ist, wurde die Einbringung von Lichtwellenleitern in die Kathode als Methode für die Reflektivitätserfassung ausgewählt. Beispiele für die Einbringung in Pouch- und Rundzellen sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

Die dabei auftretenden Verluste können durch zwei der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Effekte erklärt werden. In Glasfasern, deren Reflektionsschicht (Cladding) verringert ist, kann das in der Faser transmittierte Licht auch in das umgebende Material eindringen (Abbildung 7.1 links). Wird es hier absorbiert, sinkt die Transmissionsleistung der Faser. Dabei ist das Absorptionsverhalten variabel und kann unter anderem vom Ladezustand der Zelle abhängen. Ist die Faser nicht gebogen, kommt es zu Biegeverlusten, die abhängig vom Brechungsindex des umgebenden Mediums sind. Auch der Brechungsindex kann vom Ladezustand der Zelle abhängig sein.

Die Verluste bei der Durchleitung durch die Faser können ausgewertet werden, indem ein Sensorsystem Licht in die Faser einkoppelt und die Intensität des transmittierten Lichts erfasst. Die Sensorelektronik kann dabei entweder innerhalb oder außerhalb der Batteriezelle positioniert sein. Bei einer Position außerhalb der Batteriezelle kann eine drahtgebundene Kommunikation zur Anwendung kommen. Dabei müssen allerdings Durchführungen für die optischen Fasern aus der Zelle umgesetzt werden.

Alternativ kann die Elektronik in die Batteriezelle implantiert werden, so dass keine Herausführungen der optischen Daten nötig sind. Die Sensorelektronik kann dann drahtlose Kommunikation nutzen,

um die erfassten Daten an das Batteriesteuergerät zu übertragen. In diesem Fall ist eine geeignete Kapselung der Sensorelektronik gegen den Elektrolyten notwendig.

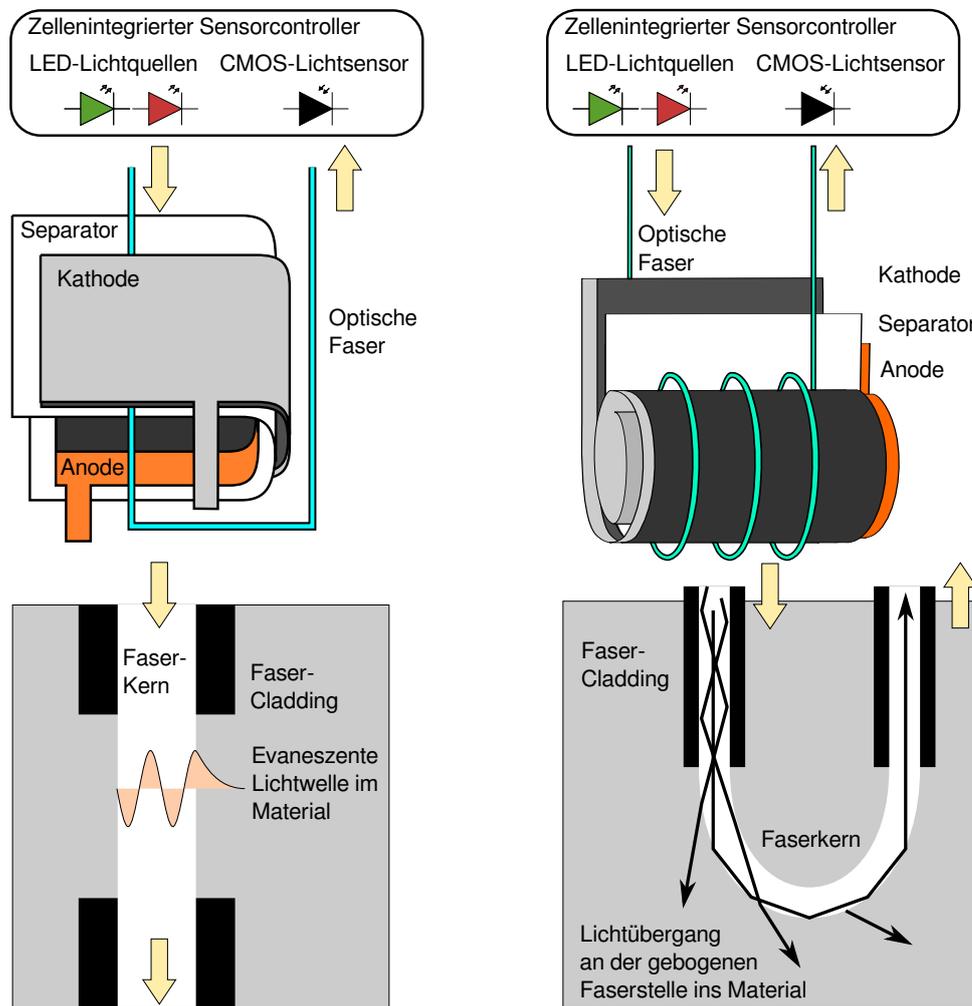


Abbildung 7.1 Schematische Darstellung der Lichtwellenleitereinbringung in Elektroden und entsprechende Verlustmechanismen. **Links:** Einbringung von Glasfasern für optische Messungen in eine Pouchzelle. **Rechts:** Einbringung von Glasfasern für optische Messungen in eine Rundzelle. **Jeweils unten:** Verlustmechanismen, die in dem jeweiligen Aufbau überwiegen (siehe Kapitel 2).

### 7.1.1 Mechanische Einbringung in Pouchzellen

In der Arbeitsgruppe von Prof. Patricia Nieva in Waterloo (Kanada) wurde ein Verfahren zur Einbringung von Glasfasern in die Graphitanode von Lithium-Ionen-Batterien entwickelt [36, 104]. Im Rahmen eines Forschungsaufenthalts in dieser Arbeitsgruppe wurde das Verfahren für den Einsatz in der Kathode angepasst und ein Aufbau mit zwei Fasern in Anode und Kathode neu entwickelt. Für die Kathode wurde die Verwendbarkeit des entwickelten Batteriemarkermaterials für die optische Zustandserfassung in kommerziellen Batteriezellen untersucht.

Von Multimode-Glasfasern mit 105  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser und 25  $\mu\text{m}$  Cladding wurde zunächst die Kunststoff-Schutzschicht (Jacket) entfernt (Stripping) und die freigelegte Stelle mit einer gepufferten

Flusssäurelösung behandelt (Tapering). Hierdurch wurde ein Großteil des Claddings entfernt, wodurch ein erfassbarer Transmissionsverlust in Abhängigkeit des umgebenden Mediums hervorgerufen wird.

Die Fasern wurden anschließend auf Elektroden- oder Stromableiterfolien gelegt und mit dem zu untersuchenden Batteriematerial-Slurry flächig bestrichen (siehe Abbildung 7.2). Das Elektrodenmaterial dient so der Fixierung der Faser in der Elektrode nach erfolgter Trocknung. Für einige Aufbauten wurden mehrere Fasern in die Elektrode eingebracht (siehe Abbildung 7.3).

Im Anschluss wurde die Elektrodenfolie in eine Pouchzelle eingebaut. Hierzu wurden Kathode und Anode mit dem trennenden Separator (PE/PP) in eine Folie eingebracht. Eine Heißpresse wird verwendet, um die Pouchzelle auf drei Seiten zu versiegeln. In einer Inertgasbox wird anschließend Elektrolytlösung eingefüllt und die Zelle abschließend an der vierten Seite versiegelt (siehe Abbildung 7.4 und 7.5).

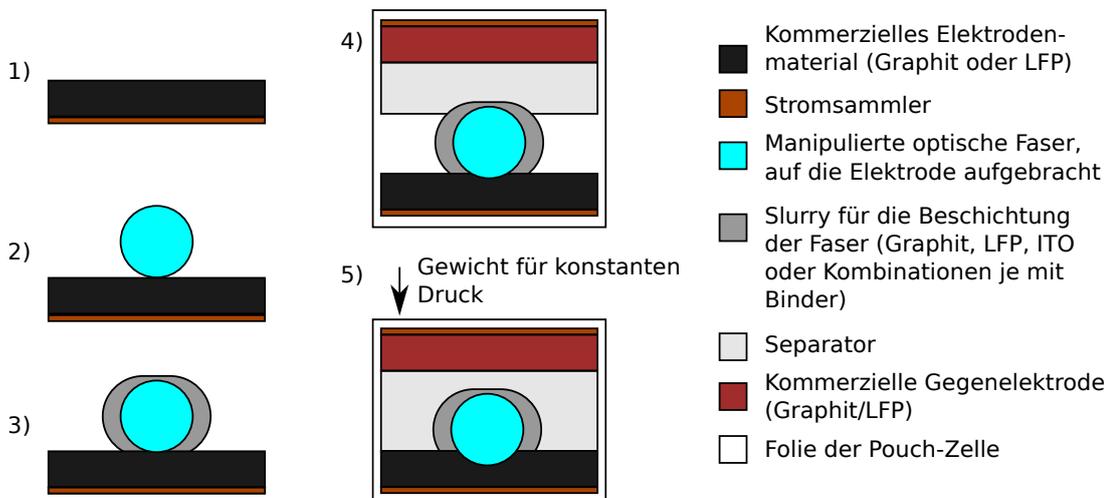


Abbildung 7.2 Arbeitsschritte für die Herstellung von Elektrodenfolien mit integrierten Lichtleitfasern.

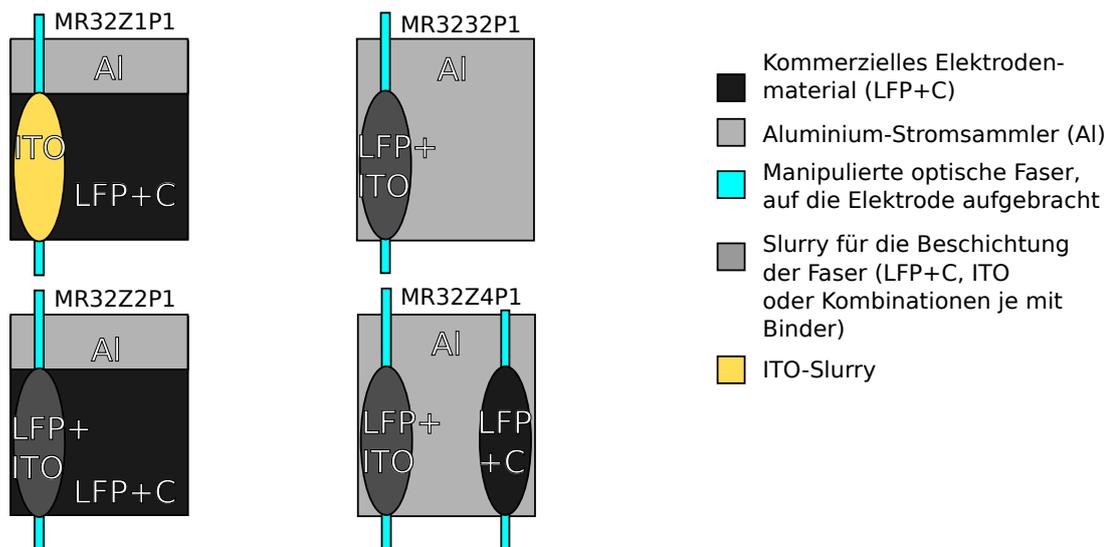


Abbildung 7.3 Erstellte Pouchzellen mit optischen Fasern. Die Zusammensetzung und Bezeichnung der Proben ist in Abschnitt 7.1.3 erläutert.

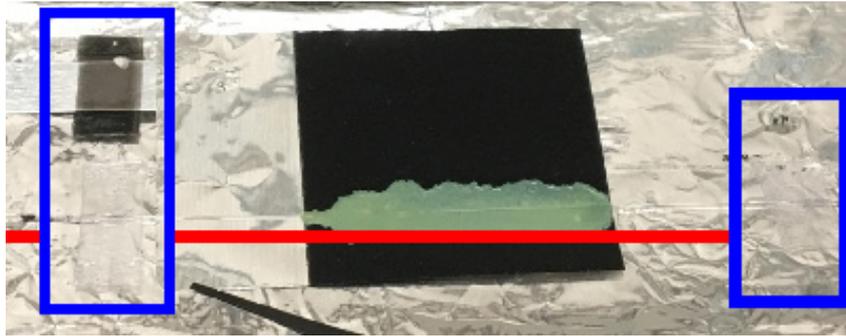


Abbildung 7.4 Kommerzielles LFP+C-Material (schwarz) mit Faser und ITO-Beschichtung (grün). Markiert ist außerdem die Kunststoff-Versiegelung für die Faserdurchführung (blaue Kästen). Die Faser verläuft über dem roten Balken.

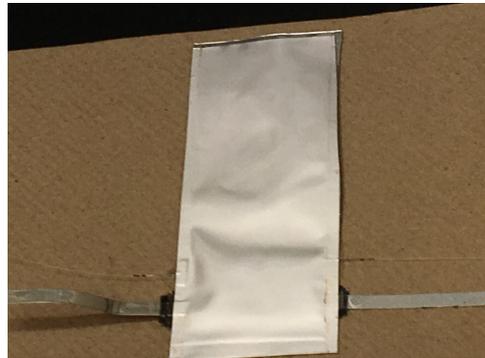


Abbildung 7.5 Versiegelte Pouch-Zelle mit elektrischen Kontakten und durchlaufender Lichtleitfaser.

### 7.1.2 Ansteuerung und optische Datennahme

**Elektrische Ansteuerung:** Die Zelle wird über zwei elektrische Kontakte für die Anode und die Kathode ge- und entladen. Hierfür wurde ein 8-kanaliger Zyklierer des Herstellers MTI Corp. eingesetzt. Geladen wurde stets nach dem cCcV-Verfahren. Für die Entladung floss zunächst ein hoher Entladestrom bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung, anschließend – nach einer kurzen Ruhephase – ein geringerer Entladestrom bis zum zweiten Erreichen der Entladeschlussspannung.

**Optische Erfassung:** Die durchlaufenden Glasfasern wurden beidseitig mit SMA-905-Anschlüssen (F-SMA) konfektioniert. Die optische Auswertung verwendet entweder eine Halogenlampe bzw. eine LED-Beleuchtung sowie ein Spektrometer bzw. ein spezialisiertes Messinstrument (Optical Signal Interrogator/OSI; [104]) der Arbeitsgruppe Nieva für die Datenerfassung. Grundsätzlich wurde für die meisten Aufbauten eine Kombination aus LED-Lichtquelle und einem Photosensor als Lichtsenke eingesetzt. Eine Ausnahme bildete der Versuch MR32Z3P01, bei der eine LED-Quelle und ein Spektrometer als Lichtsenke eingesetzt wurden, da die Detektionsfähigkeit des Photosensors nicht ausreichte. Die Verwendung einer Halogenlampe als breitbandige Lichtquelle erwies sich wegen des starken Einflusses der Temperatur als problematisch.

Im Falle der Verwendung zweier Fasern in einer Zelle werden die Fasern einzeln beleuchtet und ausgewertet.

### 7.1.3 Erstellte Proben

Verschiedene Aufbauten sollen zeigen, wie das modifizierte Elektrodenmaterial in Batteriezellen eingebracht werden kann. Als Substrate kamen hierfür jeweils kommerzielle LFP+C-Elektroden (MR32Z1P01-MR32Z2P01) bzw. Aluminiumfolien zum Einsatz (MR32Z3P01-MR32Z4P01). Durchgeführt wurden vier Messreihen mit den folgenden Aufbauten und Zielstellungen:

**ITO auf einer LFP+C-Elektrode (MR32Z1P01):** Dieser Aufbau sollte die Beschichtung einer Faser mit reinem ITO-Slurry testen. Dies oder eine Beschichtung mittels Sputterbeschichtung wäre industriell gut umsetzbar.

**LFP+ITO auf einer LFP+C-Elektrode (MR32Z2P01):** Als Variante des Aufbaus MR32Z1P01 wird hier die LFP+ITO-Mischung eingesetzt, die in den Experimenten mit Fensterzellen eine bessere Korrelation zum Ladezustand zeigt.

**LFP+ITO auf einer LFP+ITO-Elektrode (MR32Z3P01):** In diesem Aufbau sind Bulk-Material und Sensormaterial identisch, weshalb mit einem verbesserten Ansprechen der Sensormethode gerechnet wird.

**LFP+ITO und LFP+C mit jeweils einer Faser durch LFP+ITO und LFP+C (MR32Z4P01):** Dieser Aufbau mit zwei Fasern sollte den Einfluss von Quereinflüssen prüfen, indem eine Faser durch optisch aktives Material läuft, das andere hingegen durch optisch nicht aktives Material.

## 7.2 Ergebnisse der Fasermessungen

### 7.2.1 ITO-beschichtete Fasern auf LFP+C-Elektrode

Ein Ansatz für eine kostengünstige Anwendung der in dieser Arbeit dargestellten Messmethode ist es, ITO nur in geringen Mengen im Bereich des Lichtwellenleiters einzusetzen. Hierbei können die Fasern vor der Einbringung in die Zelle mit einem Slurry beschichtet werden. Alternativ kann ein Verfahren wie zum Beispiel die Sputterbeschichtung eingesetzt werden, um beschichtete Fasern zu erzeugen. Die Sputterbeschichtung wird auch bei der konventionellen Herstellung von Lichtwellenleitern eingesetzt und könnte so vermutlich relativ einfach für die Sensorherstellung adaptiert werden.

Um das Verhalten einer mit Slurry beschichteten Faser zu untersuchen, wurden die Fasern nach der Verringerung des Claddings auf eine kommerzielle LFP-Elektrode gelegt und mit einem Slurry aus reinem ITO in PVDF-Binder beschichtet. Die Slurry-Beschichtung wirkt auch als Haftvermittler zwischen Fasern und Elektrode. Nach dem vollständigen Zusammenbau der Pouchzelle wurde das System zyklert und dabei die Transmissionsleistung der optischen Faser gemessen. Hier ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund der wesentlich größeren Elektrodenfläche eine höhere Kapazität als bei den Fensterzellen zu beobachten ist. Außerdem sei noch einmal auf die besondere Zyklierform hingewiesen, bei der die Entladung jeweils konstant zunächst bei einem hohen, anschließend bei einem niedrigen Entladestrom erfolgt.

Die Messergebnisse dieses Aufbaus sind in Abbildung 7.6 dargestellt. In der Änderung der Reflektivität ist deutlich eine Periodizität zu erkennen, die in der Phase mit dem Lade-Entlade-Verlauf der Zelle zusammenpasst. Konkret ist zu Beginn der Entladung ein deutlicher Abfall der Transmission erkennbar, die sich schnell wieder erholt und sich anschließend auf einem Plateau stabilisiert. Mit dem Ende des Entladevorgangs kommt es zu einem erneuten Abfall. Während des Ladevorgangs ist kein stabiler Verlauf erkennbar. Der beobachtete Signalhub ist sehr gering (ca. 1% der Signalaussteuerung).

Zusammenfassend ist hier keine gute Korrelation zwischen Ladung und optischem Signal zu erkennen. Zwar treten Regelmäßigkeiten wie eine kurzzeitige starke Absenkung bei Erreichen der ersten Entladeschlussspannung auf, diese sind aber nicht hilfreich für die Ladezustandsbestimmung. Die Verwendung einer Faser mit ITO-Sputterbeschichtung kann jedoch andere Ergebnisse zeigen. Hierzu sind weitere Messungen erforderlich.

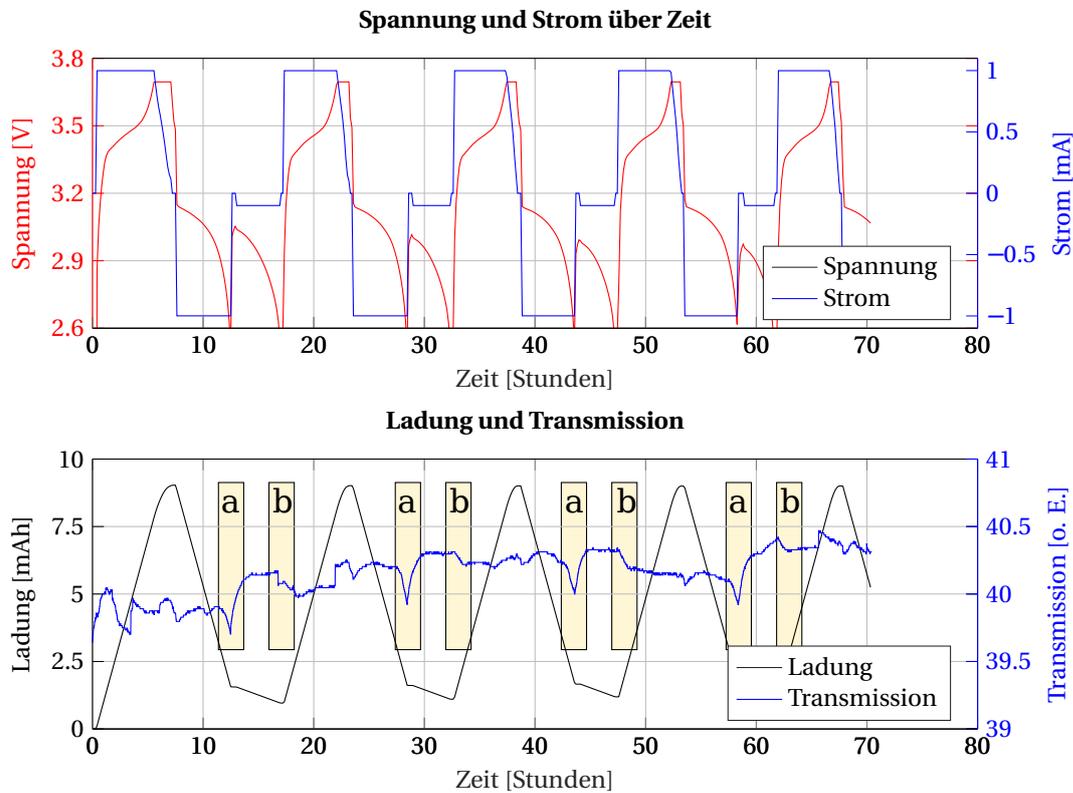


Abbildung 7.6 Messergebnisse bei Verwendung einer mit ITO-Slurry ummantelten Glasfaser auf einer kommerziellen LFP-Elektrode. Die Einbrüche der Transmission bei der ersten (a) und zweiten (b) Entladestufe sind gekennzeichnet. **Oben:** Strom- und Spannungsdaten. **Unten:** Ladung und optische Daten der mit LFP+ITO umgebenen Faser. Daten aus Versuch MR32Z28P1.

### 7.2.2 LFP+ITO-beschichtete Faser auf LFP+C-Elektrode

In einem zweiten Aufbau wurde anstelle des reinen ITO eine Mischung aus 65% LFP und 25% ITO eingesetzt. Der Unterschied zum Einsatz von reinem ITO ist der Einfluss der Mischung auf den Batterieprozess und die Speicherfähigkeit für Lithiumionen. Damit ist eine Stabilisierung der optischen Aktivität erreichbar.

Die Messergebnisse in Abbildung 7.7 belegen dies. Das erkennbare periodische Verhalten zeigt ein Abfallen des optischen Signals bei der Entladung sowie einen – langsameren – Anstieg bei der Ladung. Während der Ruhephasen bleibt das Signal überwiegend konstant. Verglichen mit den Messungen an Fensterzellen ist bei dieser Messung allerdings eine Umkehrung des Zusammenhangs zwischen optischem Verhalten und Ladezustand zu beobachten, da die Transmission im entladenen Zustand höher als im geladenen Zustand ist.

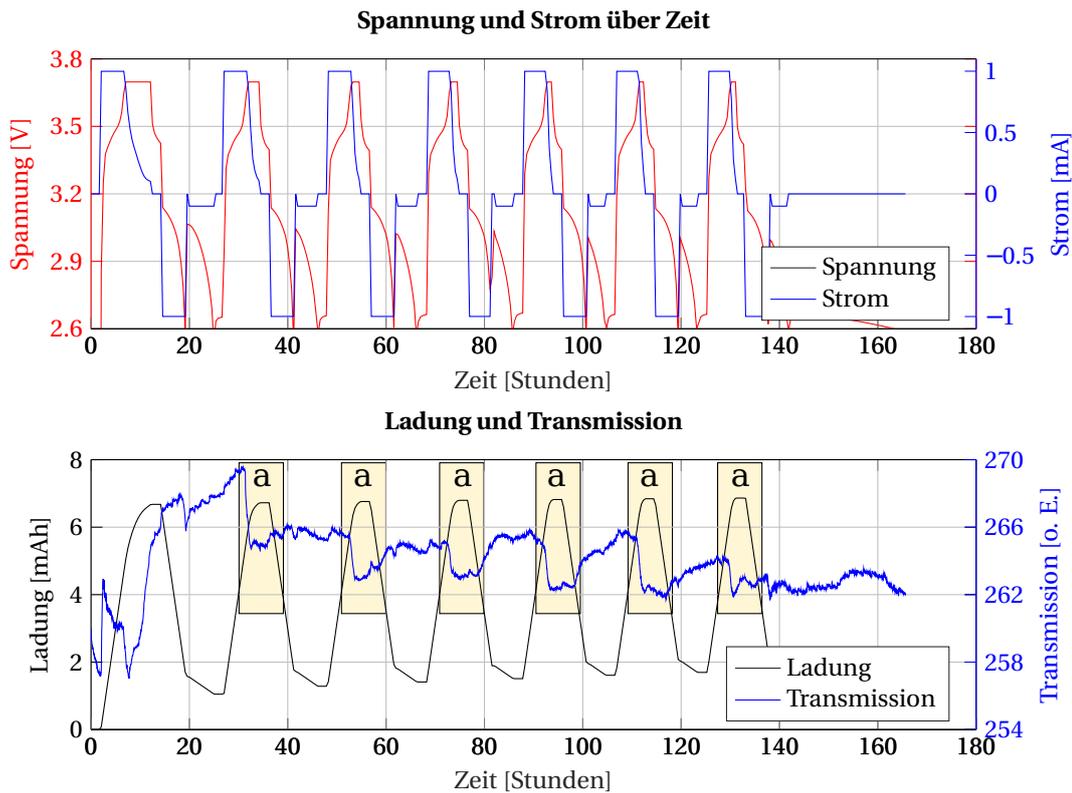


Abbildung 7.7 Messergebnisse bei Verwendung einer mit LFP+ITO-Slurry ummantelten Glasfaser auf einer kommerziellen LFP-Elektrode. Die grundsätzliche Gegenläufigkeit von Transmission und Ladezustand ist gekennzeichnet (a). **Oben:** Strom- und Spannungsdaten. **Unten:** Ladung und optische Daten der mit LFP+C umgebenen Faser. Daten aus Versuch MR32Z2P01.

### 7.2.3 Zwei Fasern mit LFP+ITO- und LFP+C-Beschichtung auf LFP+C-Elektrode

Fasermessungen sind sehr anfällig für Quereinflüsse und Störungen. Diese können durch Änderungen von Temperatur und Druck verursacht werden. Die Verwendung von zwei Fasern in einer Zelle kann eine Korrektur der Messwerte ermöglichen, wenn beide Fasern den gleichen Störungen ausgesetzt sind. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurde eine kommerzielle LFP-Elektrode mit zwei Fasern ausgestattet, von denen eine Faser im sensitiven Bereich von optisch wenig aktivem LFP+C, die andere von LFP-ITO umgeben ist.

Die Abbildung 7.8 zeigt die gewonnenen Messdaten. Wie vermutet, wurde nur ein sehr geringer Signalausgang bei der Faser mit LFP+C-Beschichtung erfasst, der auch keine Korrelation mit dem Ladezustand der Zelle zeigt. Die mit LFP+ITO beschichtete Faser hingegen zeigt einen etwas stärkeren, jedoch immer noch geringen Ausschlag; dieser läuft jedoch nicht vollständig in Phase mit den elektrischen Messdaten. Es wird daher vermutet, dass hier ein Quereinfluss wie die Umgebungstemperatur die Messung gestört hat.

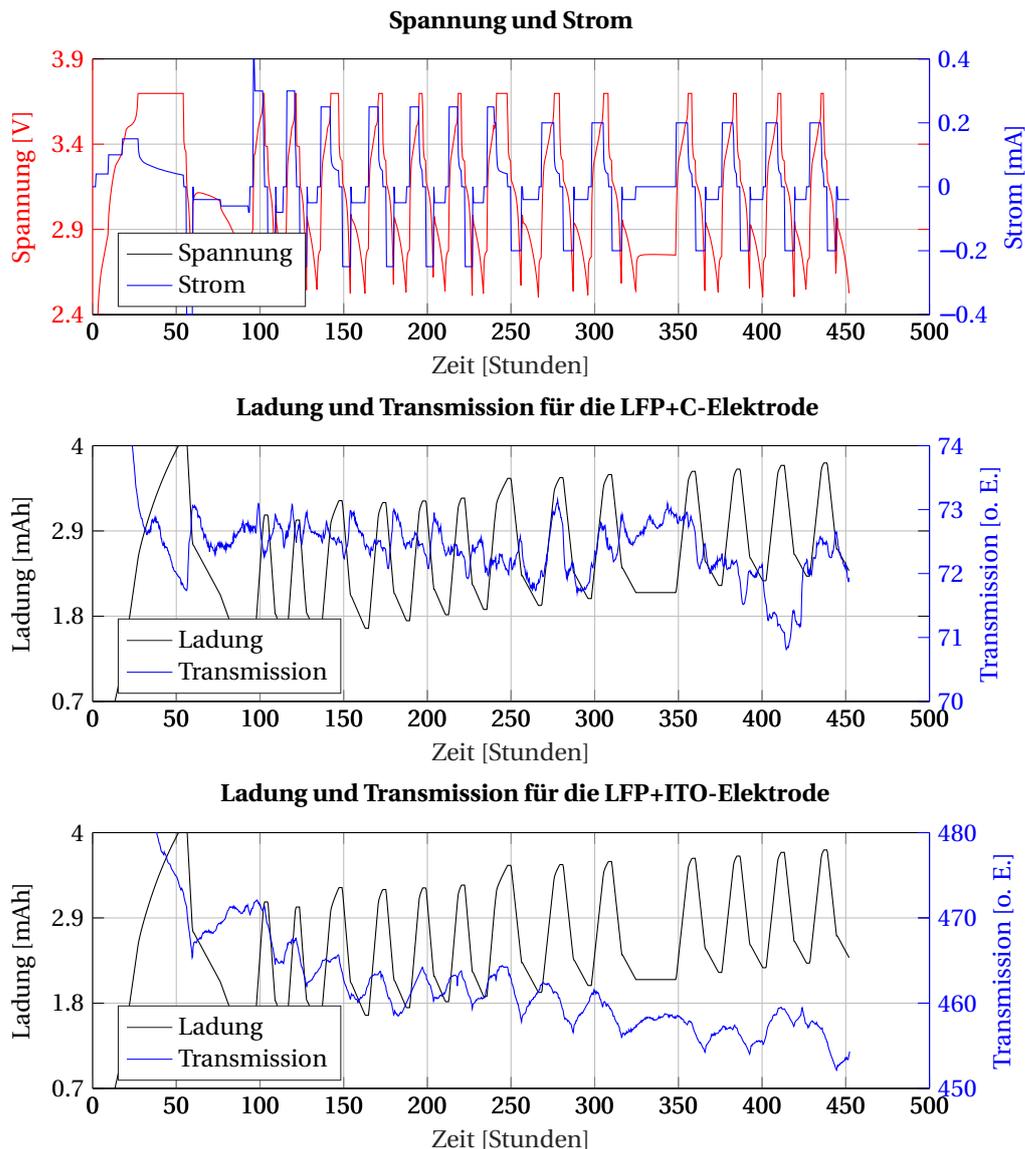


Abbildung 7.8 Messergebnisse bei Verwendung von zwei Glasfasern in modifiziertem Material. **Oben:** Strom- und Spannungsdaten. **Mitte:** Ladung und optische Daten der mit LFP+C umgebenen Faser. Es ist nur ein geringer Ausschlag im optischen Signal zu erkennen, der überdies kaum Korrelation mit der Ladung zeigt. **Unten:** Ladung und optische Daten der mit LFP+ITO umgebenen Faser. Es ist zwar ein stärkerer Ausschlag zu sehen, dieser läuft allerdings nicht in Phase mit den Ladungsdaten. Vermutlich ist hier ein Temperatureinfluss überlagert. Daten aus Versuch MR32Z4P01.

#### 7.2.4 LFP+ITO-beschichtete Faser auf LFP+ITO-Elektrode

Der Aufbau einer Elektrode, die vollständig aus LFP+ITO besteht, ist für die vergleichende Interpretation der Messergebnisse günstiger. Hier ist die Abweichung des chemischen Zustandes zwischen verschiedenen Elektrodenbereichen wesentlich geringer, als es bei Elektroden mit LFP+C und LFP+ITO-Bereichen der Fall ist. Entsprechend ist auch die beobachtete Aussteuerung der erfassten Transmissionswerte wesentlich höher, wie in Abbildung 7.9 anhand eines Messausschnittes dargestellt ist. Hier ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen optischem Signal und Ladezustand zu sehen. Ein hoher

Ladezustand korreliert hier mit einem stärkeren optischen Messsignal, wie es auch in Kapitel 4 gezeigt wurde.

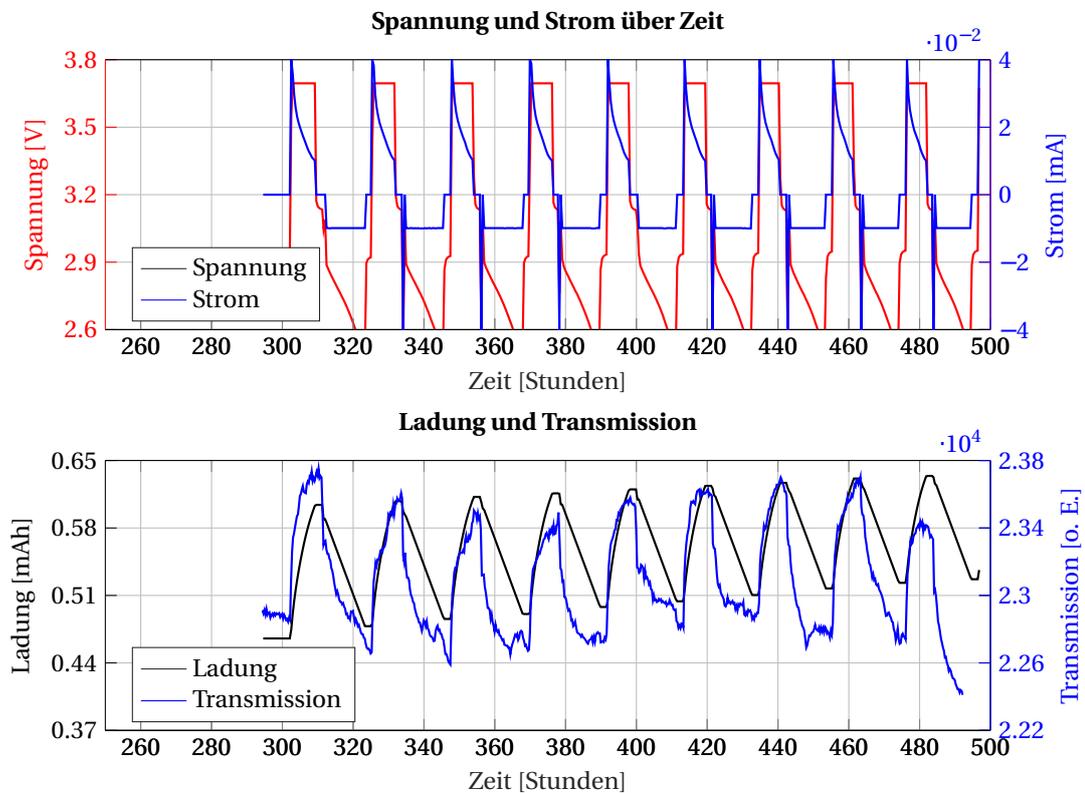


Abbildung 7.9 Ausgewählte Messergebnisse bei Verwendung einer Glasfaser, die in eine LFP+ITO-Elektrode eingebracht ist. **Oben:** Strom- und Spannungsdaten. **Unten:** Ladung und optische Daten der mit LFP+ITO umgebenen Faser. Daten aus Versuch MR32Z3P01.

In Abbildung 7.10 ist der komplette Datensatz aus dem Versuch MR32Z3P01 zu sehen. Zu Beginn ist ein deutlicher Abwärtstrend im optischen Signal beobachtbar. Dieser kann mit einem Einschwingen des Messaufbaus erklärt werden. In den ausgedehnten Ruhephasen ist kein signifikanter optischer Signalausschlag beobachtbar. Daher liegt es nahe, dass der Ladezustand ursächlich für die periodische Änderung der Transmission ist.

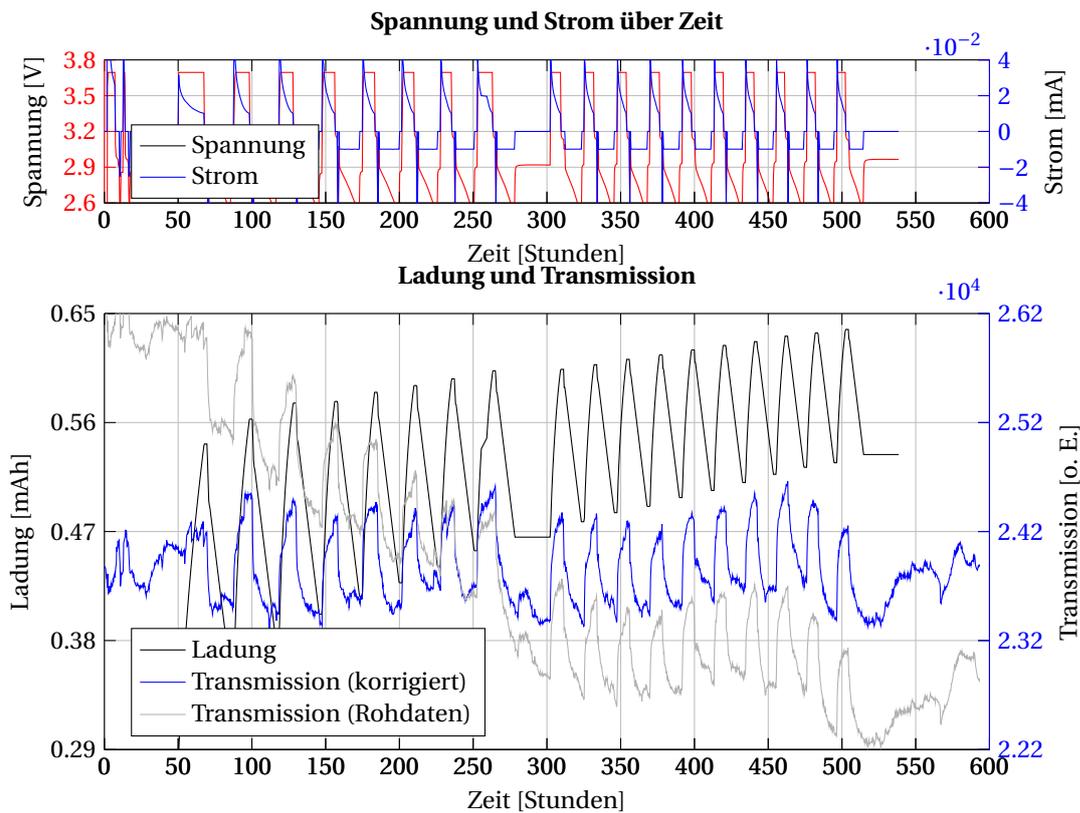


Abbildung 7.10 Vollständiger Datensatz der Messergebnisse bei Verwendung einer Glasfaser, die in eine LFP+ITO-Elektrode eingebracht ist. **Oben:** Strom- und Spannungsdaten. **Unten:** Ladung und optische Daten der mit LFP+ITO umgebenen Faser. Dabei ist in den Rohdaten eine deutliche Drift zu Beginn der Messungen zu erkennen. Daten aus Versuch MR32Z3P01.

### 7.3 Kompensation von Quereinflüssen

Eine zuverlässige Zellenzustandserkennung durch Fasermessungen wird durch Quereinflüsse erschwert. Diese Quereinflüsse verfälschen das Messsignal systematisch und müssen unterdrückt oder ausgeglichen werden. Als wichtigste Einflüsse sind zu nennen:

- **Temperatur:** Die Fasertemperatur hat einen großen Einfluss auf das Transmissionsverhalten von Lichtwellenleitern. Bei einer Nichtnutzung der untersuchten Zelle kann dabei die Umgebungstemperatur (z. B. Außentemperatur bzw. Kühlsystem) maßgeblich sein. Im Betrieb der Zellen ist die Temperaturentwicklung unter Last maßgeblich. In diesem Fall läuft der Quereinfluss zyklisch mit dem Lade-/Entladevorgang und ist daher besonders schwer zu korrigieren. Bei den erstellten Pouchzellen überwiegt wegen des niedrigen Energieumsatzes der Einfluss der Umgebungstemperatur.
- **Stress/Druck:** In der Faserumgebung können mechanische Spannungen durch Entwicklungen in der Zelle entstehen. Zu nennen sind hier die Ausdehnung der Elektroden bei der Einlagerung von Lithiumionen oder die Entwicklung von Gas im Zelleninnenraum. In diesem Fall kann der Quereinfluss zyklisch mit dem Lade-/Entladevorgang verlaufen, was den rechneri-

schen Ausgleich erschwert. Auch externe Kräfte wie die Ausdehnung benachbarter Zellen oder Luftdruckänderungen können auf eine Zelle wirken.

- **Faserschädigungen:** Lichtwellenleiter sind während der Messung dem schädigenden Einfluss des Elektrolyten ausgesetzt. Bei Kunststofffasern (typischerweise PMMA) kommt es durch das organische Lösemittel zu einem Quellen der Faser und damit einer Veränderung der optischen Eigenschaften. Glasfasern hingegen können durch Flusssäure (HF) geschädigt werden. Flusssäure kann aus dem Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  des Elektrolyten durch Reaktion mit Wasser entstehen, das in den Zellenkörper eindringt. Glasfasern sind außerdem anfällig für Beschädigungen durch externe Kräfte.
- **Weitere Komponenten:** Die einzelnen elektronischen Komponenten unterliegen ebenso Quereinflüssen. Dies betrifft insbesondere Lichtquellen und -sensoren. Hierzu gehören einerseits die Temperaturabhängigkeit, andererseits die Alterung über die Zeit. Gleiches gilt für passive Komponenten wie Stecker und Fixierungen, die für die Lichtkopplung eingesetzt werden.

Die Quereinflüsse können entweder durch Gegenmaßnahmen reduziert oder durch Kompensationsrechnungen ausgeglichen werden. Einige Konzepte konnten bereits für die Labormessungen umgesetzt werden, andere sollen Gegenstand zukünftiger Untersuchungen werden. Für die genannten Einflüsse können die folgenden Maßnahmen eingesetzt werden:

- **Kalibrierung:** Die Zuordnung von optischen Messdaten zu Ladezuständen kann als Anfangswertkalibrierung während der Formatierung direkt nach der Fertigung erfolgen. Die entsprechenden Kalibrierdaten werden im Zellsteuergerät der Einzelzellensensoren gespeichert. Die Kalibrierung kann durch Befundung im Rahmen von Wartungen oder über andere Messmethoden automatisiert wiederholt werden.
- **Referenzpfad:** Um die Alterung der aktiven Komponenten (Lichtquelle, Lichtsensor) abzuschätzen, kann ein zweiter Lichtlauf genutzt werden. Dieser könnte zum Beispiel direkt auf dem Sensormodul umgesetzt werden. Ein eingeschränkter Ausgleich von Temperatur und Druckeinflüssen kann über eine zweite Faser erfolgen, die durch die Zelle gelegt ist, allerdings nicht optisch mit dem umgebenden Material in Wechselwirkung steht.
- **Referenzwellenlänge:** Die Nutzung mehrerer Wellenlängen mit unterschiedlich starkem Effekteinfluss könnte eine Ausgleichsrechnung ermöglichen. Entsprechende Untersuchungen waren jedoch bisher noch nicht erfolgreich (siehe Abschnitt 6.2).
- **Modellierung:** Der Einfluss von Druck, Temperatur und Alterung kann in Messreihen ermittelt werden. Auf Basis dieser Daten kann das Sensorsignal korrigiert werden, wenn diese Daten aus der Zelle vorliegen. Hierfür würden entsprechende weitere Temperatur- und Drucksensoren benötigt, die allerdings auch für sich genommen einen Mehrwert für die Zellenüberwachung bieten.

Die Nutzung der optischen Zustandserfassung für die Elektroden wird immer als eine Komponente eines übergreifenden Zellenbefundungssystems gesehen, das in das Batteriemanagementsystem eingegliedert ist. Die Messdaten sind daher als komplementäre Methode zu verstehen, die zusammen mit anderen Verfahren eingesetzt wird. Die jeweilige Zuverlässigkeit der Methoden kann dabei zum Beispiel über ein Kalmanfilter in die Zustandsbestimmung eingehen.

## 7.4 Modulare Einzelzellensensoren

Bereits seit 2010 wird in der Arbeitsgruppe Batteriesensorik an der HAW Hamburg an modularen Einzelzellen für Fahrzeugbatterien geforscht. In diesem Umfeld ist ein System entstanden, das neben der Überwachung von Zellspannung und Zelltemperatur modular weitere Kenngrößen ermitteln kann [33, I5, I9]. Das Ergebnis dieser Vorarbeiten ist ein Zellsensor, dessen Funktionen und Komponenten modular zusammengestellt werden können und der im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt wurde. Der Sensor und die wichtigsten Komponenten sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Aktuell werden die folgenden Funktionen abgedeckt:

- Die synchronisierte Spannungsmessung aller Zellen mit mindestens Mikrosekunden-Genauigkeit
- Die Erfassung hochdynamischer Last-Ereignisse mit Zwischenspeicherung und Zeitstempeln
- Die Messung der individuellen Zelltemperatur
- Eine passive Ladungsbalancierung zum Ausgleich der Ladezustände zwischen den Zellen
- Eine Umsetzung der Signalverarbeitung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Sensoren sind ressourcensparend und eigenverbrauchsoptimiert ausgelegt, und können von der Zelle selbst versorgt werden. Damit ist die Potentialtrennung je Zelle einfach und die Messung auch kleinster Spannungsdifferenzen<sup>1</sup> günstig realisierbar. Die Funktion mit den größten technischen Anforderungen ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), die eine hochpräzise zeitliche Synchronisation und zur Entlastung des Messdatenkanals eine dezentrale Signalverarbeitung erfordert [I10, 22]. Die erarbeiteten Lösungsvorschläge sind in Abschnitt A.2 skizziert.

Der Mikrocontroller ermöglicht sowohl eine komplexe Steuerung von zeitlich modulierten Lichtfolgen als auch die Vorverarbeitung gewonnener Messdaten. Insbesondere lassen sich die vorhandenen weiteren Messgrößen zur Referenzierung einsetzen. Dabei besteht durch den Sensorcontroller die Möglichkeit, ein Rechenmodell zu implementieren und individuelle Kalibrierparameter zu speichern. Das Sensorsystem kann darauf aufbauend mit einem zentralen Batteriesteuergerät (Battery Control Unit, BCU) kommunizieren und die erfassten Messdaten per proprietärem Funkprotokoll an das zentrale Steuergerät weitergeben.

Auf dieser Basis kann die optische Zustandsbestimmung als eines von mehreren Modulen umgesetzt werden (siehe Abbildung 7.12). Die besonderen Vorteile eines solchen optischen Sensorik-Moduls liegen in der Bereitstellung von komplementären Messwerten. Hierdurch können Mehrdeutigkeiten und systematische Fehlerquellen der üblichen Messverfahren teilweise aufgelöst werden. Zusätzlich kann die optische Erfassung einen Beitrag zur Früherkennung von Sicherheitsdefiziten leisten. Letzteres hat einen hohen Stellenwert in industriellen Anforderungen (z. B. Flugzeugbau, Automotive).

---

<sup>1</sup> Unter ein Millivolt ist als absolute Genauigkeit statisch erforderlich. Das EIS-Verfahren erfordert eine dynamische Auflösung bis zu einigen Mikrovolt an großen Zellen, damit der Anregestrom auch bei geringen Innenwiderständen begrenzt bleibt.

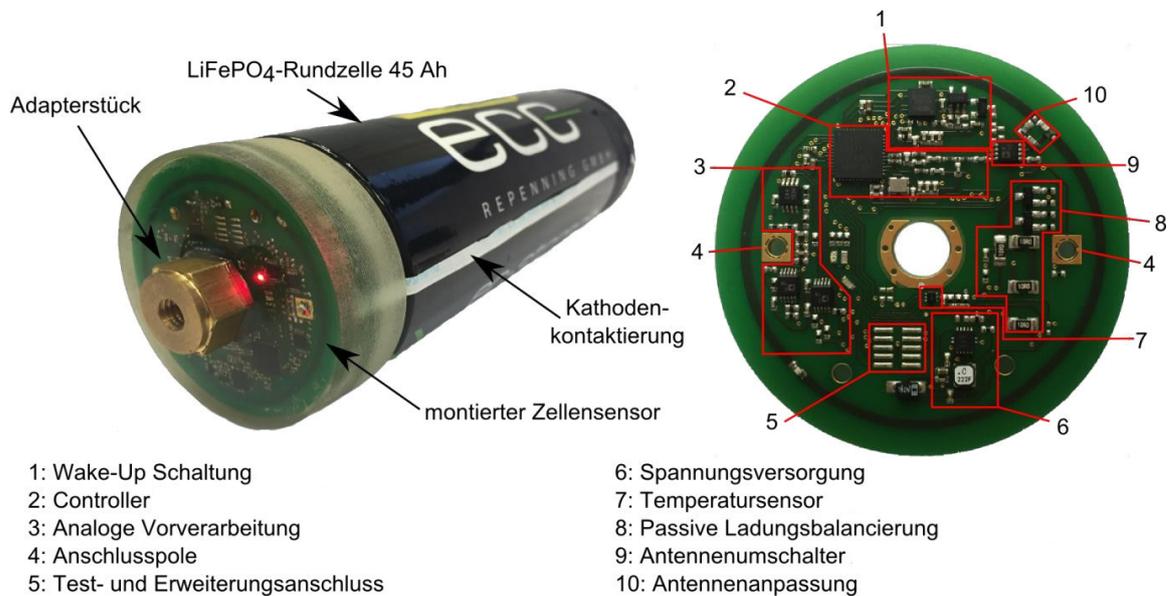


Abbildung 7.11 Einzelzellensensoren mit einem steuernden Mikrocontroller. Sie sind geeignet, um in große Lithium-Eisenphosphat-Rundzellen von Elektrofahrzeugen integriert zu werden. Dargestellt sind Labormuster aus Vorarbeiten an der HAW Hamburg [I10].

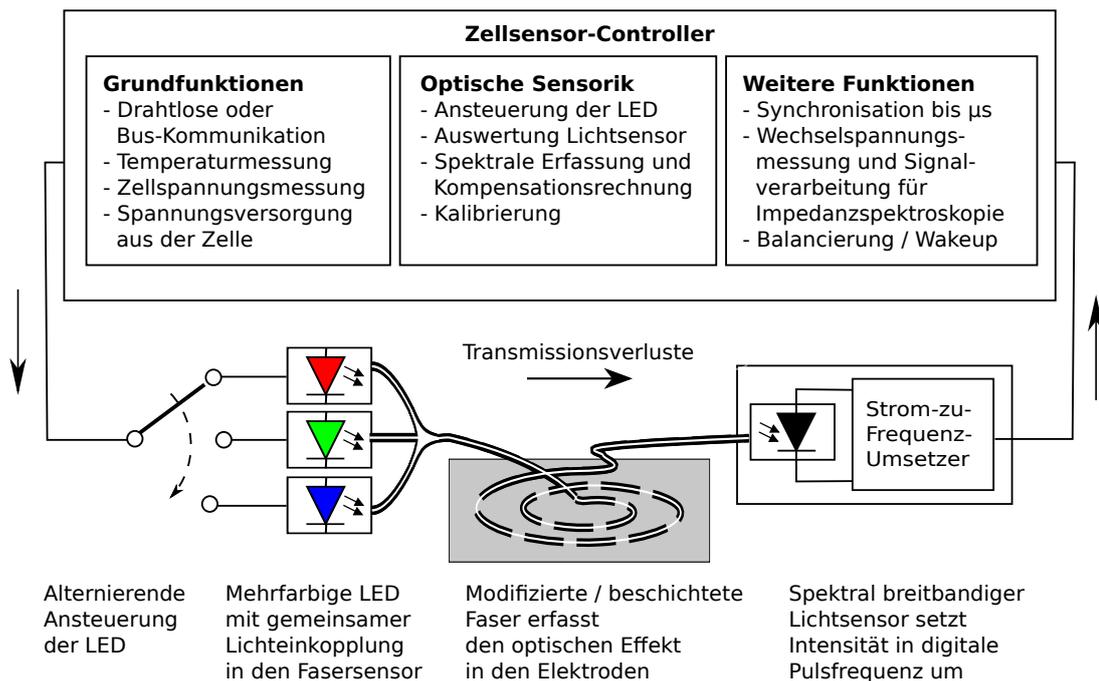


Abbildung 7.12 Die optische Fasersensorik kann als Teilfunktion eines modularen Sensorsystems implementiert werden, das in jede Zelle integriert wird. Zentrale Komponente ist ein Low-Power-Mikrocontroller mit eingebetteten Softwarefunktionen und Hardware-Ergänzungen.

Als erster Schritt in Richtung eines faseroptischen Sensorsystems für die Batteriezustandsbeobachtung wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Messsensormesssystem für Blei-Säure-Batterien entwickelt und

experimentell eingesetzt. Im Unterschied zu Lithium-Ionen-Zellen wird die Faser in den Elektrolyten eingebracht und erfasst dort die Veränderung des Brechungsindex während des Lade- und Entladevorgangs. Diese Entwicklung ist in Anhang A.1 dargestellt.

### **7.5 Zusammenfassung**

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Einbringung von Glasfasern in Elektroden mit Markermaterial möglich ist und ein ladungsabhängiges Signal bei der Zyklierung erfasst werden kann. Hierbei konnten auch Effekte bei einer Beschichtung nur im Bereich der Faser erfasst werden, allerdings waren die bisher besten Beobachtungen bei Elektroden beobachtet worden, die vollständig aus modifiziertem Elektrodenmaterial bestehen. Dies ist für einen Einsatz in kommerziellen Batteriezellen nicht sinnvoll, weshalb weitere Untersuchungen im Bereich der Faserbeschichtung (zum Beispiel durch Sputterbeschichtung) in nachfolgenden Arbeiten erfolgen sollten.

Weiterhin wurde der im Rahmen der Arbeiten weiterentwickelte Einzelzellensensor vorgestellt. Als Versuchsplattform dient er der Erfassung von Zellenparametern. Ein Modul für optische Messungen, das in Anhang A.1 vorgestellt wird, ist damit in der Lage, optische und elektrische Fasermessungen parallel durchzuführen. Es dient als Versuchsmuster und der Suche nach Hinweisen auf mögliche technische Hindernisse.

## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Perspektiven

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit optischer Messungen zur Bestimmung des Ladezustandes von Lithium-Eisenphosphat-Batterien gezeigt. Der messbare optische Effekt kann durch elektrochrome Marker in der Kathode so verstärkt werden, dass er messtechnische Verwendung finden kann. Messungen sind über spezielle Fensterzellen für den Laborbetrieb umfangreich erfolgt. In Hinblick auf die technische Verwendung ist die Fasereinbringung in anwendungsnahen Pouchzellen exemplarisch gezeigt werden. Das Zusammenwirken des Batteriematerials und des Markermaterials wurde in dieser Arbeit unter Anwendung verschiedener physikalischer und chemischer Methoden untersucht und die in Abschnitt 1.5 gestellten Forschungsfragen wurden beantwortet.

In diesem Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung sowie eine kritische Bewertung und Einordnung der Ergebnisse. Es wird außerdem ein Ausblick auf die Verwendungsperspektive aufgezeigt.

### 8.1 Zusammenfassung

**Zum Stand der Technik** wurde festgestellt, dass die bisherigen Methoden der Zustandsermittlung bei Lithium-Ionen-Batterien noch Schwächen aufweisen. Dies schildert **Kapitel 1**. Insofern sollten die üblichen, meist auf elektrischen Größen basierenden Messverfahren durch komplementäre Prinzipien ergänzt werden. Ein solches unabhängiges Prinzip ist die direkte Beobachtung der chemischen Vorgänge über veränderliche optische Eigenschaften des Elektrodenmaterials. Hierzu sind in der Literatur Arbeiten an der Anode von Lithium-Ionen-Batterien erfolgt. Dort gibt es deutliche Veränderungen der Oberflächenfarbe. Für die Kathode waren jedoch bisher noch keine Farbänderungen beobachtbar.

**Über den Stand der Technik hinaus** geht ein neuartiger Lösungsvorschlag für dieses Problem, welcher den zentralen Beitrag der vorliegenden Arbeit bildet. Mithilfe einer elektrochromen Markersubstanz kann ein deutlicher optischer Effekt auch an der Kathode erreicht werden. Diese Erkenntnis wurde zunächst in Voruntersuchungen gewonnen und anschließend in zahlreichen Experimenten nachgewiesen und stabilisiert. Dabei wurden die in Abschnitt 1.5 gestellten Fragen beantwortet.

In **Kapitel 2** wurden der Stand der Technik, wesentliche Grundlagen zur Messtechnik mit optischen Mitteln sowie die Konzeption für die optische Batteriesensorik vorgestellt.

In **Kapitel 3** wurden die für die Untersuchungen geeigneten Methoden ausgewählt und erklärt. Für die Experimente wurden Versuchsaufbauten entwickelt. Diese wurden dort ebenfalls vorgestellt.

In **Kapitel 4** konnte gezeigt werden, dass die Ionenbeladung von LFP-Kathoden in einem reversiblen und reproduzierbaren Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche

steht. Die Mehrzahl der Versuchsreihen erfolgte in Testzellen mit optischen Fenstern. Diese wurden mit einer Mikroskopkamera beobachtet und elektrisch zyklert. In den Versuchen wurden elektrische und optische Messdaten gemeinsam erfasst und zueinander in Beziehung gesetzt. Dabei wurden verschiedene Elektrodengeometrien eingesetzt, um möglichst viele Aspekte der beobachteten optischen Effekte analysieren zu können. Die Beobachtungen zeigten sich auch über mehrere Wochen stabil.

Dieser erkannte Zusammenhang bildet das Messprinzip und den Ausgangspunkt für die Entwicklung von Messverfahren in verschiedenen Varianten für Laboruntersuchungen und technische Anwendungen.

In Fensterzellen mit Elektroden, denen der optische Marker beigelegt war, wurde ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen optischen Reflektivität und dem elektrischen Ladezustand der Zelle gezeigt. Dies kann sensorisch genutzt werden, wenn die Reflektivität der Elektrode flächenintegral ausgewertet wird. Unabhängig von der elektrischen Ladungsschätzung wird eine Messgröße in situ zur Verfügung gestellt, die den Ladezustand ohne einen zeitlichen Integrationsfehler direkt abbildet.

In **Kapitel 5** wurde gezeigt, dass die Beladung des Kathodenmaterials mit Lithiumionen als Einlagerungsvorgang auch orts aufgelöst beobachtbar ist. Die Ausbreitung der Einlagerungsfront in der Elektrode wurde als Bewegung eines lokalen Farbumschlags sichtbar gemacht. Insbesondere konnte auch das zeitliche Fortschreiten dieser Front von in die Elektrode eingelagerten Ionen beim Laden und Entladen der Zellen verfolgt werden.

In **Kapitel 6** wurde die Ursache der Reflektivitätsänderung mittels verschiedener physikalischer Messmethoden untersucht. Die Messergebnisse der Raman-Spektroskopie deuten darauf hin, dass während des Entladevorganges der Zelle das optisch transparente ITO zersetzt wird. Untersuchungen an Fensterzellen mit ITO-Sputterbeschichtung als Elektrode legen dabei die Ausbildung von Metallabscheidungen nahe. Ähnliche Effekte an ITO-Schichten, allerdings bei geringeren Spannungen, wurden auch in der Literatur beschrieben [50]. Bemerkenswert sind die Reversibilität und die Langzeitstabilität des Effekts. Zu vermuten ist, dass die Zersetzung nur an der direkten Oberfläche stattfindet und weitgehend reversibel ist. Hierzu sind zyklische Messungen über mehrere Woche erfolgt.

In **Kapitel 7** wurde abschließend ein Ansatz für eine technische Implementierung des Messprinzips in Lithium-Ionen-Batterien gezeigt. Hierfür wurde eine Methode der University of Waterloo für die Einbringung von Glasfasern in Pouchzellen für die Kathode angepasst. Auch hier zeigt sich in den Ergebnissen ein Zusammenhang zwischen optischen Messgrößen und dem Ladezustand. Die erfolgreichen Erstversuche eröffnen Wege für zukünftige technische Entwicklungsarbeiten für eine Batteriezustandssensorik.

## 8.2 Gesamtbewertung und Einordnung

Die Bewertung der Ergebnisse greift die in Abschnitt 1.5 gestellten Teilziele auf. Vorrangig wurde dabei die Entwicklung des Messprinzips behandelt. Nachrangig wurde die Charakteristik untersucht, die Ansätze für den Transfer wurden exemplarisch dargestellt, wobei noch umfangreiche Fragen zur Kompensation von Quereinflüssen und zur Messstabilität offen bleiben.

**Die Motivation** zu der vorliegenden Arbeit lässt sich vom Bedarf nach komplementären Messmethoden für Lithium-Ionen-Batterien durch eine Analyse des Standes der Technik und der Vorarbeiten ableiten. Eine Möglichkeit der direkten optischen Ladezustandsbestimmung konnte bisher nur auf die Beobachtung der Anode zurückgreifen. In den anfänglichen Vorarbeiten ist erkannt worden, dass die Kohlenstoffbeimengung in LFP-Kathoden die Zustandsbestimmung über eine optische Messung stört.

Das Ersetzen des Kohlenstoffs durch ITO konnte durch die geringe Lichtabsorption im sichtbaren Bereich sowie durch die elektrochrome Markerwirkung Abhilfe schaffen, so dass die Zellenzustandsbestimmung in optischen Fensterzellen möglich wurde. Die in Abschnitt 1.4 genannten Teilziele sind dabei im folgenden Maße erreicht worden:

**Das Messprinzip** basiert auf dem ladungsabhängigen optischen Effekt in Lithiumeisenphosphat-Kathoden, der durch den Einsatz des elektrochromen Markermaterials auch in situ erfasst werden kann. Die Korrelation zwischen dem optischen Effekt und dem aktuellen Ladezustand der Testzellen konnte in mehreren Messreihen gezeigt werden. Dabei war der Effekt reversibel und über mehrere Monate stabil reproduzierbar. Dieses primäre Ziel wurde erreicht und mittels umfangreicher Experimente verifiziert und stabilisiert.

**Die Labormethode** ergibt sich aus der orts aufgelösten Erfassung des optischen Effekts in den Fensterzellen. Dabei zeigten sich klare Einlagerungsfronten, die von der Grenzfläche zwischen Elektrode und Separator ausgehen. Dies konnte sowohl in den Videodarstellungen als auch in den Profildarstellungen gezeigt werden. Für eine Überleitung der Beobachtung in eine Labormethode ist noch eine breitere Untersuchung der Effektausprägung in unterschiedlichen Materialien nötig.

**Die Ursachenanalyse** des optischen Effekts nutzte verschiedene grundlagenorientierte Messungen. Die lokale Zersetzung von ITO als Folge der Lithium-Beladung von LFP-Kristallen wird als ursächlich für den beobachteten Effekt gesehen. Vermutlich handelt es sich dabei um die Abscheidung metallischen Indiums. Der Nachweis eines sehr schwachen Effekts an Lithium-Eisenphosphat-Elektroden mit Kohlenstoff zeigt, dass beide Effekte sich hierbei überlagern. Die spektrale Analyse von LFP+ITO sowie reinem ITO während der Zyklierung zeigte keine spektrale Abhängigkeit, so dass eine Ausgleichsrechnung über Wellenlängenseparation vermutlich nicht technisch nutzbar ist. Daher müssen für eine laufende Korrektur andere Methoden genutzt werden (siehe Abschnitt 7.3).

**Der Transfer** wurde durch die Integration von optischen Messfühlern in Batteriezellen experimentell gezeigt. Lichtwellenleiter wurden erfolgreich in Pouchzellen eingesetzt und die erfassten optischen Daten zeigten eine gute Korrelation mit den errechneten Ladezuständen. Die gewonnenen Messdaten sind jedoch exemplarisch zu sehen, da während des Forschungsaufenthaltes nur eine geringe Zahl an Messungen durchgeführt werden konnte. Insbesondere müssen für eine technische Verwendung noch weitere Integrationsschritte erfolgen, die Nachteile der Methode ausgleichen. Hierzu gehört die Verwendung von Materialien, die bruchstabil sind sowie eine umfangreiche Kompensation von Quereinflüssen.

### 8.3 Ausblick

Auf der Basis des Erfahrungshintergrundes der experimentellen Ergebnisse kann die optische Beobachtungsmethode zu einer vollwertigen Untersuchungs- und Charakterisierungsmethode für die Batterieentwicklung ausgebaut werden. Damit soll eine neue, zur elektrischen Charakterisierung vollständig komplementäre Methode mit entsprechenden Messaufbauten entstehen.

Die optische Methode hat den Vorzug der direkten (nichtelektrischen) Beobachtung des elektrochemischen Vorgangs. Sie kann daher komplementär und ergänzend eingesetzt werden. Sie lässt zudem lokal hoch aufgelöste Beobachtungen an Materialoberflächen zu, eine derartige orts aufgelöste Verfolgung von Vorgängen ist mit den üblichen elektrischen Methoden nicht möglich.

**Die optische Analyse für Laboruntersuchungen** kann die gezeigte orts aufgelöste Erfassung der Elektrodenvorgänge nutzen. Hierüber könnte die Bestimmung und Evaluierung von Parametern für die Modellierung im Entwicklungsprozess möglich werden. Die Untersuchung der Ioneneinlagerung

innerhalb der Elektrode kann dabei direkte Hinweise auf die Eignung von neuen Materialien als Aktivmaterialien liefern. Insbesondere gilt das für die Beschreibung der Vorgänge, die von lokalen Potentialgefällen und Diffusion getrieben sind. Ebenso können Erkenntnisse zur Optimierung der Ionenleitung im Elektrolyten beitragen.

Ein erheblicher Vorteil gegenüber anderen Methoden ist die leichte Umsetzbarkeit der Methode und die relativ einfache Auswertung. Sie liefert Hinweise auf die Ionenkinetik sowie auf das lokale Einlagerungsverhalten in der Elektrode. Eine Erweiterung der spektralen Analyse in den UV- sowie IR-Bereich ist über die Verwendung von speziellen Deckgläsern in der Fensterzelle möglich.

Für die Fortsetzung der Untersuchungen werden verschiedene Punkte als erfolgversprechend gesehen. Dazu gehört die Überprüfung weiterer Kathodenmaterialien. Von Interesse sind hier sowohl aktuell kommerziell genutzte Materialien wie Nickel-Mangan-Cobalt-Elektroden, aber auch zukünftige Technologien wie Lithium-Schwefel.

Die Erweiterung des Aufbaus auf Zellen mit großflächigen Fenstern kann Erkenntnisse zur Homogenität der Elektrodenreaktionen in der Fläche liefern. Dabei könnten auch lokalisierte Alterungseffekte ortsaufgelöst erfasst werden, wie zum Beispiel eine lokal begrenzte Abscheidung von elementarem Lithium (Dendriten) oder ein Ablösen des Aktivmaterials von der Stromableiterfolie (Delamination).

Abschließend wird eine Weiterentwicklung der Messapparatur und der Versuchsaufbauten als zielführend gesehen. Hierzu gehören beispielsweise eine aktive Temperatursteuerung sowie eine moderne Datenspeicherung und -verarbeitung. Diese Weiterentwicklung wird in dem seit Januar 2018 laufenden Forschungsvorhaben „IMBAT“ verfolgt.

Der Zusammenhang zwischen dem Ladezustand und dem optischen Effekt könnte zukünftig genutzt werden, um **zellenintegrierte optische Sensoren** zu realisieren. Damit wäre eine wertvolle Messgröße für das Batteriemangement verfügbar, die von dem elektrischen Zustand unabhängige, komplementäre Zustandsdaten liefern kann.

In den Untersuchungen mit Glasfasern konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen optischem Signal und Ladezustand bei der Nutzung von in Elektroden implantierten Lichtwellenleitern gezeigt werden. Damit stehen dem Einsatz des untersuchten Verfahrens zumindest keine grundsätzlichen Hindernisse entgegen, wenngleich noch weitere Untersuchungen und eine Verbesserung des Verfahrens notwendig sind.

Da weltweit mehrere Gruppen an Fasersensoren mit einer Reihe verschiedener Messprinzipien arbeiten [64, 97], sind hier auch Fortschritte zu erwarten. Hierzu soll auch die Kooperation mit der University of Waterloo sowie mit Industriepartnern in Forschungsprojekten weiter ausgebaut werden.

Ob das Verfahren in der industriellen Zellenfertigung eingesetzt werden kann, muss noch vertieft untersucht werden. Hier kommen Temperaturen, Pressdrücke und aggressive Chemikalien zum Einsatz. Für eine produktionsstaugliche Fasereintegration sind noch weitgehende Entwicklungen der Technologie zur Fasereinbringung notwendig. Hier bieten sich zwei Ansätze für Verbesserungen an.

Die Beschichtung von Lichtwellenleitern durch Sputterbeschichtung ist ein erprobtes industrielles Verfahren, das für das Aufbringen von Markermaterialien genutzt werden könnte. Das anschließende Aufbringen einer porösen Kunststoffschicht könnte dafür die mechanischen Eigenschaften verbessern.

Alternativ kann auch auf Glasfasern verzichtet werden, wenn ein passender Kunststoff-Lichtwellenleiter gefunden wird. Dieser könnte auch als Teil des Separators eingesetzt werden, um die Zahl der benötigten Einzelkomponenten innerhalb der Zelle zu verringern.

## Anhang A: Weitere im Umfeld der Arbeit durchgeführte Untersuchungen und Projekte

Es folgt ein kurzer Abriss über weitere Arbeiten, die im Rahmen der Promotionszeit durchgeführt wurden und einen engen thematischen Bezug zur vorliegenden Arbeit aufweisen. Außerdem werden Projekte aufgeführt, in denen Beiträge zum Thema erarbeitet wurden.

### A.1 Optisches Sensormodul für Einzelzellensensoren

Die in der Arbeitsgruppe über mehrere Abschlussarbeiten entwickelten Zellensensoren bildeten die Plattform für optische Fasermessungen. Sie verfügen über einen TI MSP-Mikrocontroller, die Möglichkeit zur drahtlosen Kommunikation über eine Schleifenantenne sowie eine Schnittstelle für Erweiterungsmodule. Die Plattform ist in Abbildung A.1 gezeigt. Für optische Fasermessungen wurde ein entsprechendes Modul entwickelt, das in Abbildung A.2 dargestellt ist.

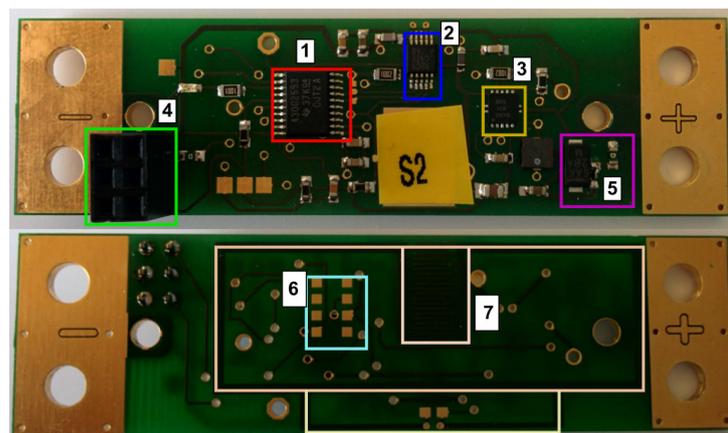


Abbildung A.1 Modularer Zellensensor [S55, S56] mit (1) Mikrocontroller, (2) Transmitter, (3) Spannungsversorgung, (4) Schnittstelle für die Kommunikation mit Aufsteckmodulen, (5) Schutzschaltung gegen Verpolung und Überspannung, (6) Programmierschnittstelle und (7) Schleifenantenne mit Fingerkondensator für die Abstimmung. Entnommen aus [S55].

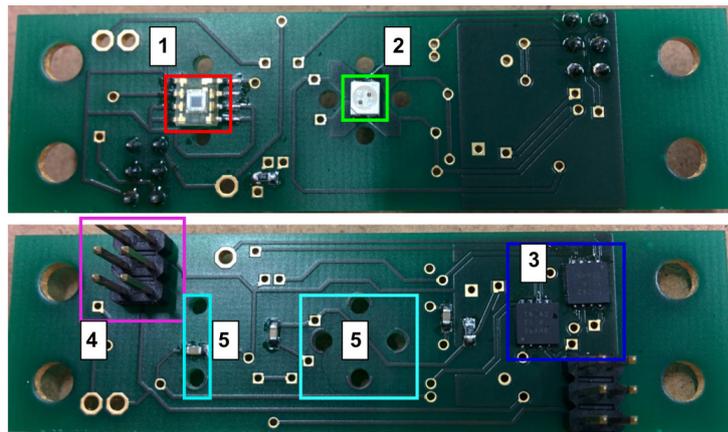


Abbildung A.2 Zellensensor mit optischer Messfunktion [S55, S56]. Dargestellt sind (1) der Licht-Frequenz-Wandler, (2) ein LED-Element (zweifarbzig rot/gelb), (3) die LED-Treiber für den LED-Betrieb, (4) die Schnittstelle für die Kommunikation mit dem Zellensensor und (5) vorgebohrte Löcher für die SMA-Steckverbindung. Entnommen aus [S55].

Im Rahmen der Arbeiten wurden Untersuchungen an Bleisäurebatterien vorgenommen. Hier kamen die vorgestellten Sensorsysteme zum Einsatz.

Die genutzte Sensormethode basiert auf den Arbeiten von Weiss [52] und Cao-Paz [54]. Hier wird genutzt, dass die Transmissionsverluste an einer Faserbiegung mit sehr kleinem Radius in starkem Maße von dem Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängen. Im Unterschied zur Lithium-Ionen-Batterien ist bei Bleibatterien das erfasste Medium der Elektrolyt. Der Brechungsindex der Schwefelsäure in Bleisäurebatterien ändert sich während des Lade- und Entladevorgangs stark in einem Bereich von  $n = 1,08$  bis  $n = 1,28$ . Daher bietet sich die Bleibatterie für eine Überprüfung der Funktionalität des Sensorsystems an. Dabei kann der Fasersensor eine hohe Sensitivität erreichen (siehe Abbildung A.4), so dass eine vom Ladezustand abhängige Sensoraussteuerung von bis zu 30% erreicht werden konnte. Damit zeigt sich, dass die vorgestellte Methode für sensorische Aufgaben gut geeignet ist.

Als Messsonde wurden PMMA-Kunststofffasern helikal um einen etwa 5 mm starken Sonden Kern gewunden. Damit ist der benötigte Biegeradius stabil erreicht (siehe Abbildung A.3 unten). Als Controllerplattform kamen die gezeigten Einzelzellensensoren zum Einsatz.

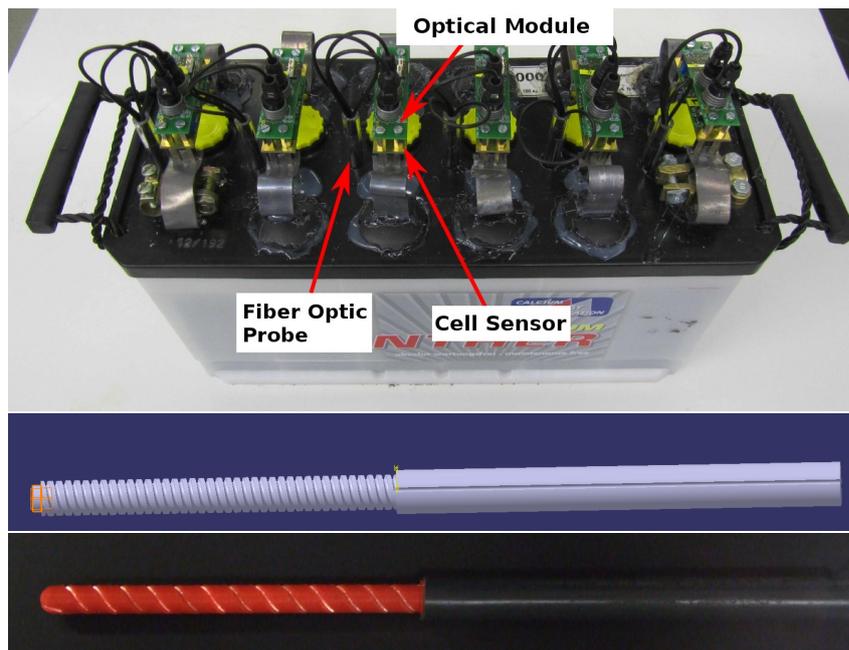


Abbildung A.3 **Oben:** Bleisäurebatterie mit optischen Zellensensoren. **Mitte:** CAD-Skizze einer Messsonde. **Unten:** Messsonde, im 3D-Druck erstellt nach der CAD-Skizze. Als Material wurde ABS verwendet, das in der Batteriesäure über den Versuchszeitraum stabil war.

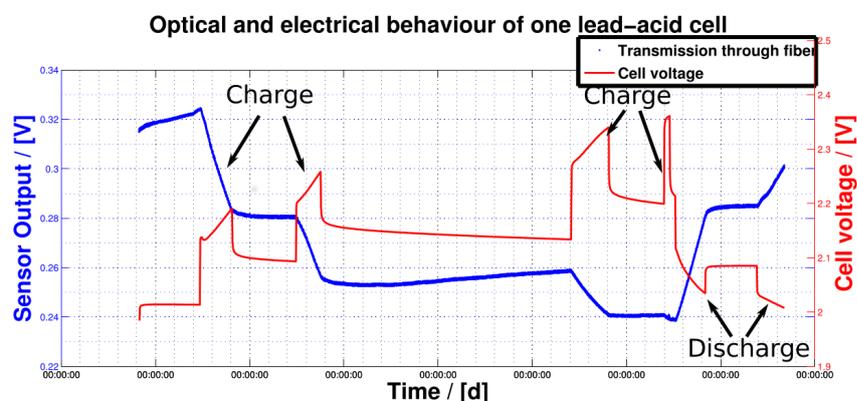


Abbildung A.4 Messergebnisse aus der oben gezeigten Batterie. Dargestellt sind der Spannungsverlauf (rot) und der Verlauf der optischen Transmissionsleistung durch die Faser (blau). Gut zu sehen ist der deutliche Zusammenhang bei Lade- und Entladephasen.

Das Sensorsystem wurde an der University of Waterloo für Fasermessungen in Lithium-Elektroden versuchsweise eingesetzt. Der Glasfaseraufbau erforderte jedoch eine höhere Sensitivität. Diese war ohne zusätzliche Vorverstärkung und Offsetkorrektur mit den bestehenden Sensoren nicht unmittelbar erreichbar. Zum Einsatz kamen daher in der Arbeitsgruppe an der University of Waterloo bestehende optische Systeme, die für diese geringen Signalaussteuerungen besser geeignet waren (siehe Abschnitt 7.1.2).

## A.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Als zusätzliche Funktionalität wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie auf der Sensorplattform implementiert [I9]. Sie wird durch eine besonders präzise und schnelle Abtastung der Zellspannung sowie eine dazu hochsynchronisierte externe Wechselstromanregung umgesetzt und ermöglicht dadurch die Bestimmung von Zellparametern [I10]. Ein Vorteil des Verfahrens ist es, dass über eine Modellierung Aussagen über den Zustand der Kontakte, der Elektrodenoberflächen sowie dem Ladezustand über eine rein elektrische Messung möglich sind. Eine schematische Darstellung der durch die Impedanzspektroskopie erfassten Modellparameter sowie mit dem Sensormodul durchgeführte Messungen zeigen die Abbildungen A.5 und A.6.

Im Umfang der Arbeit erfolgten hier anfängliche Messungen an Bleibatterien und Lithium-Ionen-Zellen. Im Laufe der praktischen Projektarbeiten sind zahlreiche Synergien zur Wirkung gekommen. Neben der konzeptionellen Ausarbeitung und dem technischen Erfahrungsgewinn ist die Erkenntnis zu betonen, dass für eine treffsichere Batteriezustandserfassung nicht auf eine einzelne Methode zurückgegriffen werden sollte, sondern eine möglichst vielseitige Kombination zum Einsatz kommen muss. Insofern bildet die optische Sensorik eine wertvolle, komplementäre Ergänzung. Eine weitere Ergänzung zwischen den Möglichkeiten der Impedanzspektroskopie und der Untersuchung mit Testzellen mit optischem Fenster liegt in der zeitaufgelösten Beurteilung des elektrochemischen Prozesses wie Einlagerungsgeschwindigkeiten und der Ionenkinetik. Diese Arbeiten im Umfeld wurden als studentische Arbeiten durch den Verfasser in der Arbeitsgruppe begleitet und betreut [S105, S106, S107, S108] sowie publiziert [I10, I109, I110, I9].

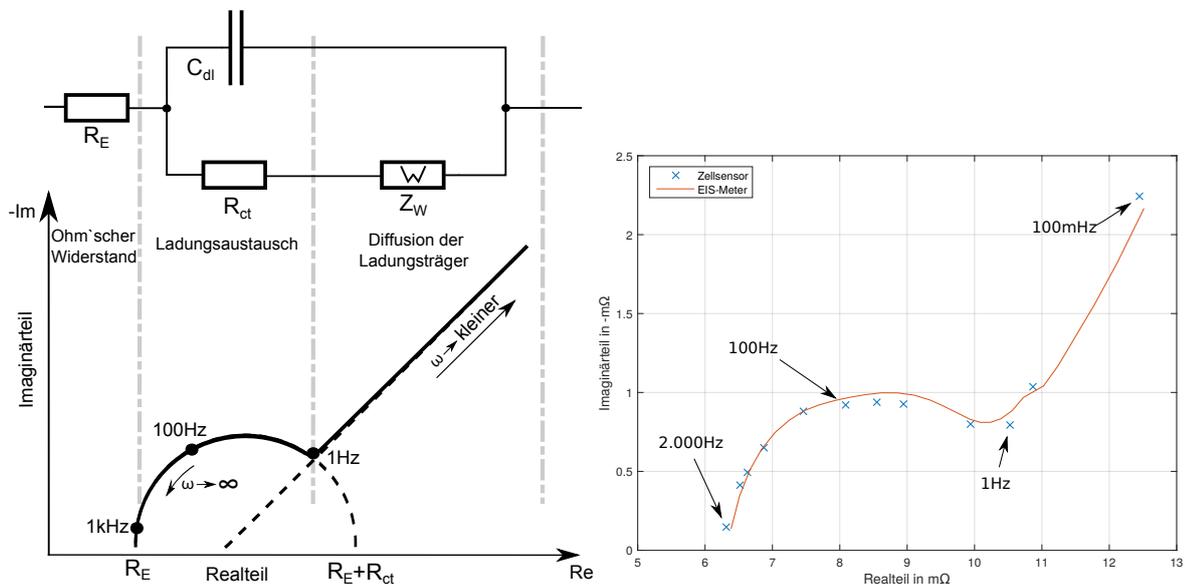


Abbildung A.5 **Rechts:** Nyquist-Plot, der Imaginär- und Realteil der Impedanzmessung darstellt. **Links:** Messungen an einer großen Lithium-Ionen-Zelle (45 Ah). Zu sehen sind die Messung mit einem speziellen Messgerät für EIS (rote, durchgezogene Linie) und die Messungen des Zellsensors (blaue Kreuze) [I10, S108].

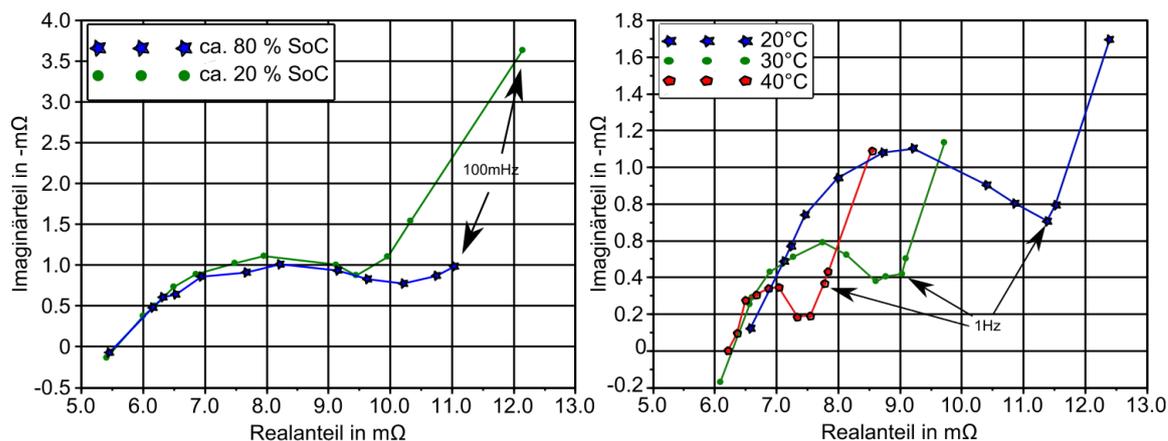


Abbildung A.6 Impedanzmessung an einer Zelle mit Zellsensoren [S108]. **Links:** Messungen bei unterschiedlichen Ladezuständen. Im niedrigen Frequenzbereich sinkt der kapazitive Anteil mit dem Ladezustand deutlich ab. Dies kann für eine Ladezustandsbestimmung verwendet werden. **Rechts:** Messungen an einer Zelle bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 20°C und 40°C. Bei geringeren Temperaturen ist sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der Impedanz größer. Temperatur und Ladezustand fließen in jede Impedanzmessung gemeinsam ein und müssen für die Analyse separiert werden, zum Beispiel durch eine unabhängige Temperaturmessung. Andere Ansätze nutzen die EIS hingegen zur integralen Zelltemperaturmessung [I10, S108].

### A.3 Durchgeführte Projekte mit Bezug zu den dargestellten Arbeiten

Die durchgeführten Arbeiten waren in Projekten und Kooperationen eingebunden. Die Vielfalt gab wertvolle Anregungen und unterstützte die Einordnung. Insbesondere war der Austausch mit anderen Arbeitsgruppen im In- und Ausland von großem Wert für die vorliegende Arbeit.

#### Graduiertenschule Key Technologies for Sustainable Energy Systems in Smart Grids

Die Graduiertenschule Key Technologies for Sustainable Energy Systems in Smart Grids hatte die Einrichtung eines Kurssystems für Promovenden an der Universität Hamburg und der HAW Hamburg zum Ziel. Im Rahmen der Graduiertenschule wurden regelmäßige Veranstaltungen wie Postersessions, Herbstschulen sowie eine Ringvorlesungsreihe an der HAW Hamburg und der Universität Hamburg eingerichtet. Im Rahmen der Graduiertenschule wurden die Grundlagen der optischen Kathodenuntersuchung entwickelt.

#### North Sea Region Electric Mobility Network – e-mobility NSR

Das Ziel des von der EU geförderten Verbundprojektes e-mobility NSR war die Vernetzung von Forschungs- und Infrastrukturmaßnahmen zur Förderung der Elektromobilität im Nordseeraum. Dabei lag auch die Außenwirkung der Projektarbeiten im Fokus. Das internationale Projektkonsortium umfasste Partner aus Deutschland, den Niederlanden, Großbritannien, Belgien, Norwegen, Schweden und Dänemark und führte zu einem fruchtbaren fachlichen Austausch insbesondere mit einer Arbeitsgruppe der Northumbria University in Newcastle.

Das Teilprojekt der Arbeitsgruppe bestand in der Weiterentwicklung der Einzelzellsensoren.

### **Bewertung des Einsatzes von Elektrobussen mit dezentraler Ladeinfrastruktur in Metropolen am Beispiel der HOCHBAHN – BEEDeL**

Ziel des vom BMVI geförderten Projektes BEEDeL war die Untersuchung der Alterung von Elektrobussbatterien. Partner im Projekt waren die Hamburger Hochbahn AG und das Fraunhofer IVI in Dresden. Es wurden Fahr- und Batterieprofile von Bussen mittels Datenloggern erfasst und in Zellentestprofile überführt. Die Ermittlung der Alterungserscheinungen erfolgte dann über Langzeituntersuchungen an verschiedenen Zellentypen und -größen (siehe auch Abschnitt E).

### **Sino-German Electromobility Research – SINGER**

Das BMVI-Förderprojekt SINGER war eine internationale Kooperation für die Elektromobilitätsforschung. Es ermöglichte den Austausch von Methoden und Materialien zwischen den deutschen und chinesischen Kooperationspartnern. Im Rahmen des Projektes wurde an einer internationalen Konferenz in Peking teilgenommen. Es erfolgten zwei Besuche in Shenzhen, darunter ein mehrwöchiger Arbeitsaufenthalt. Zum Projektabschluss wurde eine internationale Konferenz zur Elektromobilität in Hamburg veranstaltet.

Die Schwerpunkte des Teilprojekts lagen auf der optischen Analyse von Batteriematerialien und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

### **Sustainability Alliance of Urban Networks in Asian Cities – SAUNAC**

Ziel des durch die EU geförderten Projektes SAUNAC ist die Einrichtung des Studienganges Smart Sustainable Cities an mehreren vietnamesischen Hochschulen (u. a. der National University of Civil Engineering, Hanoi). Es wurden Beratung und Unterstützung insbesondere im Bereich der Elektromobilität für Automobile, motorisierte Zweiräder und Omnibusse geleistet. Die Kontakte und die Fachdiskussionen bestätigten den Forschungsbedarf zum Batteriemangement.

## Anhang B: Zusatzuntersuchungen

Zusätzliche Simulationen und Untersuchungen, welche unabhängig von den optischen Methoden der vorliegenden Arbeit sind, aber die gezeigten Ergebnisse stützen, werden hier ergänzend aufgeführt.

### B.1 Simulation des Verhaltens innerhalb der Elektrode

Mit der Fensterzelle kann ausschließlich die Elektrodenoberfläche beobachtet werden. Für das Verständnis der optischen Beobachtungsmethode ist es daher wichtig, dass sich das Einlagerungsverhalten in der Elektrodentiefe nicht grundlegend von dem Verhalten an der Oberfläche unterscheidet. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung B.1 gezeigt.

Hier stellt sich damit die Frage, ob der an der Elektrodenoberfläche beobachtete optische Effekt repräsentativ für den Ladezustand der Elektrode im Volumen ist.

Um Antworten zu finden, wurde eine Simulation des Zellaufbaus mithilfe des Softwarepakets COMSOL durchgeführt. Die Simulationen nutzten die in der genutzten Version verfügbaren Materialbibliotheken. Daher wurde Lithiummanganoxid als Kathoden-Aktivmaterial ausgewählt. Als Anode kam eine Graphit-Gegenelektrode zum Einsatz. Die Simulationen variierten die Leitfähigkeit des Materials und stellten das Verhalten der Lithiumionen in dem eingesetzten Material graphisch dar.

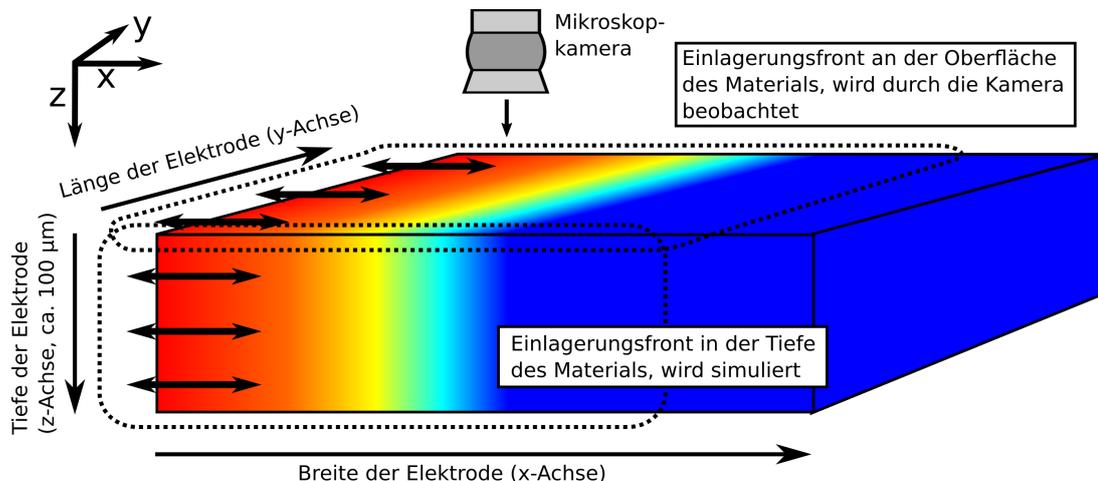


Abbildung B.1 Einlagerung der Lithiumionen in der dreidimensionalen Elektrode. Die zweidimensionale Betrachtungsebene der Kamera kann nur die Elektrodenoberfläche beobachten (x-y-Achse). Die Simulation kann in der Schnittfläche die Tiefe der Elektrode nachbilden. Damit wird die Beobachtung als zweidimensionales Bild in der dritten Dimension der Tiefe durch Simulationswerte ergänzt (x-z-Achse).

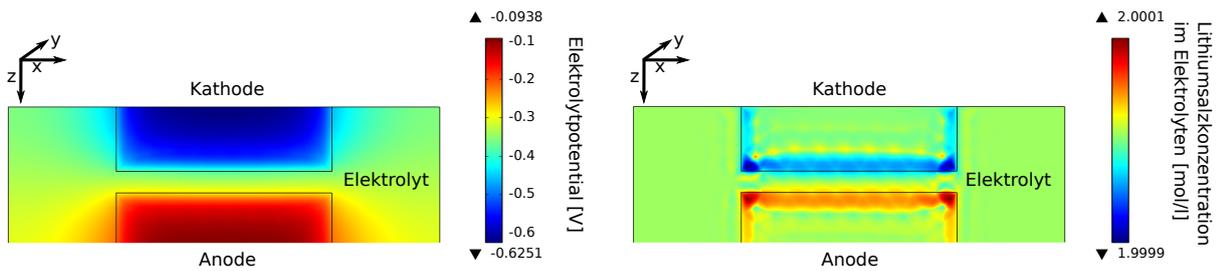


Abbildung B.2 COMSOL-Simulationen einer Lithium-Ionen-Zelle im **typischen** Zellenaufbau. Dabei ist die Kathode jeweils oben und die Anode unten angeordnet. Der Elektrolyt liegt zwischen Anode und Kathode. **Links** ist das Elektrolytpotential, **rechts** die Konzentration an Lithiumsalz im Elektrolyten dargestellt, die nur minimal schwankt.

Die Abbildung B.2 zeigt eine typische Simulation während des Zellenbetriebs. Der Stromableiter ist in dieser Simulation an der Oberseite der Kathode angebracht. Abweichend von der Anordnung in der Fensterzelle gibt es keine trennende Schicht (wie zum Beispiel Aluminiumfolie) an der Unterseite der Kathode. Links dargestellt ist zunächst die Potentialverteilung innerhalb der Zelle. Zusammen mit der Verfügbarkeit an Lithiumionen in den Elektroden ist es maßgeblich für den zeitlichen Verlauf der Ioneneinlagerung. Rechts ist die Konzentration des Elektrolytleitsalzes mit Lithiumionen gezeigt. Bei der simulierten Entladung kommt es dabei zu einem Absinken der Konzentration an Lithiumionen im Elektrolyten nahe der Kathode. Ursächlich ist hier, dass bei der Entladung Lithiumionen aus dem Leitsalz heraus in die Kathode eingebracht werden. Im Bereich der Anode ist die Konzentration entsprechend leicht erhöht, da lokal Lithiumionen in den Elektrolyten übergehen. Die in der Simulation genutzten Parameter sind in der Tabelle B.1 dargestellt.

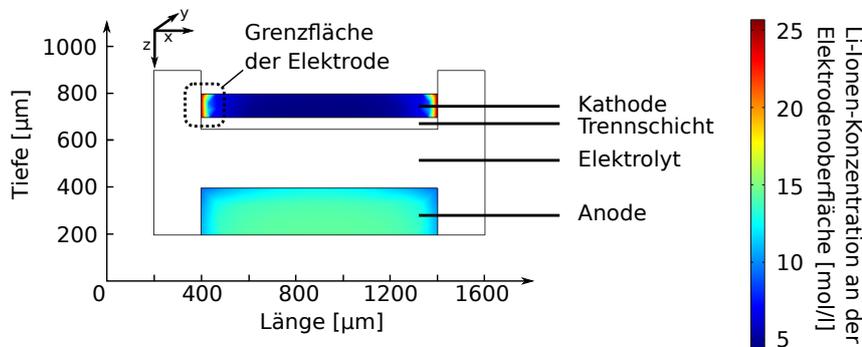


Abbildung B.3 Schema einer COMSOL-Simulation in einem **atypischen** Zellenaufbau ähnlich der Fensterzellen. Gezeigt ist die Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche in der Kathode während der Entladung. Gezeigt sind Kathode (oben), Anode (unten) und dazwischen verteilte Elektrolyt. An der Unterseite der Kathode ist kein Kontakt zum Elektrolyten gegeben, um den Zellenaufbau B zu simulieren. Das detaillierte Verhalten im gekennzeichneten Bildausschnitt ist in den Abbildungen B.4 und B.4 dargestellt.

Die Abbildung B.3 zeigt den schematischen Aufbau der simulierten Zelle. Die Farbskala zeigt die Beladung der Anode und der Kathode mit Lithiumionen.

Die jeweiligen Bildausschnitte in den Abbildungen B.4 und B.5 zeigen detaillierte Ausschnitte der Kathode in verschiedenen Aufbauten. Ausgewertet wurden dabei zwei Anordnungen, in denen der Aluminium-Stromableiter an der Unterseite der Zelle angebracht ist sowie zwei Anordnungen, in

denen er oberhalb der Kathode angebracht ist. In allen Fällen ist die Kathode nach unten hin gegen den Elektrolyten getrennt, so dass keine Lithiumionen durch diese Schicht ausgetauscht werden können. Zudem wurden für das Kathodenmaterial verschiedene Leitwerte zwischen 0,5 S/m und 3,8 S/m angenommen. Typische Leitwerte für die Kathode von Lithium-Ionen-Batterien größer als 3,8 S/m sind.

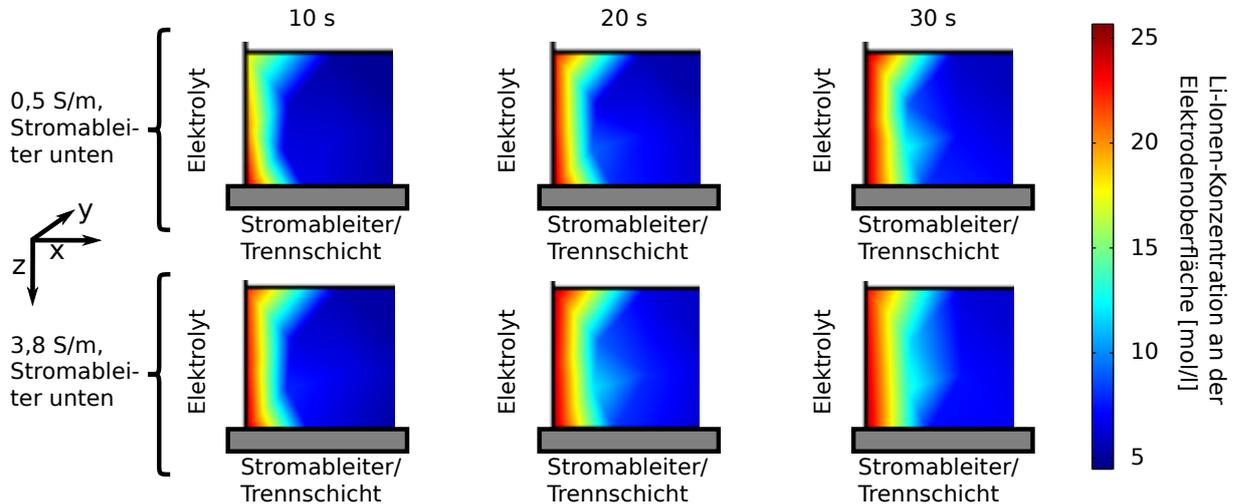


Abbildung B.4 COMSOL-Simulation mit Variation des Leitwertes der Kathode. Der Stromableiter ist unterhalb der Elektrode positioniert. Dies entspricht dem Aufbau der Fensterzelle in den Aufbautypen A, B und C. Gezeigt ist die Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche in der Kathode während der Entladung nach 10, 20 und 30 Sekunden. Die Bilder zeigen jeweils einen kleinen Ausschnitt aus den Elektroden in Abbildung B.3 als Detailaufnahme.

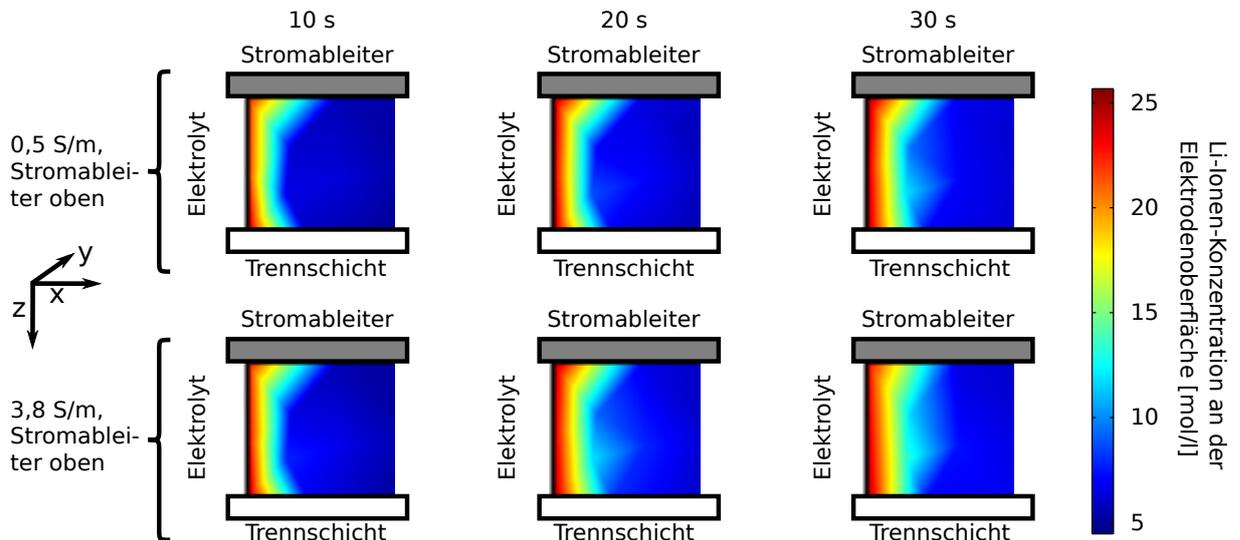


Abbildung B.5 COMSOL-Simulation wie in Abbildung B.4, jedoch ist der Stromableiter oberhalb der Elektrode positioniert. Dies entspricht dem Bautyp D, jedoch mit zusätzlicher Trennschicht zwischen der Elektrodenunterseite und dem Elektrolyten. Es sind nur kleine Unterschiede bei sehr geringer Elektrodenleitfähigkeit feststellbar.

Tabelle B.1 zeigt die genutzten Simulationsparameter. Für die Simulation wurde Lithiummanganoxid als Kathodenmaterial aus der Materialbibliothek des Softwarepakets COMSOL in der Version 4.2 eingesetzt, da die Materialdaten von LFP nicht verfügbar waren.

Parameter	Wert	Bedeutung
$rp_{neg}$	12,5e-6 [m]	Particle radius Negative
$rp_{pos}$	8e-6 [m]	Particle radius Positive
$epss_{pos}$	1- $eps_{l\_pos}$ -0.259	Solid phase vol-fraction Positive
$eps_{l\_pos}$	0,444	Electrolyte phase vol-fraction Positive
$epss_{neg}$	1- $eps_{l\_neg}$ -0.172	Solid phase vol-fraction Negative
$eps_{l\_neg}$	0,357	Electrolyte phase vol-fraction Negative
$cs_{0\_neg}$	14870 [mol/m <sup>3</sup> ]	Initial Negative State of Charge
$cs_{0\_pos}$	3900 [mol/m <sup>3</sup> ]	Initial Positive State of Charge
$\sigma_1$	0,5 [S/m]	Electrode conductivity 1
$\sigma_2$	3,8 [S/m]	Electrode conductivity 2

Tabelle B.1 Parameter der COMSOL-Simulation.

Bei den Parametersätzen mit höherer Leitfähigkeit in der Oberfläche und in der Tiefe gleichmäßig. Allerdings zeigen die Simulationen auch in diesen Fällen keinen vollständig homogenen Verlauf. Für die angestrebte qualitative Aussage erscheint das Ergebnis allerdings ausreichend.

Bei sehr hochohmigem Kathodenmaterial ist ein Unterschied zwischen dem Verhalten an der Oberfläche und in der Tiefe der Elektrode zu Beginn des Entladeprozesses zu erkennen. Hier kommt es zu einer verstärkten Einlagerung im Nahbereich des Stromableiters und einer reduzierten Einlagerung an der dem Stromableiter abgewandten Seite. Dieser Effekt würde einen Unterschied zwischen dem Verhalten an der Oberfläche und in der Tiefe andeuten, er bildet sich jedoch nur bei einer untypischen Materialeigenschaften und für eine kurze Zeit aus.

Obwohl für die Simulation gewisse Abweichungen zum typischen Versuch in der Fensterzelle vorliegen, stimmen die Beobachtungen und Simulationsergebnisse grundsätzlich plausibel überein. Insbesondere war die Ausprägung der Einlagerungsfronten nachvollziehbar. Diese kontrastreichen Grenzschichten setzten sich in die Tiefe des aktiven Materials fort. Ihre Bewegung folgte dabei dem Entladezyklus.

Im Ergebnis der Simulationsexperimente ist festzuhalten, dass das beobachtbare Bild an der Elektrodenoberfläche auch in der Tiefe der Elektrode repräsentativ für die Ioneneinlagerung ist.

## B.2 Raman-Spektroskopie

Es wurden insgesamt drei Messreihen zur Raman-Spektroskopie an Testzellen mit Kathoden aus LFP+ITO durchgeführt. Dabei kamen ebenfalls die Fensterzellen zum Einsatz um eine In-situ-Beobachtung mit dem Raman-Spektroskop zu ermöglichen. Die Abbildungen B.6 und B.7 zeigen zwei weitere Datensätze, die ebenso das in Abschnitt 6.1 gezeigte grundsätzliche Verhalten aufweisen.

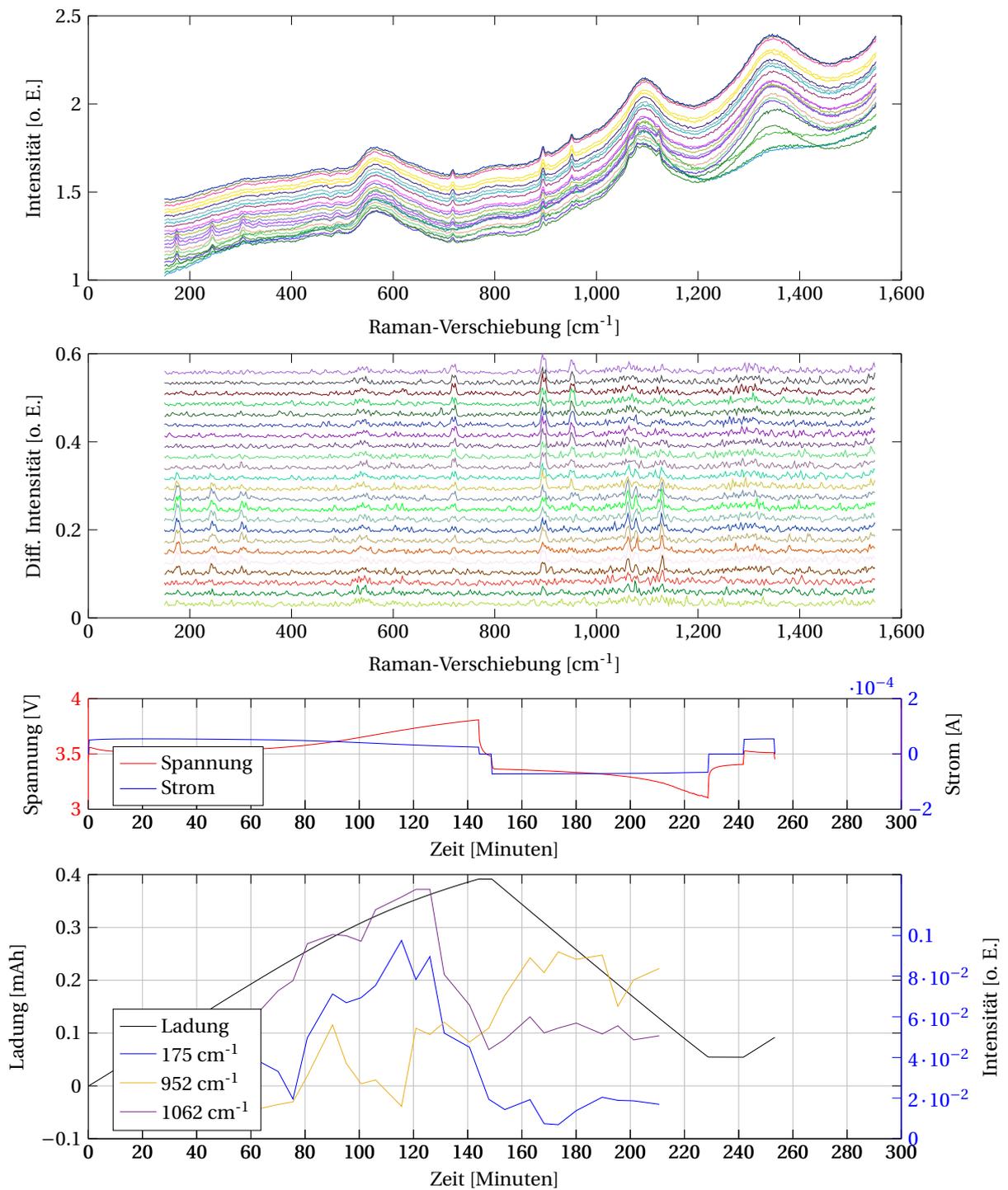


Abbildung B.6 Ergebnisse der Zyklisierung unter dem Raman-Mikroskop. **Von oben nach unten:** Rohdaten. Das Spektrum nach Aufbereitung mittels Signalverarbeitung. Der Spannungs- und Stromverlauf während der Messungen. Die Ergebnisse der Zyklisierung unter dem Raman-Mikroskop mit Darstellung des Ladungsverlaufs und der Intensitäten für ausgewählte Wellenlängen. Daten aus Versuch MR17Z2P09.

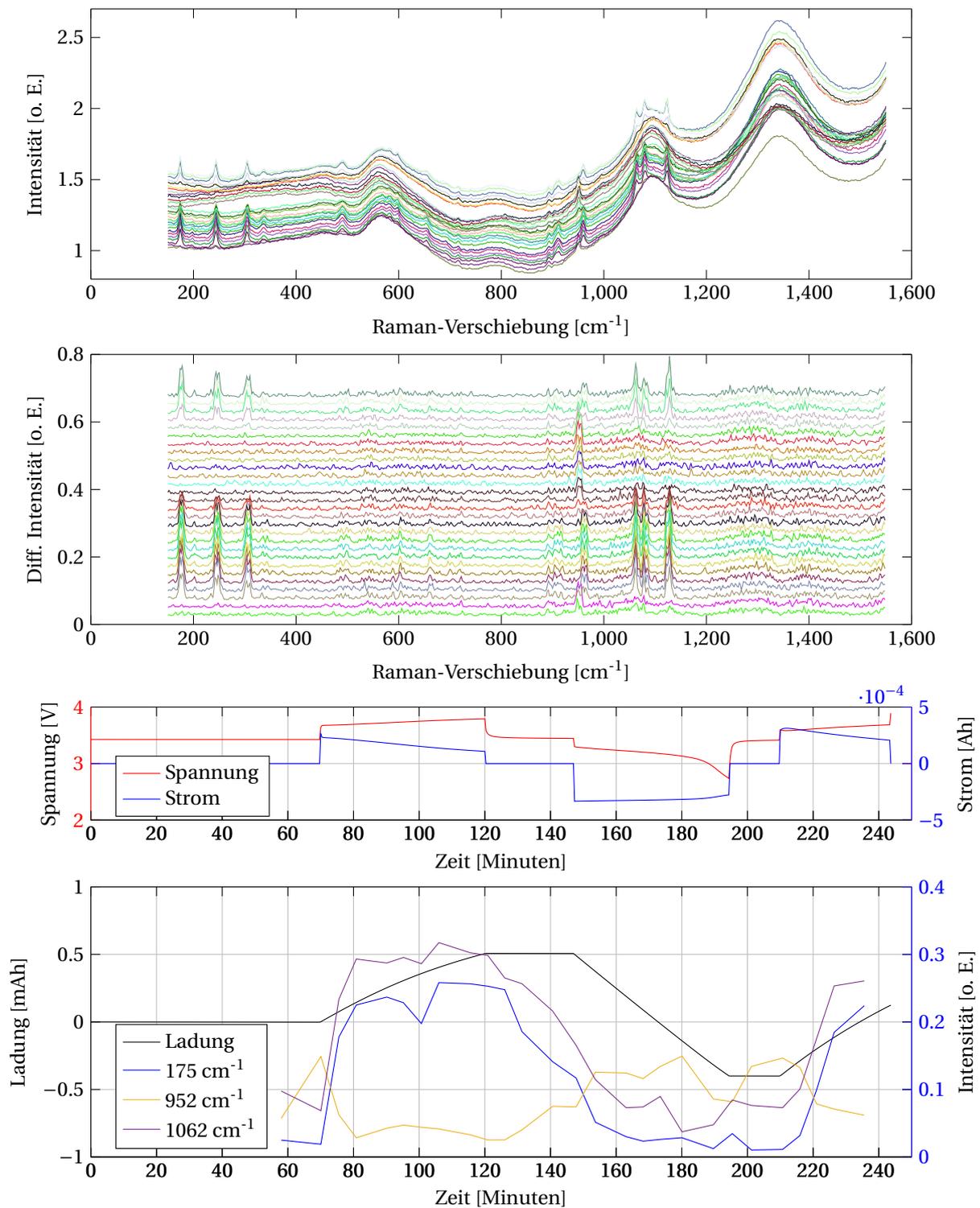


Abbildung B.7 Ergebnisse der Zyklierung unter dem Raman-Mikroskop. **Von oben nach unten:** Rohdaten. Das Spektrum nach Aufbereitung mittels Signalverarbeitung. Der Spannungs- und Stromverlauf während der Messungen. Die Ergebnisse der Zyklierung unter dem Raman-Mikroskop mit Darstellung des Ladungsverlaufs und der Intensitäten für ausgewählte Wellenlängen. Daten aus Messung MR20Z3P03.

### B.3 Voruntersuchungen und Blindproben

Als Voruntersuchung wurde Eisenphosphat chemisch mittels Butyllithium lithiniert. Eine so präparierte Probe ist in Abbildung B.8 dargestellt. Der helle Kern ist chemisch nicht verändert und besteht noch aus Eisenphosphat. Der Randbereich ist chemisch zu Lithiumeisenphosphat umgewandelt und weist eine graue Farbe auf. Dies lieferte erste Hinweise auf einen Farbumschlag. Zu beachten ist, dass das so erzeugte Lithiumeisenphosphat vermutlich eine Kristallstruktur aufweist, die von der typischen Olivinstruktur von LFP für Batterieanwendungen abweicht.

Die Abbildung B.9 zeigt die Messung an einer Zelle, in der ausschließlich der Aluminium-Stromableiter mit PVDF-Binder als Kathode eingesetzt wurde. Als Gegenelektrode diente Lithium-Metall. Es ist keine Änderung der Reflektivität beobachtbar, so dass der PVDF-Binder, der Aluminium-Stromableiter oder der Elektrolyt als Ursache für die optische Veränderung auszuschließen sind.

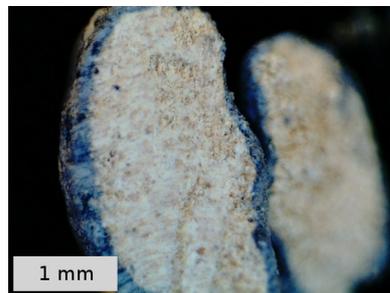


Abbildung B.8 Ein Eisenphosphat-Korn nach der Behandlung mit Butyllithium in der Glovebox.

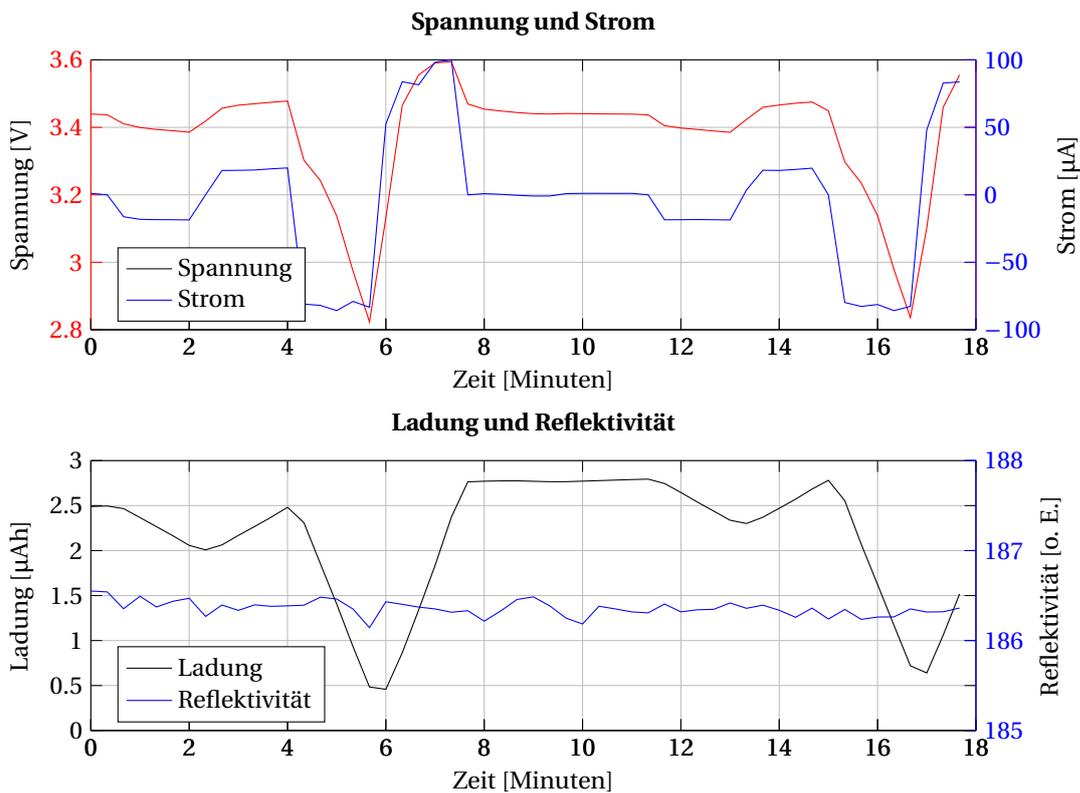
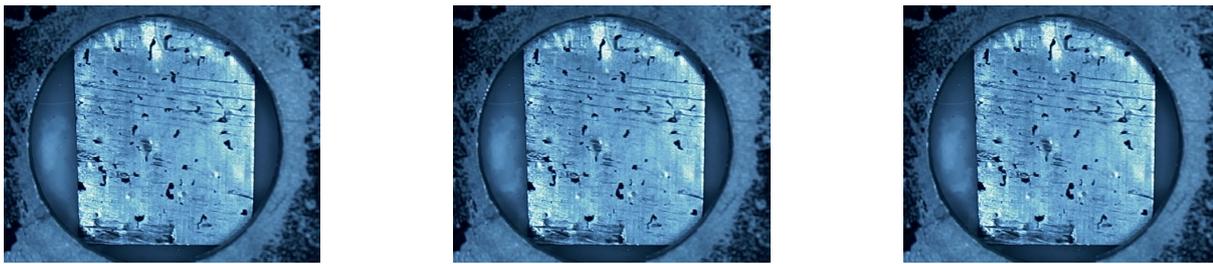


Abbildung B.9 Beobachtung einer Blindprobe aus PVDF-Binder auf Aluminium. **Oben:** Ausgewählte Bildausschnitte aus der Messung. Es sind keine Farbveränderungen zu beobachten. **Mitte:** Die Spannung und der Stromverlauf während der Messung. **Unten:** Der Verlauf des Ladezustandes und der gleichförmige Verlauf der Reflektivität während der Messung. Daten aus Versuch MR28Z1P01.

## B.4 Übersicht über ausgewählte Messreihen

Im Folgenden wird eine Auswahl an Messdaten aus verschiedenen Versuchsreihen gezeigt. Gezeigt wird zunächst der Einfluss der Zykliergeschwindigkeit auf die Ausbildung der Hysterese (Abbildungen B.10-B.13). Es folgen Messdaten aus einer Zelle mit gemeinsam kontaktierter LFP+ITO-Elektrode sowie ITO-Elektrode (Abbildungen B.14-B.15), Verläufe mit guter Übereinstimmung zwischen Reflektivität und Ladezustand (Abbildungen B.16-B.23), Messungen mit starker Hysterese und Ladungsdrift (Abbildungen B.20-B.21), Messdaten an  $\text{LiMnPO}_4+\text{C}$  (Abbildungen B.24-B.25), verschiedene Zykliergeschwindigkeiten (Abbildungen 4.9-B.27) sowie stufenförmige Verläufe (Abbildungen B.28-B.30).

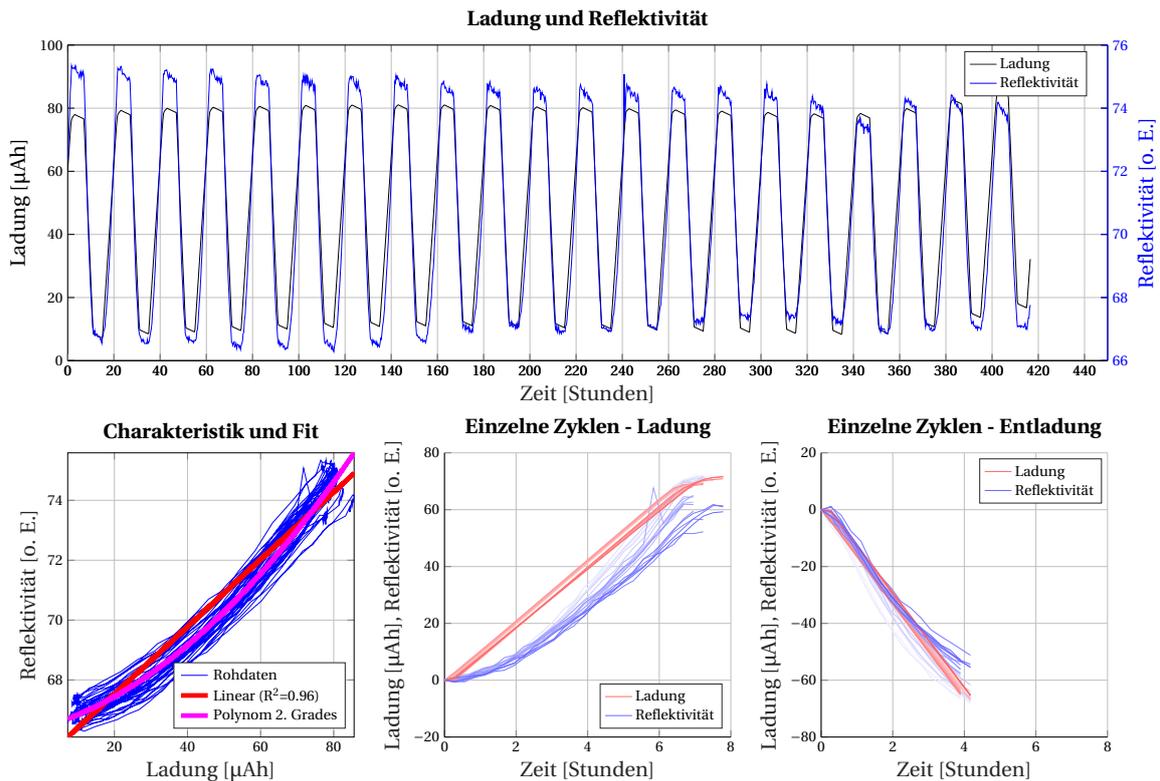


Abbildung B.10 Sehr guter Zusammenhang zwischen Reflektivität und Ladung. Daten aus Versuch MR17Z2P2. 26% ITO, Aufbau typ D.

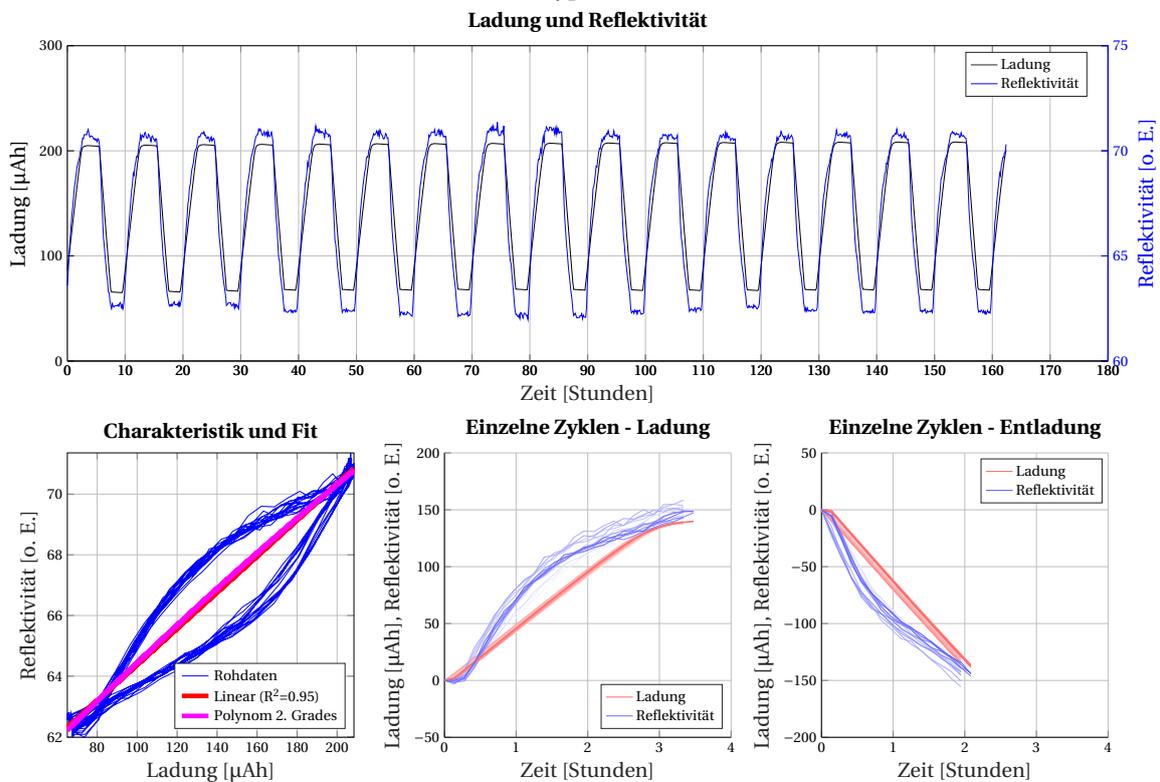


Abbildung B.11 Hysterese bei doppelter Zyklierrate verglichen mit Abbildung B.10 und ansonsten identischer Zellenparameter. Daten aus Versuch MR17Z2P3. 26% ITO, Aufbau typ D.

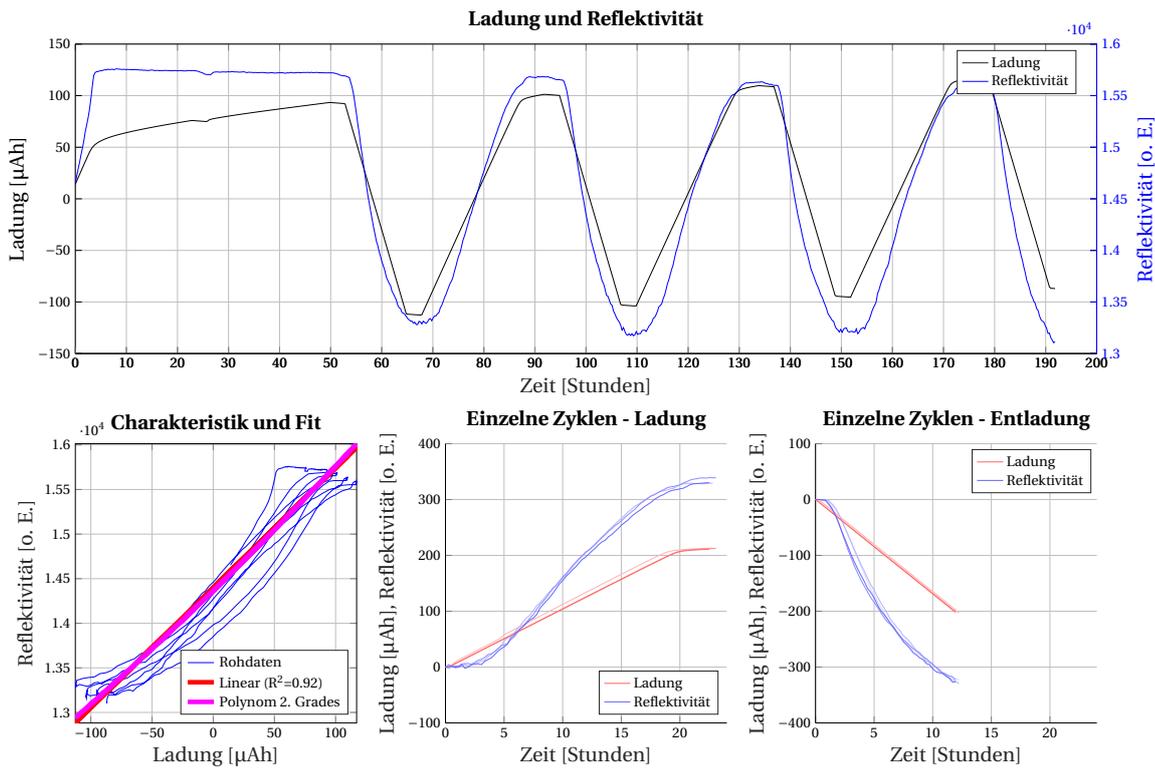


Abbildung B.12 Geringe Hysterese bei niedriger Zykliegergeschwindigkeit. Daten aus Versuch MR20Z4P04. 26% ITO, Aufbau typ D.

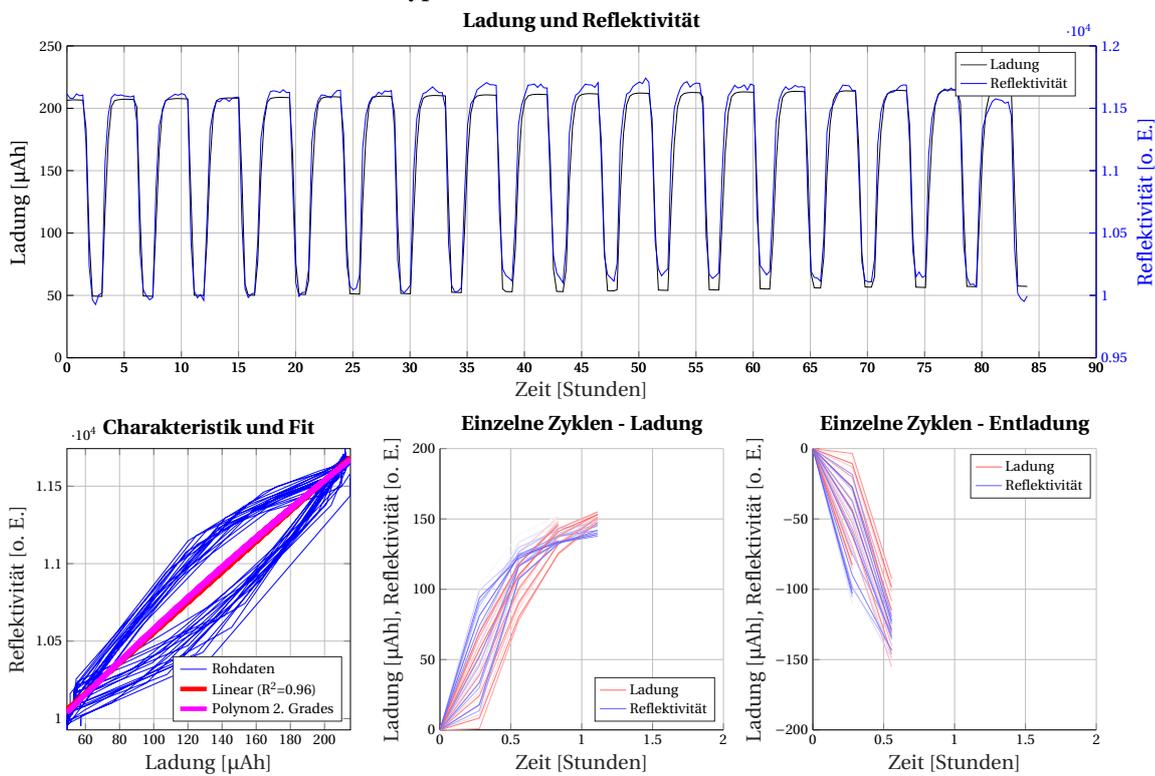


Abbildung B.13 Ausgeprägte Hysterese bei hoher Zykliegergeschwindigkeit, ansonsten identische Parameter wie in Abbildung B.12. Daten aus Versuch MR20Z4P05. 26% ITO, Aufbau typ B.

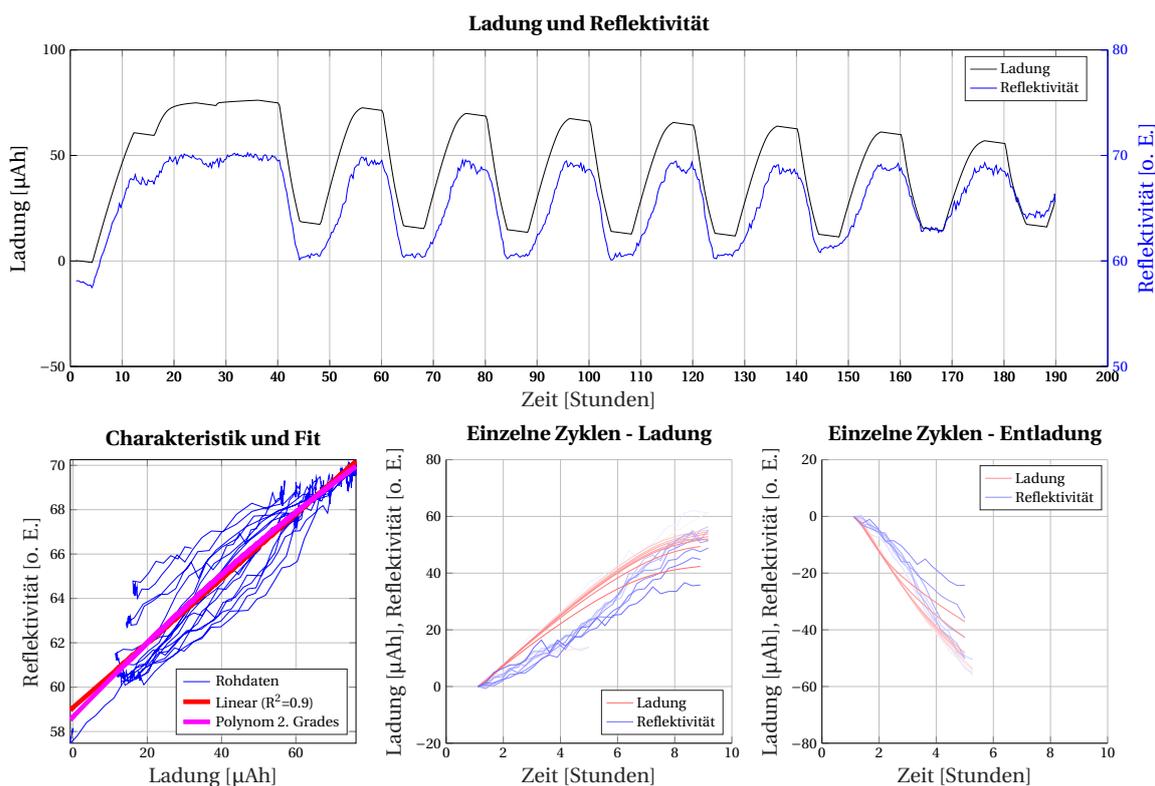


Abbildung B.14 Verlauf der LFP+ITO-Elektrode in einer Zelle mit elektrisch gemeinsam kontaktierter ITO- und LFP+ITO-Kathode. Daten aus Versuch MR18Z3P1. 26% ITO, Aufbau typ C.

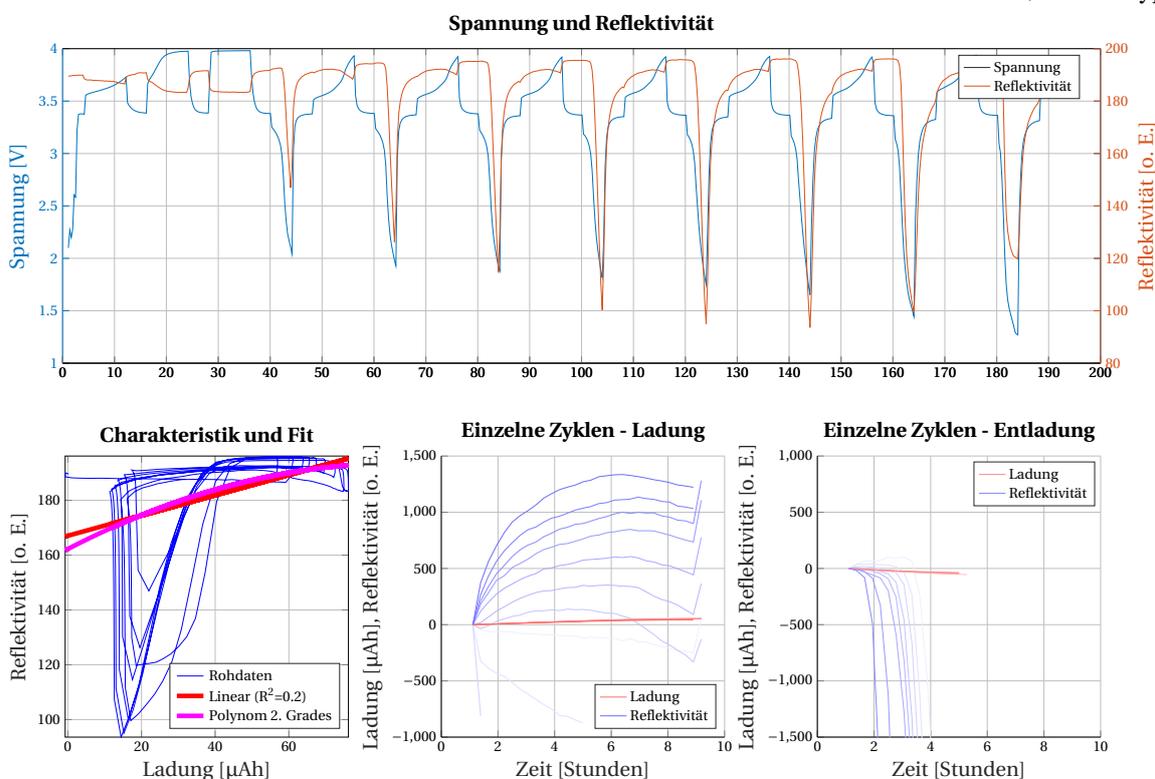


Abbildung B.15 Siehe B.14, ausgewertet ist die ITO-Elektrode. Oben ist der Spannungsverlauf gezeigt. Daten aus Versuch MR18Z3P1ito. 100% ITO, Aufbau typ C.

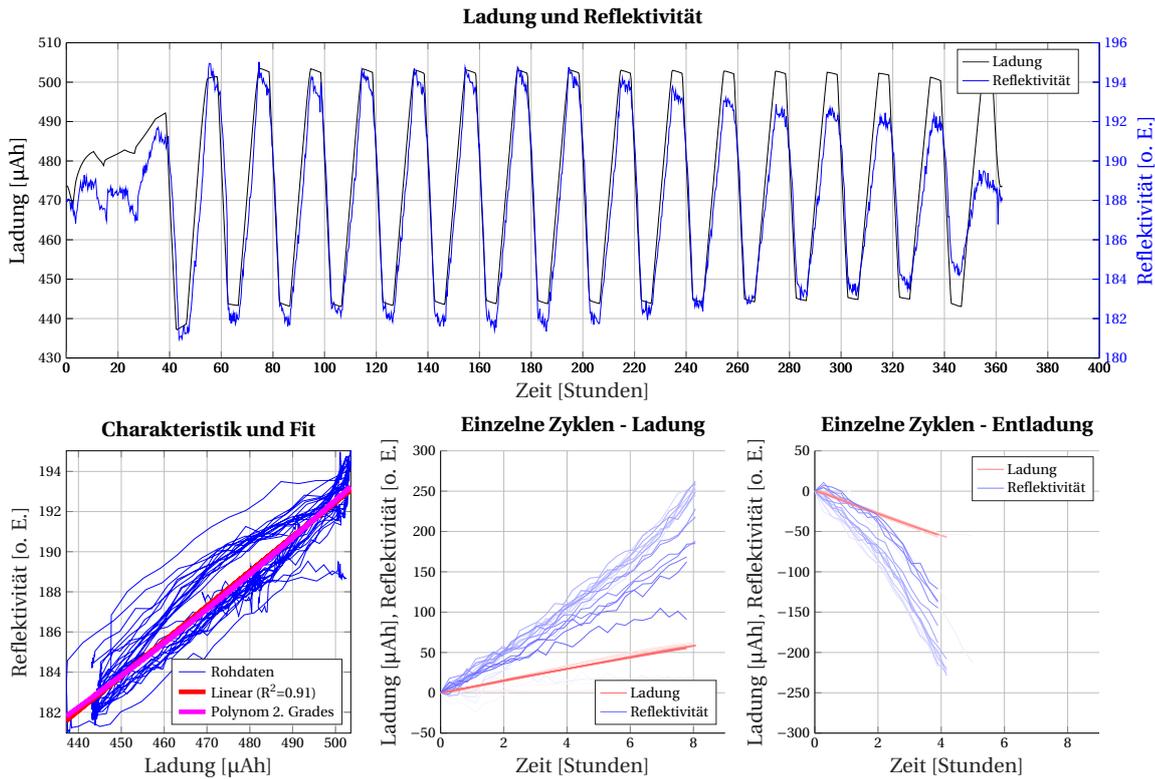


Abbildung B.16 Eine Abschwächung des optischen Effekts führt zu Fehlern. Daten aus Versuch MR13Z3P2. 26% ITO, Aufbau typ B.

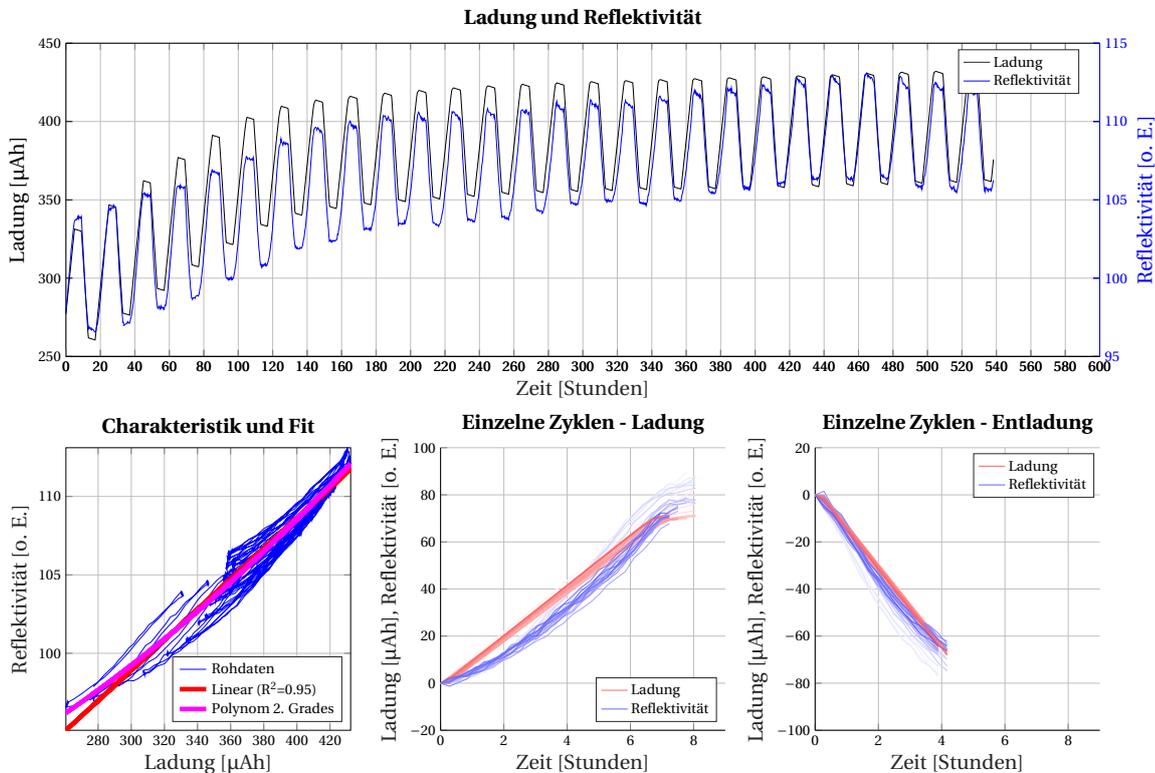


Abbildung B.17 Guter Zusammenhang auch während der Ladungsdrift. Daten aus Versuch MR17Z1P1. 26% ITO, Aufbau typ D.

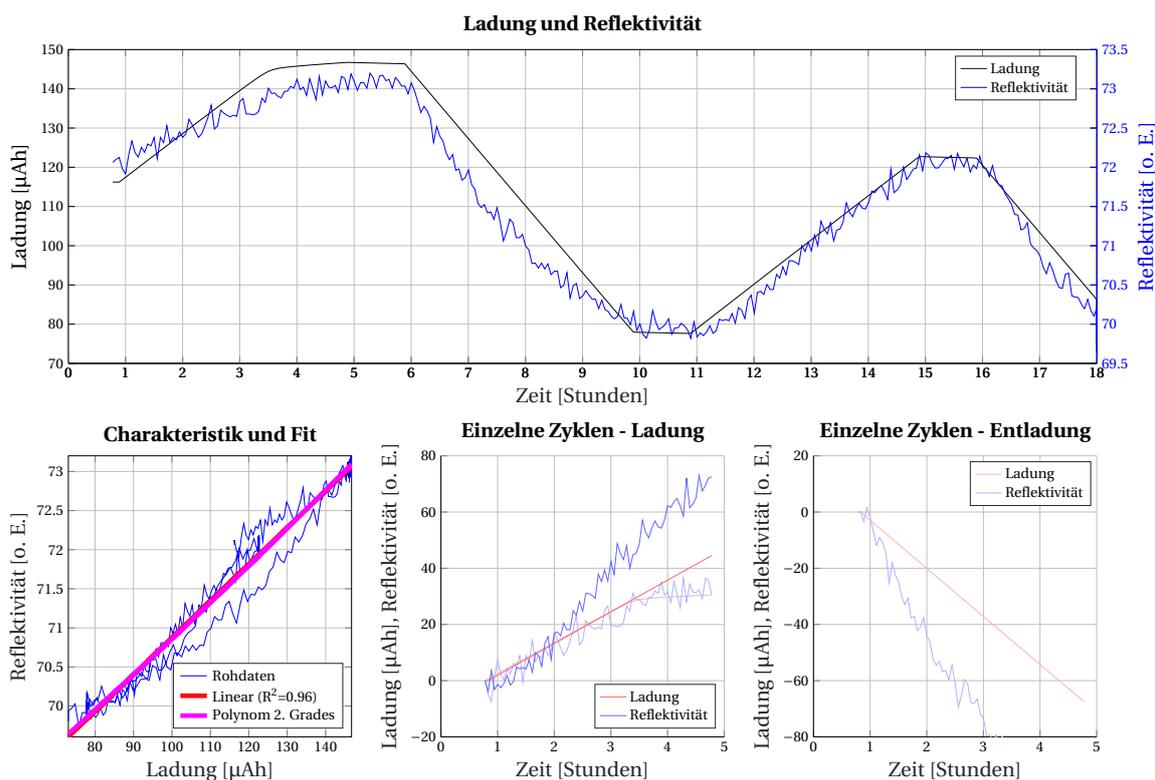


Abbildung B.18 Guter Zusammenhang zwischen Reflektivität und Ladung. Daten aus Versuch MR17Z2P11. 26% ITO, Aufbau typ D.

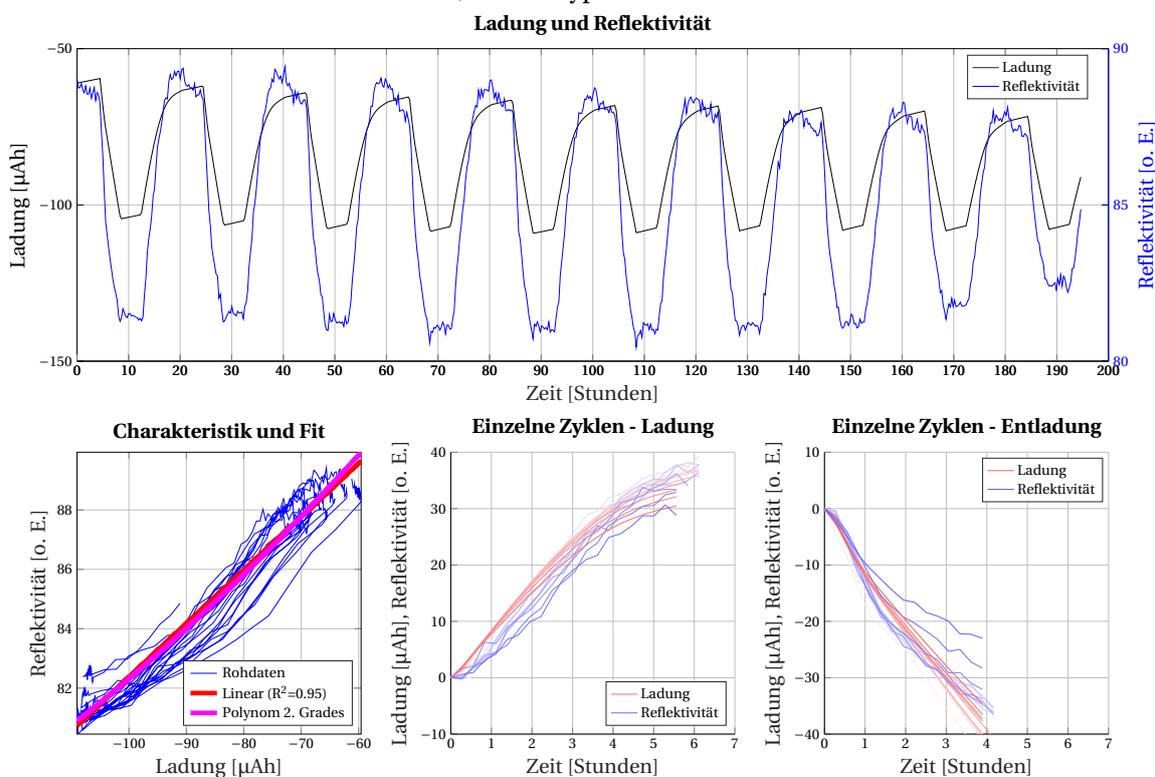


Abbildung B.19 Guter Zusammenhang zwischen Reflektivität und Ladung. Daten aus Versuch MR17Z4P1. 41% ITO, Aufbau typ B.

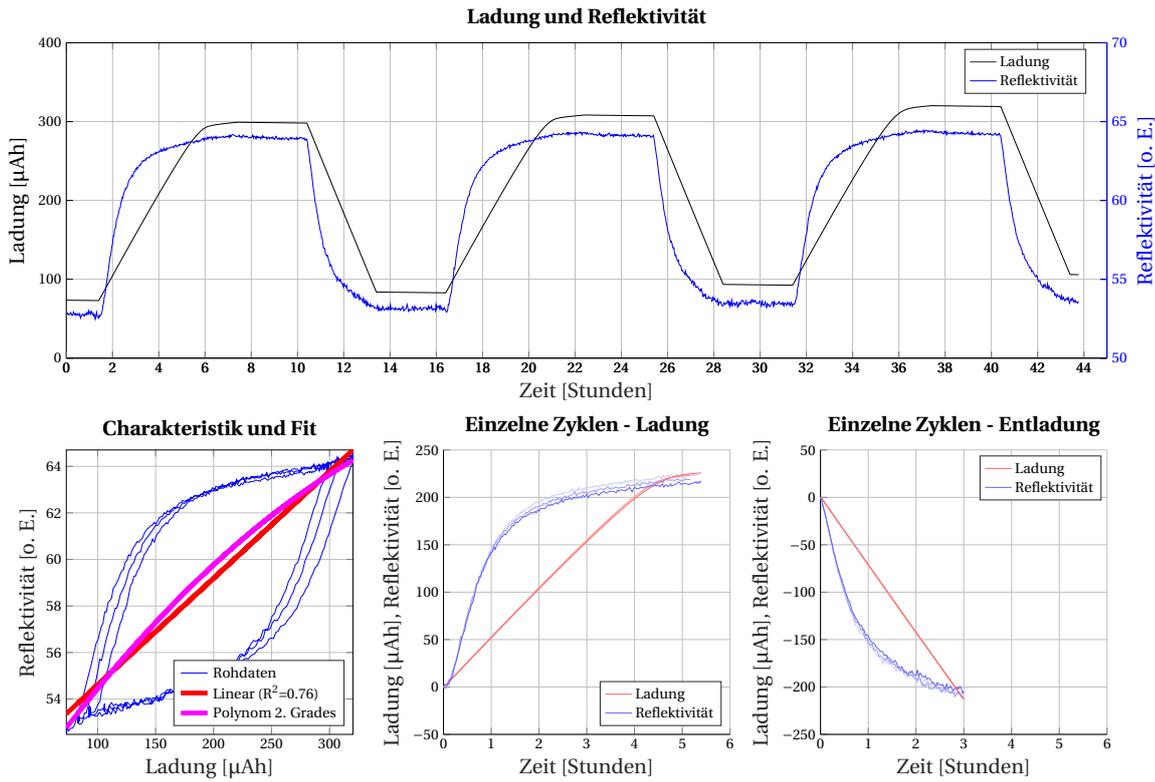


Abbildung B.20 Sehr ausgeprägte Hysterese. Daten aus Versuch MR20Z3P03. 26% ITO, Aufbau typ B.

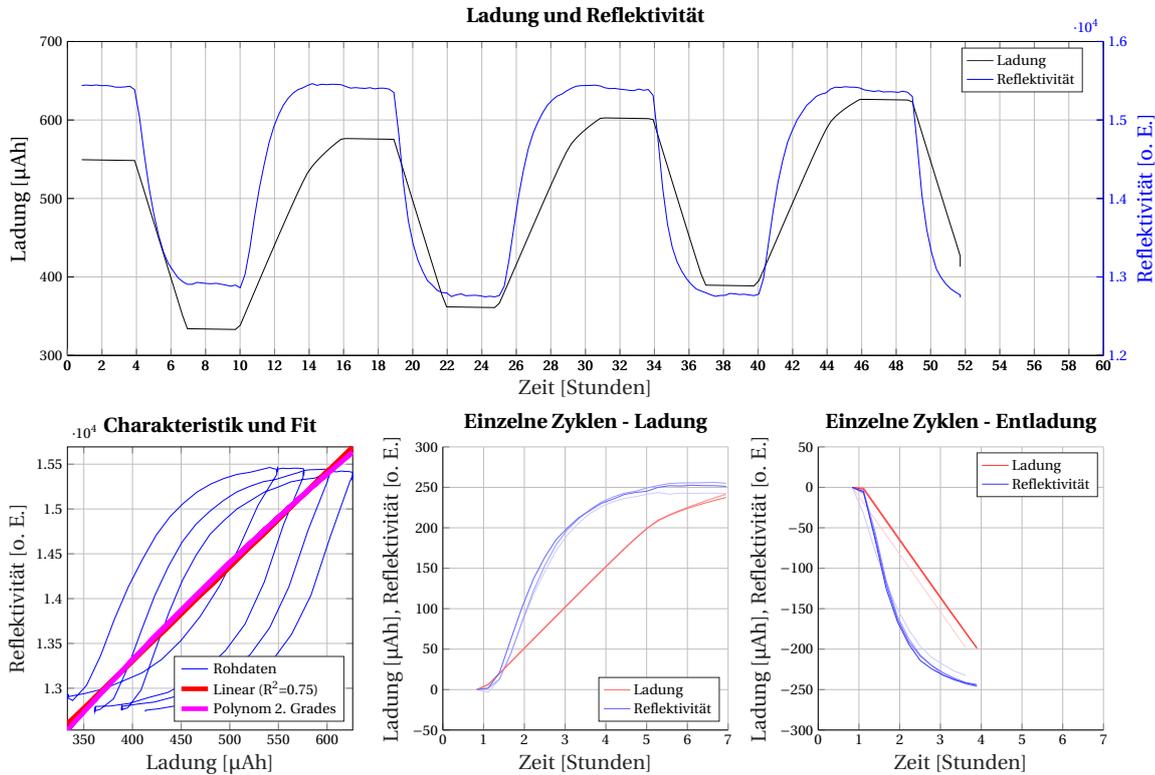


Abbildung B.21 Sehr ausgeprägte Hysterese. Zusätzlich tritt eine Ladungsdrift auf, so dass die Hysterese in jeder Messung weiter nach rechts rückt. Daten aus Versuch MR20Z4P03. 26% ITO, Aufbau typ B.

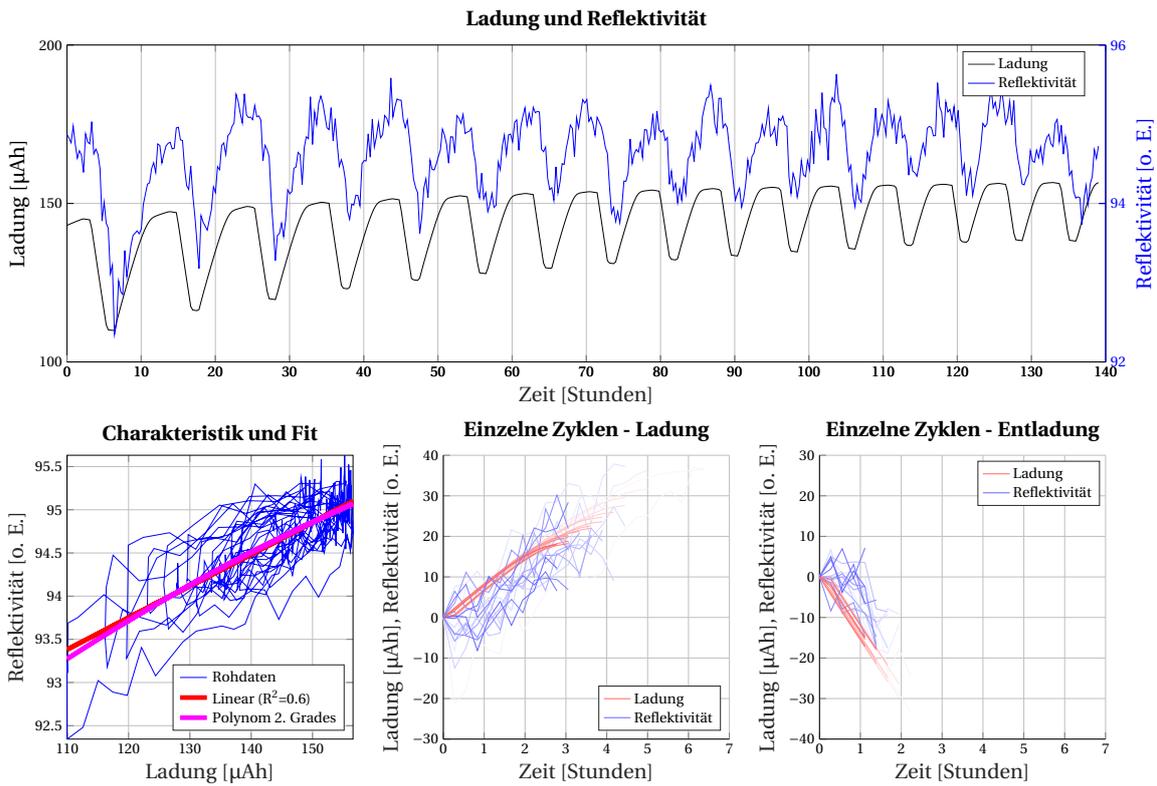


Abbildung B.22 Sehr geringe Aussteuerung des optischen Signals, daher schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Daten aus Versuch MR21Z3P01. 26% ITO, Aufbau typ B.

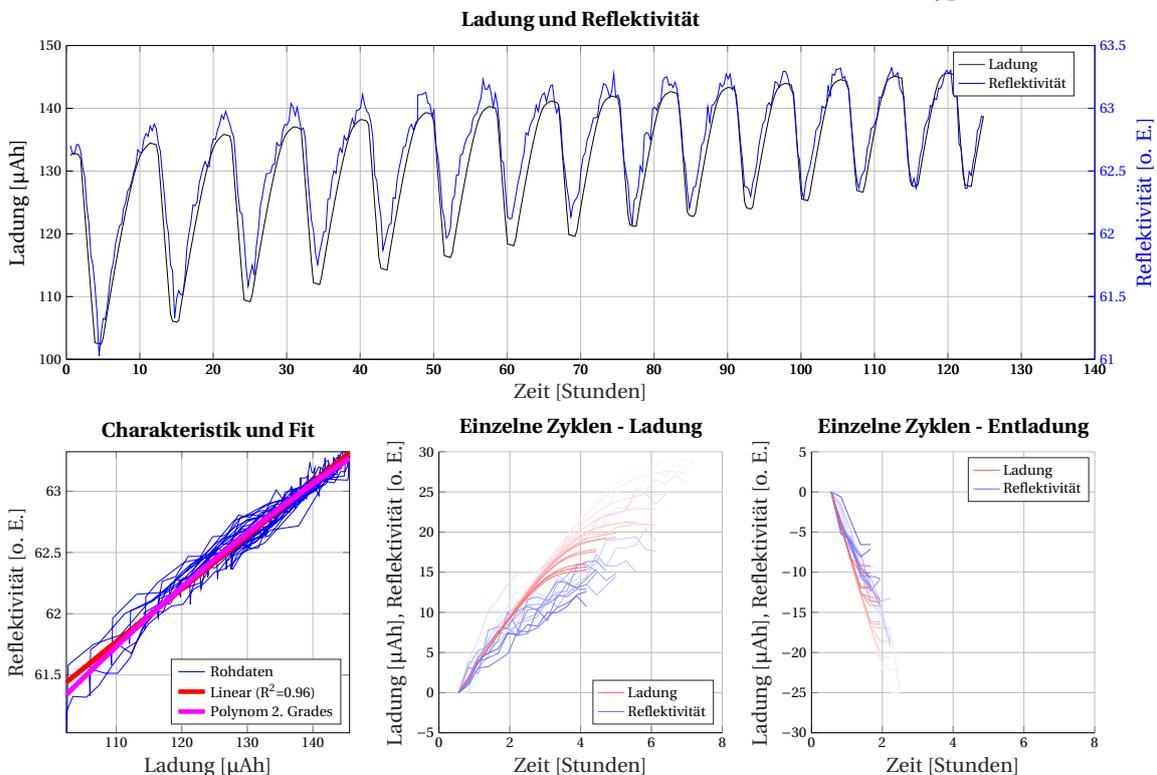


Abbildung B.23 Guter Zusammenhang zwischen Reflektivität und Ladung auch während der Ladungsdrift. Daten aus Versuch MR21Z4P01. 26% ITO, Aufbau typ B.

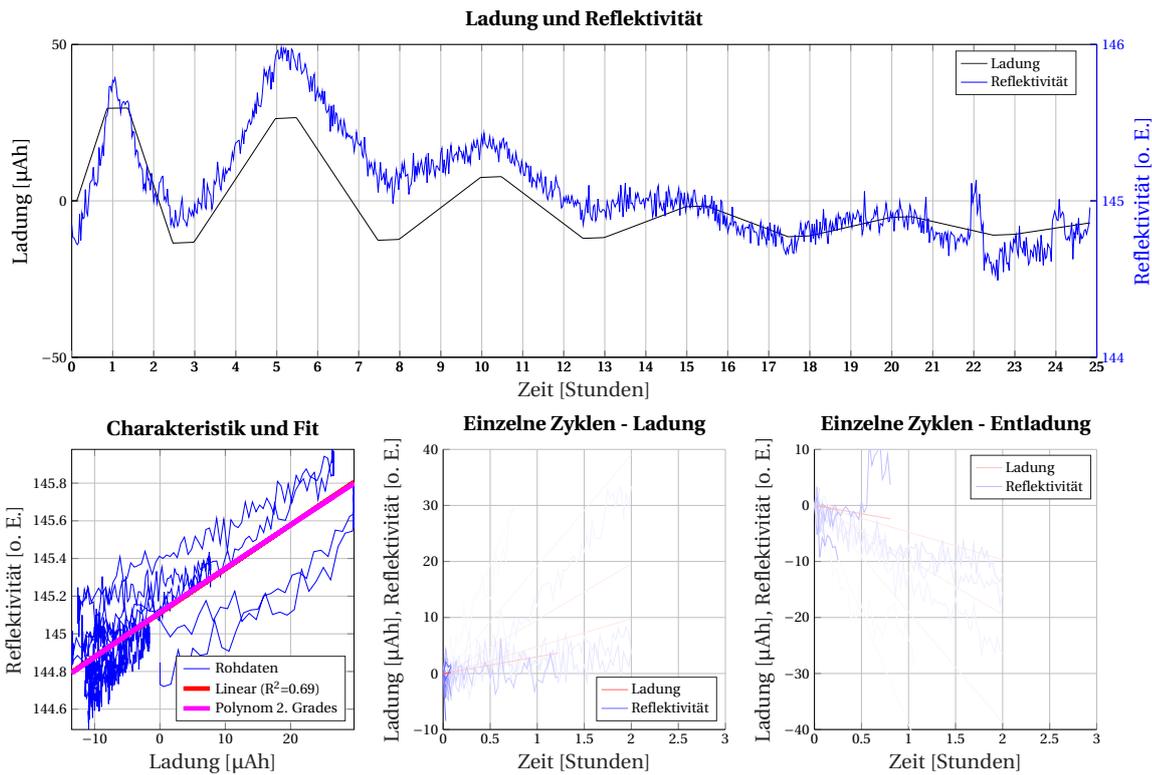


Abbildung B.24 Messdaten von Versuchen an  $\text{LiMnPO}_4$ , die im Rahmen des Forschungsbesuches an der Peking University in Shenzhen erfolgten. Der sehr geringe Messausschlag führt zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Daten aus Versuch CMR2P03.  $\text{LiMnPO}_4+\text{C}$ , Aufbau typ B.

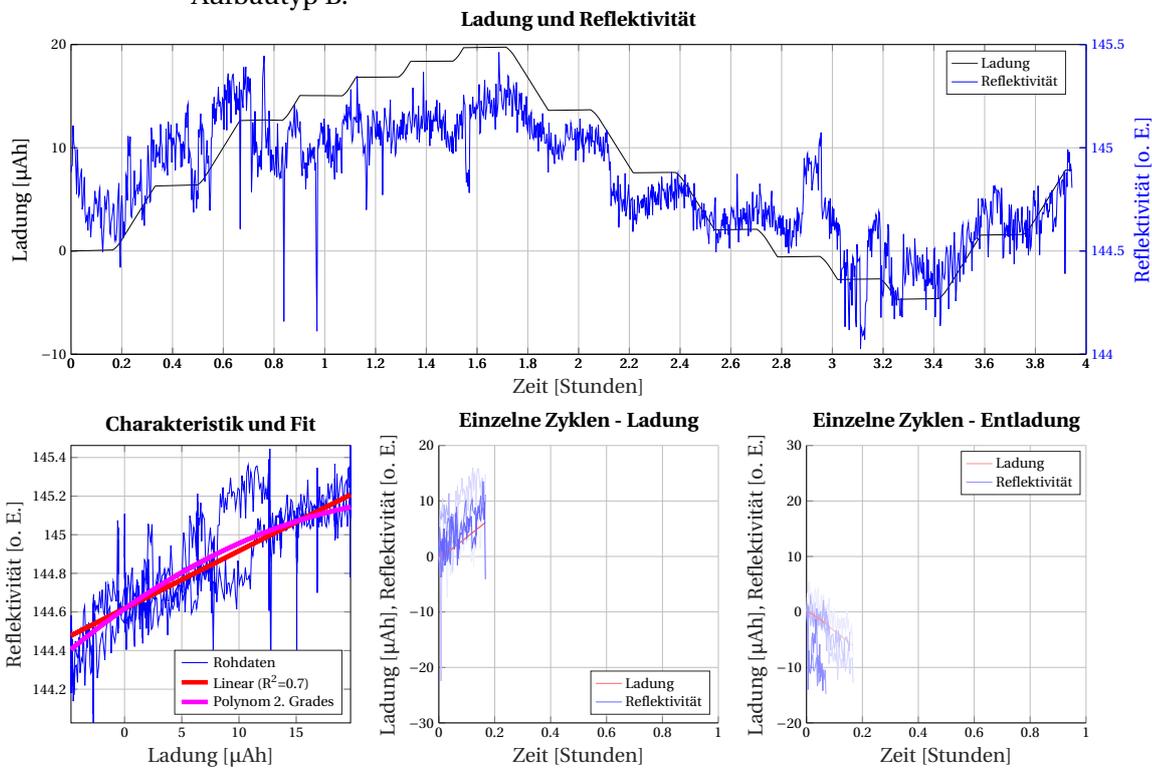


Abbildung B.25 Messdaten von Versuchen an  $\text{LiMnPO}_4$ , die im Rahmen des Forschungsbesuches an der Peking University in Shenzhen erfolgten. Daten aus Versuch CMR2P05.  $\text{LiMnPO}_4+\text{C}$ , Aufbau typ B.

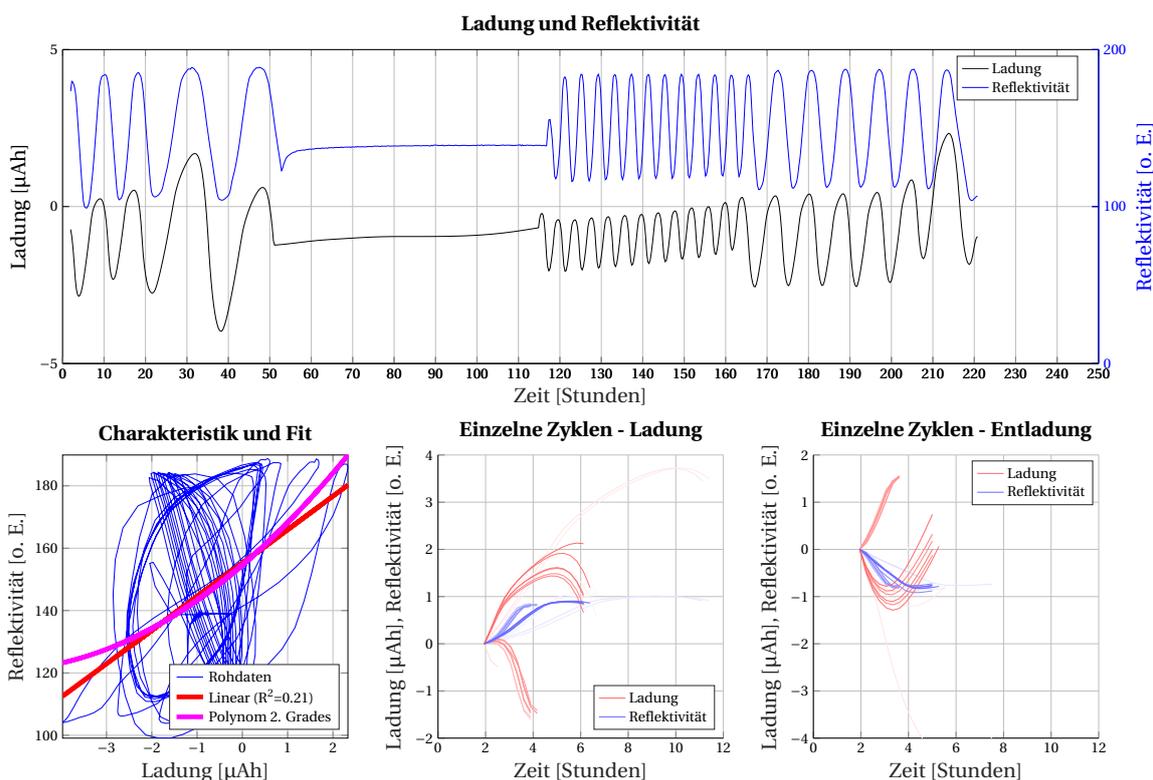


Abbildung B.26 Lade- und Entladevorgang mit sinusförmiger Anregung. Dabei ist eine starkes Nachlaufen des optischen Signals bei hohen Frequenzen zu erkennen. Daten aus Versuch MR16Z2P2. 100% ITO, Aufbau typ B.

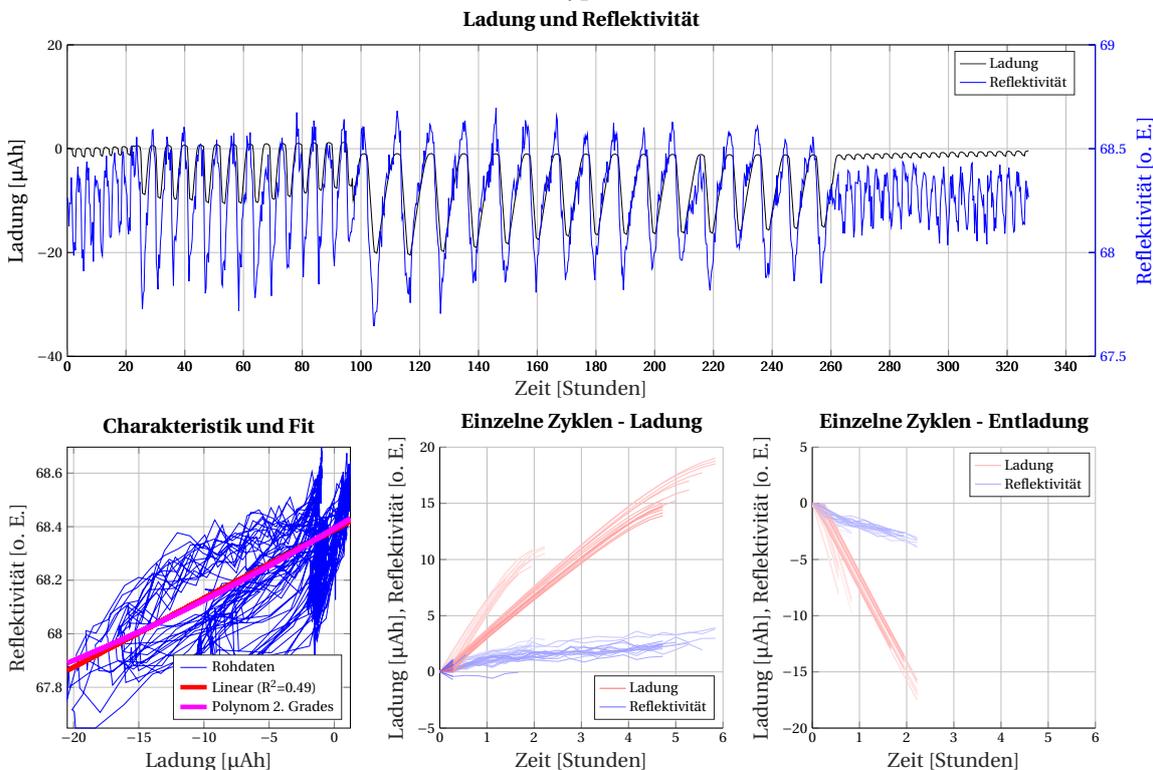


Abbildung B.27 Verschiedene Zyklierungsgeschwindigkeiten in einem Versuch. In der Charakteristik bilden sich dabei zwei Hysteresen aus. Daten aus Versuch MR21Z4P02. 26% ITO, Aufbau typ B.

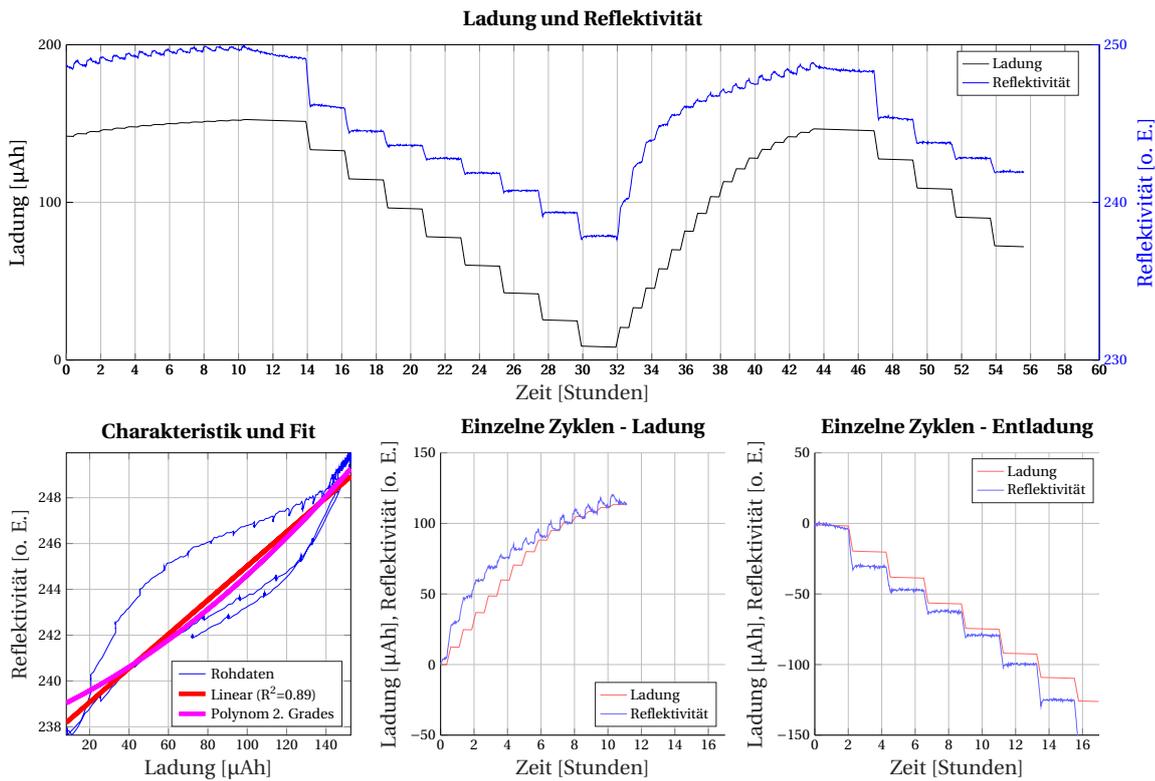


Abbildung B.28 Stufenförmiger Lade- und Entladeprozess. Daten aus Versuch MR17Z2P5. 26% ITO, Aufbau typ D.

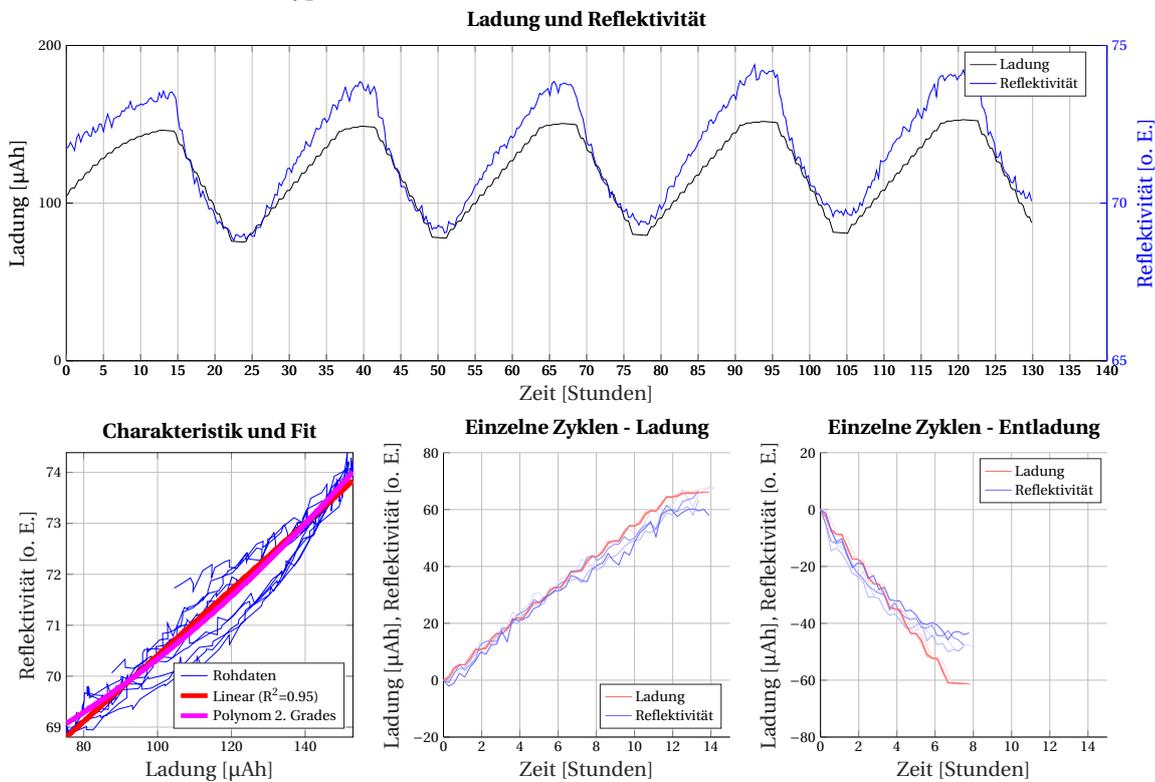


Abbildung B.29 Stufenförmiger Lade- und Entladeprozess. Daten aus Versuch MR17Z2P6. 26% ITO, Aufbau typ D.

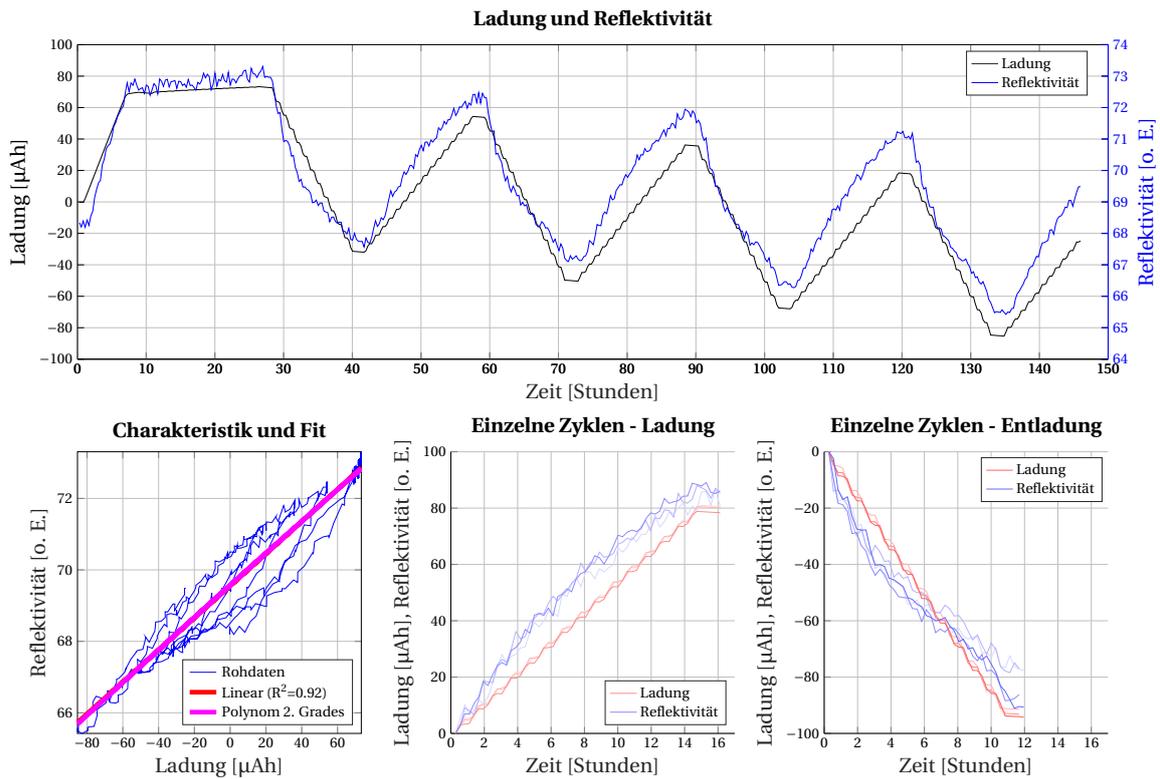


Abbildung B.30 Stufenförmiger Lade- und Entladeprozess. Daten aus Versuch MR17Z2P7. 26% ITO, Aufbauartyp D.



# Anhang C: Software und Dokumentation

## C.1 Programmskripte

Die optischen und elektrischen Messdaten werden während der Versuche automatisiert erfasst und als Dateien gespeichert. Für eine umfassende Analyse werden diese Daten zusammengeführt und ihre Abhängigkeiten betrachtet. Die Auswertung erfolgt in eigenentwickelter Software. Überwiegend werden Matlab-Skripte eingesetzt. Einzelne rechenaufwändige Funktionen, wie die Verknüpfung von Bilddaten und elektrischen Messdaten, sind in kompilierte Programme ausgelagert, die in C geschrieben wurden. Diese Funktionen wurden aus den interpretierten Matlab-Skripten heraus aufgerufen. Eine typische Abfolge ist in Tabelle C.1 gezeigt.

	<b>config.m</b> - Definition der auszuwertenden Flächen - Definition der Ordnerpfade für Ein- und Ausgaben		
	↓↑		
	<b>m01_imageRead</b> - Interaktive Auswahl der auszuwertenden Flächen - Extraktion der Reflektivitätswerte aus den Bilddaten - Voransicht des Datensatzes (kein Speichern)		
	↓		
<b>m02_plotCreate</b> - Erstellen und Speichern verschiedener Darstellungen der Datensätze	<b>m03_videoCreate</b> - Erstellung von Frames für Videodateien	<b>m04_imageDiff</b> - Kontrastverstärkung und andere Verfahren für die orts aufgelöste Bilddatenanalyse	<b>m05_profile</b> - Profilwertdarstellung

Tabelle C.1 Übersicht über die entstandenen Matlab-Skripte für die Datenauswertung

Die Messdaten wurden in einer verallgemeinerten Struktur abgelegt und nach Datenart (Bild, Spektrum, elektrische Messdaten) aufgeteilt. Eine Messreihe (Messreihe, MRxx) umfasst alle Zellen, die an einem Tag aufgebaut wurden. Bis zu vier Zellen konnten parallel aufgebaut werden (Zellen, Zx). Dabei wurden in den Messreihen teilweise gleiche, teilweise unterschiedliche Ziele verfolgt und Materialien eingesetzt. Die Anordnung der Elektroden erfolgte in den Aufbautypen A-F (siehe Abschnitt 3.3.2). Die einzelnen Datenbereiche, auf die sich eine Analyse bezieht, werden durch eine fortlaufende Nummer gekennzeichnet (Part, Pxx). Hierbei handelte es sich um Bildfolgen im Zyklbetrieb mit Mikroskopkameras oder Daten aus Aufnahmen mit optischen Spektrometern oder dem Raman-Spektrometer sowie den entsprechenden elektrischen Daten. Eine typische Ordnerstruktur ist in Tabelle C.2 gezeigt.

Hauptordner	Unterordner	Inhalt des Unterordners
Ordner: MR##Z#P## z. B. Messreihe 12 Zelle 3 Messabschnitt 02 → im Beispiel: MR12Z3P02	Data	elektrische Messdaten
	Images	Bilddaten
	Spectra	Spektren (Spektrometer, Raman-Mikroskop)
	Output	Ausgabedaten (Plots, Bilder, Videos, Daten)
	Scripts	Auswerteskripte
	Stacking	Skripte und Dateien für das Bild-Stacking

Tabelle C.2 Organisation der Datenspeicherung und -verarbeitung.

## C.2 Materialzusammensetzungen und Messreihen

Die durchgeführten Messungen, die hergestellten Materialien und die genauen Zusammensetzungen wurden handschriftlich und elektronisch festgehalten. Eine Kurzfassung der Versuchsziele, Besonderheiten sowie der Ergebnisse findet sich in Tabelle C.3. Die aus den jeweiligen Elektroden aufgebauten Zellen sind Messreihen zugeordnet, diese stellt die Tabelle C.4 in der Übersicht dar. Die verwendeten erstellten Elektrodenmaterialien sind in Tabelle C.5 aufgelistet.

MR	Zielsetzung	Bemerkung	Bewertung
1	Voruntersuchungen, noch kein Markermaterial eingesetzt	Serieller Aufbau, kleines 2-mm-Fenster; 5 Aufbauten mit Graphitanode, 3 Aufbauten mit Lithium-Metall	Keine Effekte nutzbar. Als Gegenelektrode zeigte sich Lithium-Metall stabiler als Graphit
2	Untersuchungen mit Eisenphosphat mit ITO-Beimengung	Jeweils zwei Zellen parallel aufgebaut	Zellen sind entladbar, allerdings kein Aufladen möglich; Bei Entladung ist deutliche, irreversible Verfärbung beobachtbar
3	Reproduzierbarkeit und Reversibilität, Aufbau identisch zu MR2	siehe MR2	siehe MR2
4	siehe MR3	siehe MR3	siehe MR3
5	siehe MR3	siehe MR3	siehe MR3
6	Vergleich von LFP+C und Eisenphosphat+C	Jeweils zwei Zellen parallel aufgebaut	Eine geringer, reversibler optischer Effekt an LFP+C wurde festgestellt
7	Vergleich von LFP+C und LFP+ITO; Sputter-LFP auf Aluminium-Stromableitern	Ab MR7 vier Zellen verfügbar, für unterschiedliche Aufbauten parallel genutzt	LFP+ITO zeigte einen gut beobachtbaren, reversiblen Effekt; Sputter-LFP ohne Batterieverhalten
8	Vergleich von LFP+C und reinem LFP; Beobachtung der Graphitanode	Für die Graphitanode wurde Lithium-Metall als Kathode gewählt	Reines LFP zeigte kein Batterieverhalten; die Graphitanode zeigte eine nicht-reversible Verfärbung
9	Vergleich reines LFP und LFP+ITO sowie Beobachtung der Graphitanode	Für die Graphitelektrode wurde Lithium-Metall als Gegenelektrode gewählt	Bestätigung der vorhergehenden Ergebnisse
10	Vergleich von LFP+C und reinem LFP sowie Beobachtung der Graphitanode	Für die Graphitelektrode wurde Lithium-Metall als Gegenelektrode gewählt	Bestätigung der vorhergehenden Ergebnisse
11	Vergleich von LFP+C, reinem LFP sowie Eisenphosphat+ITO		Bestätigung der vorhergehenden Ergebnisse

## C.2. MATERIALZUSAMMENSETZUNGEN UND MESSREIHEN

12	Reproduzierbarkeit des Effekts an LFP+ITO	Vier identische Zellen mit gleichem LFP+ITO-Material	Reproduzierbarkeit gezeigt
13	Reproduzierbarkeit des Effekts an LFP+ITO	Vier identische Zellen mit gleichem LFP+ITO-Material; Ausfall Zelle 1 (undicht)	Reproduzierbarkeit gezeigt
14	Reproduzierbarkeit des Effekts an LFP+ITO	Ersatz für die ausgefallene Zelle 1 der Messreihe 13	Reproduzierbarkeit gezeigt
15	Reproduzierbarkeit des Effekts an LFP+ITO	Vier identische Zellen mit dem gleichen LFP+ITO-Material	Reproduzierbarkeit gezeigt
16	Untersuchung von ITO-Kathoden sowie von kommerziellen LFP+C-Kathoden	Je zwei Zellen für die einzelnen Untersuchungsziele	ITO zeigt spannungsabhängigen optischen Effekt. Kein optischer Effekt an kommerziellen LFP+C-Kathoden
17	Beobachtung der Elektrodenrückseite von LFP+ITO, ähnlich typischen kommerziellen Zellenaubauten	Aufbautyp D mit ITO-Sputterbeschichtung auf Glas als Stromableiter	Ladungsabhängigkeit flächenintegral auch an der Rückseite
18	Gleichzeitige Beobachtung von zwei Kathoden: LFP+ITO und reines ITO	Kathoden sind gemeinsam kontaktiert und werden zeitgleich im Sichtfenster beobachtet, Bautyp C	Spannungs- und ladungsabhängiges Verhalten deutlich gezeigt
19	Raman-Spektroskopie an LFP+ITO und Eisenphosphat+ITO	Fensterzelle im Raman-Mikroskop beobachtet	Untersuchung der chemischen Vorgänge in der Elektrode möglich
20	Validierung der Messungen an der Elektrodenrückseite	Aufbautyp D mit ITO-Sputterbeschichtung	Reproduzierbarkeit gezeigt
21	Reproduzierbarkeit des Effekts in LFP+ITO		Effekt ist stabil
22	Vergleich verschiedener Beimengungen von ITO in LFP+ITO-Zellen	Aufbautyp B mit Spektrometer, Suche nach Wellenlängenabhängigkeit	Keine Hinweise auf Wellenlängenabhängigkeit
23	Spektroskopie und Vergleich verschiedener ITO-Anteile sowie einer Graphitanode	Aufbautyp B mit Spektrometer; ein Glasfenster im Aufbau zerbrochen	Hinweis auf Wellenlängenabhängigkeit um 400 nm gefunden, in späteren Untersuchungen nicht bestätigt
24	Spektroskopie von reinen ITO-Elektroden	Aufbautyp B mit Spektrometer	Versuch zur Verifikation
25	Spektroskopie von reinen ITO-Elektroden und LFP+ITO	Aufbautyp B mit Spektrometer	Verschiebung des Spektrumsschwerpunkts an ITO-Elektroden. Keine spektrale Abhängigkeit an LFP-Elektrode
26	Untersuchung von reinen ITO-Elektroden und LFP+ITO mittels UV-Spektroskopie	Aufbautyp B mit Spektrometer	Keine Wellenlängenabhängigkeit im UV-Bereich gefunden
27	Untersuchung von reinem Bindermaterial und verschiedene LFP+ITO-Mischungen	Verwendung einer Elektrode ohne Aktivmaterial und Leitmittel	Reines Bindermaterial zeigt keinen Effekt (negative Blindprobe erfolgreich)
28	Validierung von MR27	Siehe MR27	Reproduzierbarkeit bestätigt
29	ITO-Sputterbeschichtung auf Glas untersucht	Glasscheibe mit einer dünnen Schicht ITO beschichtet	Sputter-ITO zeigt spannungsabhängige metallische Verfärbung

30	Spektroskopie an einer Graphitanode, einer LFP+C-Kathode und zwei Sputter-ITO-Elektroden	LFP+C und Graphitanode nebeneinander angeordnet, damit sind Kathode und Anode gleichzeitig beobachtbar	Spektrometrische Beobachtungen an Sputter-ITO verifiziert; Dendritenbildung an der Graphitanode beobachtet
31	Faseruntersuchungen an Kunststoff-LWL	Verwendung von ITO-Slurry auf Kunststoff-LWL	Kunststoff-LWL werden vom Slurry-Lösemittel sowie vom Elektrolyten angegriffen
32	Faseruntersuchungen an Pouchzellen	Ätzen von Glasfasern, Einbringung in Elektroden und Aufbau von Pouchzellen	Der optische Effekt wirkt auch an in Zellen implantierten Fasern; Effekte an reinem ITO und an LFP+ITO vergleichbar wie bei den Fensterzellen
33	Bestimmung der Kapazitäten verschiedener Mischungen	14 Zellen in ECC-Std-Pat-Zellen mit einander zugewandten Elektroden	Zusammenhang zwischen nutzbarer Kapazität und ITO-Beimischung wurde gezeigt; Elektroden nur mit LFP/ITO ohne nutzbare Kapazität

Tabelle C.3: Übersicht über die durchgeführten Messungen

## C.2. MATERIALZUSAMMENSETZUNGEN UND MESSREIHEN

MRI									
		Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4	
		Anode	Kathode	An.	Kath.	An.	Kath.	An.	Kath.
		E-C	I-1	E-C	I-5	E-C	I-3	E-C	E-LFP
		Zelle 5		Zelle 6		Zelle 7		Zelle 8	
		Anode	Kathode	An.	Kath.	An.	Kath.	An.	Kath.
		Li	I-3	Li	I-5	E-C	I-5	Li	I-5
MR	Datum	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4	
		Anode	Kathode	An.	Kath.	An.	Kath.	An.	Kath.
2	2014-03-28	Li	V-4	Li	V-4				
3	2014-04-07	Li	V-4	Li	V-4				
4	2014-04-15	Li	V-4	Li	V-4				
5	2014-04-25	Li	V-4	Li	V-4				
6	2014-05-12	Li	I-1	Li	V-4				
7	2014-05-23	Li	I-1	Li	V-2	Li	S-LFP	Li	S-LFP
8	2014-06-11	Li	I-1	Li	I-5	E-C	Li	E-C	Li
9	2014-06-20	Li	I-5	Li	V-2	E-C	Li	E-C	Li
10	2014-07-04	Li	I-1	Li	I-5	E-C	Li	E-C	Li
11	2014-07-23	Li	I-5	Li	V-2	Li	V-4	Li	V-4
12	2014-08-08	Li	V-2	- a)		Li	V-2	Li	V-2
13	2014-10-07	Li	V-2	Li	V-2	Li	V-2	Li	V-2
14	2014-11-26	Li	V-2						
15	2014-12-17	Li	V-2	Li	V-2	Li	V-2	Li	V-2
16	2015-01-20	Li	VI-4	Li	VI-4	Li	E-LFP	Li	E-LFP
17	2015-02-13	Li	VII-2 <sup>b)</sup>	Li	VII-2 <sup>b)</sup>	Li	VII-3	Li	VII-3
18	2015-04-09					Li	VII-2/VI-4 <sup>c)</sup>	Li	VII-2/VI-4 <sup>c)</sup>
19 <sup>f)</sup>	2015-06-23								
20	2015-08-17	Li	VII-2 <sup>b)</sup>			Li	VII-2 <sup>b)</sup>	Li	VII-2 <sup>b)</sup>
21	2015-11-13					Li	V-2	Li	V-2
22	2016-03-18			Li	VI-4	Li	V-2	Li	V-3
23	2016-04-14	E-C	Li	Li	IV-1	Li	V-1	Li	V-2
24	2016-04-25	Li	VI-4	Li	VI-4				
25	2016-07-13	Li	VI-4	Li	VI-4	Li	IV-2	Li	IV-2
26 <sup>e)</sup>	2016-09	Li	VI-4	Li	VI-4	Li	IV-2	Li	IV-2
27	2016-09	Li	VII-1	Li	VII-2	Li	VII-3	Li	I-4
28	2016-09-20	Li	VII-1	Li	VII-2	Li	VII-3	Li	I-4
29	2017-04-12	Li	S-ITO <sup>d)</sup>	E-LFP	E-C	E-C	VII-2		
30	2017-04-19	E-C	E-LFP	E-C	E-LFP <sup>g)</sup>	Li	S-ITO <sup>d)</sup>	Li	S-ITO <sup>d)</sup>
31 <sup>h)</sup>	2017-06-29	Li	ITO	Li	ITO				
32 <sup>i)</sup>	2017-07-24	6 Zellen, Slurry (ITO, LFP+C, LFP+ITO) auf Glas-LWL. Pouchzellen mit Graphitanode.							
33 <sup>k)</sup>	2017-12-14	14 Zellen, ITO, LFP+C, LFP+ITO mit Lithiumanode im Bautyp F							
34 <sup>k)</sup>	2017-12-14	14 Zellen, ITO, LFP+C, LFP+ITO mit Lithiumanode im Bautyp F							

S-LFP: Sputterbeschichtung aus LFP. S-ITO: Sputterbeschichtung aus ITO. E-LFP: kommerzielle LFP-Kathode. E-C: kommerzielle Kohlenstoff-Anode a) Aufbau aus MR11Z2 als MR12Z2 weiterverwendet, b) ITO auf dem Deckglas als Stromableiter (Aufbautyp D), c) zwei Mischungen nebeneinander, d) ITO auf Glas gesputtert, kein Speicheranode, e) Zelle 1 und Zelle 3 an der mittels UV-Spektroskopie untersucht, f) nur Raman-Spektroskopie, g) Anordnung mit Anode und Kathode im Sichtfenster, h) Faseruntersuchungen mit Kunststofffasern, i) Faseruntersuchungen in Pouch-Zellen, keine Fensterzellen. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Kapitel 7 dargestellt. k) 14 Zellen, mit denen gezielt die Kapazitäten verschiedener Mischungen untersucht wurden. Zusammensetzung und Ergebnisse in Abschnitt 6.4.

Tabelle C.4 Erstellte Zellenaufbauten.

<b>Probe</b>	<b>NMP/PVDF <sup>a)</sup></b>	<b>C</b>	<b>ITO</b>	<b>LiFePO<sub>4</sub></b>	<b>FePO<sub>4</sub></b>	<b>Anteil LiFePO<sub>4</sub></b>	<b>Anteil ITO</b>	<b>Anteil FePO<sub>4</sub></b>
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[%]	[%]	[%]
I-1	622	63.4		500		79.9	0.0	0.0
I-2	625.4	46.3		515.5		82.6	0.0	0.0
I-3	631.3	31.2		531.7		84.9	0.0	0.0
I-4	631.2	15.8		546.5		87.4	0.0	0.0
I-5	636.6	0		601.3		90.4	0.0	0.0
II-1	618.8	62.8			500.2	0.0	0.0	80.0
II-3	620.1	32.3			531.5	0.0	0.0	84.9
II-5	625.1	0			562.2	0.0	0.0	90.0
III-1	626.7		63.2	500		79.9	10.1	0.0
III-2	611.9		32.5	497.1		84.1	5.5	0.0
III-3	631.7		134.4	503.2		71.8	19.2	0.0
III-4	626.2		242.9	500		62.1	30.2	0.0
III-5	624.3	62.6		500		80.0	0.0	0.0
IV-1	622.4		0	505.9		89.0	0.0	0.0
IV-2	628.8		103	503		75.2	15.4	0.0
IV-3	620.3		201.1	502.5		65.6	26.3	0.0
IV-4	622.3		403.2	505.9		52.1	41.5	0.0
IV-5	631.3	65		501.7		79.7	0.0	0.0
V-1	627.7		99.4	499.9		75.5	15.0	0.0
V-2	629.2		198.5	494.9		65.4	26.2	0.0
V-3	626.8		397.5	500.3		52.1	41.4	0.0
V-4	626.9		199.1		500.6	0.0	26.1	65.7
VI-1	630.8		200.3	500.1		65.5	26.2	0.0
VI-2	815.2		400.9	503.3		51.1	40.7	0.0
VI-3	621.5		200.2		505	0.0	26.1	65.8
VI-4	128.3		141.1			0.0	91.7	0.0
VII-1	508.8					0.0	0.0	0.0
VII-2	615.9		194	490.4		65.7	26.0	0.0
VII-3	626.1		309.5	386.6		51.0	40.8	0.0
VII-4	388.4		426.4			0.0	91.7	0.0
VIII-4	507		277			0.0	84.5	0.0

<sup>a)</sup> Es wurde eine 10%ige Lösung aus PVDF in NMP verwendet. Nach der Evaporation des NMP verbleibt nur das PVDF in der Elektrode.

Tabelle C.5 In den Versuchen verwendete Mischungen.

### C.3 Messgeräte und Materialien

Für die Versuche wurden folgende Geräte, Chemikalien und Materialien eingesetzt:

#### Verwendete Geräte

- Spannungs-/Stromsteuerung
  - versch. Zykliergeräte Eigenbau mit Raspberry PI 2B
  - Spannungsmessung Fluke 45, Firma Fluke
  - Strommessung Tektronix DMM4020, Firma Tektronix
  - Potentiostat mit EIS-Funktion, Firma Biologic
  - Potentiostat mit EIS-Funktion Gamry 600, Firma Gamry
  - Impedanzspektrometer TrueData-EIS 100/100/50, Firma Fuelcon
  - Zyklriersystem PAT-Stand-16, Firma EL-CELL
  - Zyklriersystem BST8-WA, Firma MTI Corp.
- Bilddatenaufnahme
  - Auflichtmikroskop für Voruntersuchungen, Firma Zeiss
  - Digitale USB-Mikroskopkamera 9MP, Firma dnt
  - Digitale USB-Mikroskopkamera 9MP, Firma owl/Conrad
- Spektrometer und Zubehör
  - Spektrometer LR1-T, Firma ASEQ Instruments
  - Spektrometer HR2000+, Firma OceanOptics
  - Reflection Fiber Probes F01\_R01 & F01\_R02, Firma ASEQ Instruments
  - Glasfaser-LWL Stufenindex AFS105/125Y als Fasersonde, Firma Thorlabs
- Raman-Spektroskopie
  - Raman-Mikroskop Senterra, Firma Bruker
- Rasterelektronenmikroskopie
  - Zeiss EVO Scanning Electron Microscope, Firma Carl Zeiss
  - Zeiss SIGMA Field Emission Scanning Electron Microscope, Firma Carl Zeiss

- Röntgendiffraktometrie
  - Röntgendiffraktometer XPERT-PRO PW3050/60, Firma Philips
- Testzellen
  - Fensterzelle ECC-Opto-Std, Firma EL-CELL GmbH
  - Testzelle ECC-PAT-CORE, Firma EL-CELL GmbH
- Software
  - Matlab Version 2016a, Firma Mathworks
  - COMSOL Multiphysics Version 4.2 + Electrochemistry Toolbox, Firma COMSOL AB
  - Eigene Programme und Skripte: C, C++, Python, Shell-Skripte, Matlab-Skripte

### **Verwendete Chemikalien und Materialien**

- LiFePO<sub>4</sub> Nanopowder mit Kohlenstoffanteil, Firma Südchemie
- LiFePO<sub>4</sub> Nanopowder mit Kohlenstoffanteil (identisch mit Südchemie LFP), Firma ECC Repenning
- Kohlenstoff-Anodenmaterial, Firma ECC Repenning
- Stromableiter (Aluminiumfolie, Kupferfolie), Firma ECC Repenning
- Glasfaserseparator, Firma Whatman
- 1M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 EC/DMC (Elektrolyt), Firma Sigma Aldrich
- Indium Tin Oxide Nanopulver < 50 nm Partikelgröße (ITO), Firma Sigma Aldrich
- N-Methyl-Pyrrolidon (NMP), Firma Sigma Aldrich
- Polyvinylidenfluorid (PVDF), Firma Sigma Aldrich
- LiFePO<sub>4</sub> Sputtertarget, 99% Dia 2" x 6mm, Firma Sinomaterial
- Glas mit 185 nm ITO-Sputterbeschichtung, PID 1310, Firma Adafruit
- N-Butyllithium 1,6M in Hexan, Firma Sigma-Aldrich
- Buffered Oxide Etch 6:1, JT5569-3, Firma VWR International

## Anhang D: Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beiträge zu Zeitschriften, Konferenzen sowie Buchbeiträge angefertigt. Die früheren Beiträge beziehen sich auf das modulare Sensorsystem mit Anwendungsbezug. Es bildet die technische Plattform für eine spätere Nutzung der optischen Methoden. Die späteren Beiträge gehen vertieft auf die Untersuchung des optischen Effekts und seiner sensorischen Nutzung ein.

### Veröffentlichungen und Buchbeiträge

Valentin Roscher und Karl-Ragmar Riemschneider. "Optische Batteriesensorik für Elektrofahrzeuge". Buchkapitel 4 in: Automobil-Sensorik 2: Ausgewählte Sensorprinzipien und deren automobiler Anwendung, Hrsg. T. Tille, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, DOI: [https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-56310-6\\_4](https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-56310-6_4) (2018).

Valentin Roscher und Karl-Ragmar Riemschneider. "Method and measurement setup for battery state determination using optical effects in the electrode material". Journal-Beitrag in: IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 67, No. 4 S. 735-745, DOI: <https://dx.doi.org/10.1109/TIM.2017.2782018> (2018).

Nico Sassano, Valentin Roscher und Karl-Ragmar Riemschneider. "Batterie-Zellensensoren mit drahtloser Kommunikation und verteilter Signalverarbeitung". Buchkapitel 2 in: Automobil-Sensorik: Ausgewählte Sensorprinzipien und deren automobiler Anwendung, Hrsg. T. Tille, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, DOI: [https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-48944-4\\_2](https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-48944-4_2) (2016).

Valentin Roscher, Julien Bachmann u. a. "Accurate tuning of ordered nanotubular platinum electrodes by galvanic plating". Journal-Beitrag in: Dalton Trans., 2014, 43. Jg., Nr. 11, S. 4345-4350, DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/C3DT52608A> (2014).

### Konferenz- und Tagungsbeiträge mit Veröffentlichung

Valentin Roscher und Karl-Ragmar Riemschneider. "In-situ Electrode Observation as an Optical Sensing Method for Battery State of Charge". In: IEEE Sensors Application Symposium Glassboro 2017, NJ, USA 2017, DOI: <https://dx.doi.org/10.1109/SAS.2017.7894104> (2017).

Julian Akwaa, Nico Sassano, Valentin Roscher, Sergej Pereguda, Günter Müller und Karl-Ragmar Riemschneider. "Synchronisation von Anregung und Sensorik für die Impedanzspektroskopie bei Lithium-Ionen-Batterien". Paper und Präsentation auf der Tagung Fachgespräch Sensornetze 2016, Augsburg (2016).

Valentin Roscher, Matthias Schneider, Nico Sassano, Karl-Ragmar Riemschneider u.a. "Synchronisation using Wireless Trigger-Broadcast for Impedance Spectroscopy of Battery Cells". In: IEEE Sensors Application Symposium Zadar 2015, DOI: <https://dx.doi.org/10.1109/SAS.2015.7133608> (2015).

Nico Sassano, Valentin Roscher und Karl-Ragmar Riemschneider. "Verteilte Sensor-Signalverarbeitung für die Impedanzspektroskopie von vielzelligen Batterien". Paper auf der Tagung Fachgespräch Sensornetze 2015, Erlangen (2015).

Valentin Roscher, Matthias Schneider, Nico Sassano, Riemschneider, Karl-Ragmar u. a. "Synchronisierte Messung durch Trigger-Broadcast und weitere Funktionen für drahtlose Batteriesensorik". Paper und Präsentation auf der Tagung Fachgespräch Sensornetze 2014, Potsdam (2014).

### **Posterbeiträge**

Matthias Schneider, Valentin Roscher, Karl-Ragmar Riemschneider, Jürgen Vollmer und Günter Müller. "Vehicle Batteries with Wireless Cell Monitoring". Postervortrag auf der Tagung Kraftwerk Batterie / Batterietag, RWTH Aachen (2013)

Valentin Roscher, Nico Sassano, Karl-Ragmar Riemschneider u. a. "In-Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy with Wireless Synchronised Battery Cell Sensors". In: Postervortrag auf der Tagung Kraftwerk Batterie / Batterietag, RWTH Aachen (2015).

### **Seminarbeiträge, Fachvorträge und sonstige Veröffentlichungen**

Karl-Ragmar Riemschneider und Valentin Roscher. "Cell-Integrated Battery Sensors with Advanced functions". Seminarvortrag Herbstschule Nanotechnologie Lüneburg (2014).

Valentin Roscher. "Advanced Built-In Battery Sensors". Beitrag zur Summer School der Graduiertenschulen Key Technologies for Sustainable Energy Systems in Smart Grids Hamburg (2014).

Valentin Roscher, Karl-Ragmar Riemschneider und Günter Müller. "Wireless cell-integrated sensors". Presentation at the NSR E-Mobility conference Oostende (2014).

Valentin Roscher und Nico Sassano. "Battery Sensors". Herbstseminar der Graduiertenschule Key Technologies for Sustainable Energy Systems in Smart Grids, Gut Siggen (2014).

Karl-Ragmar Riemschneider und Valentin Roscher. "Battery Management and Battery Sensors". Seminarvorlesung Nano IV Hamburg (2016).

Valentin Roscher und Karl-Ragmar Riemschneider. "Battery Management and Battery Sensors". Seminarvorlesung Nano IV Hamburg (2017).

## Anhang E: Einordnung der betreuten studentischen Arbeiten

Im Rahmen der Arbeitsgruppe wurden umfangreiche studentische Arbeiten betreut. Sie leisteten wertvolle Beiträge in der Erstellung der Messplattformen, Datenerfassung und der Datenauswertung. Die Arbeiten bauten aufeinander auf und erfolgten im Team der Arbeitsgruppe. Der Verfasser unterstützte vor allem auch die langfristige Konzeption und die Versuchsdurchführung.

### Optische Batterieüberwachung

Die optische Kathodenanalyse ist der zentrale Gegenstand dieser Arbeit. Entsprechend sind die in diesem Bereich durchgeführten studentischen Arbeiten einzuordnen. In diesem Rahmen wurden große Teile der Auswertesoftware für die optischen Messzellen erstellt und Messkonzepte entwickelt.

#### Tests mit Fensterzellen

Für die Untersuchung von Fensterzellen wurden Messaufbauten und eine Steuersoftware entwickelt. Die Auswertung erfolgte über Matlab-Skripte.

**Philipp Schiepel** (BEng, Februar 2014): Messzelle für die optoelektronische Analyse von Lithium-Ionen-Batterien

**Jan Grießbach** (BEng, September 2014): Messaufbau mit Steuer- und Analysesoftware für die optische Zustandsbeobachtung von Lithiumbatterien

**Finn Lucchesi** (BEng, Januar 2016): Analyse von optischen Effekten bei Lithiumeisenphosphat-Batterieelektroden zur Ladezustandsbestimmung

**Fengjunjie Pan** (BEng, Mai 2016): Untersuchung des Zusammenhangs zwischen elektrischen und optischen Messdaten von Lithium-Ionen-Mikrozellen

**Timo Gerken** (BEng, November 2016): Untersuchung der spektralen Eigenschaften von optischen Effekten an Lithium-Eisenphosphat-Elektroden

#### Bildverarbeitung

Für die Auswertung der Mikroskopkamerabilder wurden umfangreiche Softwaretools entwickelt. Es kamen dabei verschiedene Bildverarbeitungsmethoden zum Einsatz, um die Bilddaten sinnvoll aufzubereiten. Sie dienten auch als Unterstützung für die Visualisierung.

**Don Meshan Mithila Palliyaguruge** (BEng, März 2015): Image processing for investigation of effects in Lithium battery electrodes

**Siqian Wu** (BEng, Mai 2016): Bildverarbeitung für die optische Analyse und Visualisierung des Lade-/Entladeverhaltens von Lithium-Ionen-Batterie

**Ali Emami** (BEng, April 2017): Investigation of optical effects in lithium batteries with image processing and the optical flow

**Wencheng Zhang** (BEng, Mai 2017): Bildverarbeitungssoftware für die Untersuchung der Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien

### **Lichtleitersensoren und optische Sensormodule**

In fünf studentischen Abschlussarbeiten wurde Hardware für die Ansteuerung von Fasersensoren entwickelt. In den Arbeiten Nasimzada, Achour und Özden entstanden dafür optische Sensormodule für die Einzelzellensensoren mit Anschlüssen für Lichtleiterfasern.

**Henrik Klockmann** (BEng, September 2013): Optische Spektralanalyse der Elektroden von Lithiumbatterien mit Lichtleitern

**Wahid Nasimzada** (BEng, November 2013): Hard- und Softwareentwicklung eines Lichtleiter-Sensors für die optische Analyse des Elektrolyten von Bleibatterien

**Maher Achour** (BEng, Januar 2015): Entwicklung eines Lichtleiter-Sensors für die optische Ladezustandsbestimmung von Bleibatterien

**Özkan Özden** (BEng, September 2016): Entwicklung und Erprobung eines Lichtleiter-Sensors für die optische Ladezustandsbestimmung von Bleibatterien

**Oliver Splieth** (BEng, März 2017): Spektrale Untersuchungen zur Zustandsbestimmung von Lithiumbatterien

### **Zykliegeräte**

Die Messgeräte für die Zyklisierung von Fensterzellen wurden in der Arbeitsgruppe entwickelt, um eine direkte Einbindung der Bilddatenaufnahme zu implementieren. Hiervon zu trennen sind Zykliegeräte für Batteriezellen über 1 Ah, die für anwendungsbezogene Untersuchungen an kommerziellen Zellen und die Datenerfassung für Batteriemodelle eingesetzt wurden.

#### **Zykliegeräte für kleine Testzellen**

Für die Zyklisierung der Fensterzellen wurde über drei studentische Abschlussarbeiten ein spezialisiertes Messgerät für sehr kleine Ströme entwickelt. Die Systeme vereinen die elektrische Steuerung und Messdatennahme mit der Bilddatenaufnahme. Vor der Inbetriebnahme wurden kommerzielle Geräte sowie eine softwaregesteuerte Relais-Schaltung für die Zyklisierung eingesetzt.

**Thorsten Geist** (BEng, September 2015): Entwicklung eines embedded Einplatinensteuersystems für optische Batterieuntersuchung

**Nico Rieckmann** (BEng, Juni 2016): Entwicklung einer Regelsoftware auf Linux-Basis für eine optische Batterie-Analyse

**Andrey Luzhanskij** (BEng, August 2017): Development of Measurement Hardware for Electrical and Optical Study of Battery Electrodes

#### **Zykliegeräte für große kommerzielle Zellen**

Für die Zyklisierung großer Zellen wurden spezialisierte Geräte entwickelt. Sie wurden später durch ein kommerzielles Gerät für Ströme bis 200 A abgelöst.

**Thomas Wischniewski** (BEng, Juli 2013): Zyklierprüfstand für Batteriezellen mit Steuerung durch einen ARM-Controller sowie Messdatenverwaltung und Netzwerkanbindung

**Jakub Zimny** (BEng, Januar 2014): Hard- und Softwareentwurf eines Steuergerätes für drahtlose Batteriezellensensoren auf Basis eines ARM-Controllers

---

**Johannes Röhn** (BEng, März 2014): Batteriezellen-Zyklerteststand mit ARM-Mikrocontroller Software sowie Mess- und Leistungsschaltung

**Martin Kusche** (BEng, September 2014): Aufbau und Inbetriebnahme eines Zyklersystems für Batteriezellen mit ARM-Mikrocontroller

**Gregor Manzke** (BEng, November 2015): Überwachungscontroller für einen Hochleistungs-Batterieteststand

## **Drahtlose Zellensensoren**

Die drahtlosen Einzelzellensensoren entstanden im Projekt BATSEN. Über mehrere Entwicklungsschritte wurden sie von einem einfachen Spannungs- und Temperaturmesssystem hin zu einem modularen Sensor weiterentwickelt, der mit einem optischem Messmodul sowie EIS-Funktionalität ausgestattet werden kann. Damit ist eine passende Plattform für die Anwendung in kommerziellen Zellen verfügbar.

### **Sensor und EIS**

Die seit 2009 in der AG Riemschneider in Entwicklung befindlichen Sensoren wurden im Hinblick auf Modularität für optische Anwendungen und für die elektrochemische Impedanzspektroskopie weiterentwickelt. Dabei entstanden auch neue Übertragungsprotokolle.

**Phillip Durdaut** (BEng, Februar 2013): Zellsensor für Fahrzeugbatterien mit Kommunikation und Wakeup-Funktion im ISM-Band bei 434 MHz

**Nico Sassano** (BEng, August 2013): Hard- und Softwareentwicklung für einen drahtlos kommunizierenden Batterie-Zellsensor mit funksynchronisierter Messung

**Michael Meinzer** (BEng, Oktober 2013): Hard- und Softwareentwicklung sowie Erprobung drahtloser Zellensensoren für Fahrzeugbatterien

**Eike Mense** (Msc, November 2014): Hard- und Softwareentwicklung für einen drahtlosen Batterie-Zellen-Sensor zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie

**Nico Sassano** (Msc, August 2015): Entwicklung eines Messsystems zur funksynchronisierten elektrochemischen Impedanzspektroskopie an Batterie-Zellen

### **Anregungsschaltung für die Impedanzspektroskopie**

In zwei studentischen Arbeiten wurden Beiträge zur Entwicklung einer fahrzeugtauglichen Anregungsschaltung für die elektrochemische Impedanzspektroskopie erbracht.

**Alexander Angold** (BEng, März 2014): Verfahren zur aufwandsreduzierten Elektrochemischen Impedanzspektroskopie für Starterbatterien

**Julian Akwaa** (BEng, Juni 2016): Anregungsschaltung und Controllersoftware für die elektrochemische Impedanzspektroskopie bei Lithium-Fahrzeug-Batterien

## Batterien für Elektrofahrzeuge und Batteriemodellierung

Im Rahmen mehrerer Projekte wurden Batteriedaten eines Batteriebusses aufgenommen und mithilfe von Zykliergeräten auf verschiedene Batterietypen angewendet. Zielstellung der Messungen war es, das Alterungsverhalten von Batteriezellen unter verschiedenen Bedingungen wie Last und Temperatur zu ermitteln. Daten aus Batteriezyklierungen wurden herangezogen, um Batteriemodelle zu entwickeln.

Obwohl diese Beiträge auf die konkrete Anwendung Bezug nahmen, konnten für die vorliegende Arbeit wichtige Anregungen abgeleitet werden. Insbesondere wurde der Bedarf für zusätzliche und verbesserte Verfahren zur Batteriezustandsbeurteilung deutlich.

### Batterieprüfung mit Fahrprofilen für Elektrobusse

Fünf studentische Beiträge bearbeiteten die Entwicklung eines Datenloggers, Messfahrten mit elektrischen Stadtbussen sowie von Zyklierprofilen für die Charakterisierung von großen Batteriezellen in dieser Anwendung.

**Marc Thom** (BEng, September 2014): Hard- und Softwareentwicklung von einem Beschleunigungs-Datenlogger für Kraftfahrzeuge

**Oliver Alexander Schmidt** (BEng, Juni 2015): Auslegung und Erprobung eines Lithiumbatterie-Prüfstands für typische Lade- und Lastprofile von Elektrobussen

**Felix Attila Groth** (BEng, Mai 2015, Busbatterien): Datenlogger für Elektrobusse mit Mikrocontrollersteuerung, Inertialmesssystem sowie GPS- und GSM-Modulen

**Alexander Priven** (BEng, April 2016): Erfassung, Prüfstandserprobung und Bewertung von Lade- und Lastprofilen bei elektrischen Stadtbussen zur Optimierung der Batterielebensdauer

**Eugen Weizel** (BEng, Dezember 2016): Prüfstandserprobung von Antriebsbatterien unter dem Lastprofil von E-Bussen - Vergleich von Lithium-Titanat- und Lithium-Eisenphosphatzellen

### Batteriemodellierung

In der Arbeitsgruppe wurde die Modellentwicklung auf der Basis von Zyklierdaten bearbeitet. Zur Anwendung kamen elektrische Ersatzschaltungen auf Basis von RC-Gliedern nach Randles und Thevenin [111, 112] und Kalman-Filter [20, 113] für die Zusammenführung von Messdaten zum Einsatz. Außerdem wurde die Parametergewinnung für die Modelle aus Relaxation und dem elektrochemischen Impedanzspektrum bearbeitet.

**Yuan Li** (Msc, Juli 2012): State-of-Charge-Bestimmung für eine Starterbatterie mit einem Kalman-Filter-Modell

**Armin Hübel** (BEng, März 2014): Schätzung des Ladezustands einer Lithiumbatterie mit einem Kalman-Filter

**Abdellah Emadi** (BEng, Januar 2015): Analyse des aktuellen Wissenstandes von Batteriezustandsmodellen und deren Schätzung mit Beobachtern und Kalman-Filtern

**Paul Kurz** (Msc, April 2018): Modellierung des Temperatureinflusses auf Relaxation und Impedanz von Lithium-Ionen-Batterien

## Glossar

<b>BATSEN</b>	Drahtlose Batteriesensorik für Fahrzeugbatterien, BMBF-Förderprojekt an der HAW Hamburg.
<b>BCU</b>	Battery Control Unit. Steuerung für das Batterie-Management-System insbesondere in Fahrzeugen.
<b>BEEDeL</b>	Bewertung des Einsatzes von Elektrobussen mit Dezentraler Ladeinfrastruktur in Metropolen am Beispiel der HOCHBAHN, BMVI-Förderprojekt an der HAW Hamburg.
<b>BMS</b>	Batterie-Managementsystem.
<b>CMOS</b>	Complementary metal-oxide-semiconductor.
<b>DMC</b>	Dimethylcarbonat.
<b>EIS</b>	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.
<b>Fensterzelle</b>	Testzelle mit Glasfenster (2-6 mm Durchmesser), in dem verschiedene Elektrodenproben angeordnet und beobachtet wurden. Eingesetzt wurde die Zelle ECC-Opti-Std der Firma EL-CELL.
<b>IMBAT</b>	Interkalations-Messsystem für Batteriematerialien mit integrierter Bildverarbeitung, BMWi-Förderprojekt IMBAT an der HAW Hamburg.
<b>in operando</b>	Messungen, die einen Vorgang sehr ähnlich zum kommerziellen System nachbilden. Hier zumeist Messungen an Zellen mit Lichtleitersensoren.
<b>in situ</b>	Messungen, die einen Vorgang am Orte des Geschehens betrachten. Hier zumeist Messungen an Fensterzellen.
<b>ITO</b>	Indiumzinnoxid.
<b>KTFSESIG</b>	Graduiertenschule Key Technologies for Sustainable Energy Systems in Smart Grids.
<b>LFP</b>	Lithiumeisenphosphat. Aktivmaterial der Kathode.
<b>LFP+ITO</b>	Mischung aus LFP und ITO.
<b>LIB</b>	Lithium-Ionen-Batterie.
<b>MRxxZxPxx</b>	Bezeichnung für die Messungen mit Messreihennummer, Zellennummer und Messphase.
<b>NMP</b>	N-Methyl-2-pyrrolidon. Lösemittel für den PVDF-Binder.
<b>OSI</b>	Optical Signal Interrogator, Messgerät für die Auswertung der Transmission von Lichtwellenleitern an der University of Waterloo, bestehend aus einer IR-LED, einem Photosensor und einer Auswertepattform.

<b>PKUSZ</b>	Peking University Shenzhen Graduate School, Guangdong, China.
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat, ein transparenter Thermoplast, der u. a. für Kunststoff-Lichtwellenleiter eingesetzt wird. Auch bekannt als Acrylglas und unter dem Markennamen Plexiglas.
<b>POF</b>	Polymere optische Faser, ein Kunststoff-Lichtwellenleiter zumeist aus PMMA.
<b>post mortem</b>	Messungen, die nach Zerlegung der Zellen durchgeführt werden.
<b>Pouchzelle</b>	Flache Bauform für Batteriezellen, in denen die Elektrodenfolien und der Separator flach übereinander liegen.
<b>PP/PE</b>	Polyethylen/Polypropylen, genutzt als Komposit-Separatormembran in Lithium"-Ionen"-Batteriezellen.
<b>PVDF</b>	Polyvinylidenfluorid. Binder, der für die Fixierung des Aktivmaterials auf den Stromableitern eingesetzt wird.
<b>Raman</b>	Raman-Spektroskopie.
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie. Auch: SEM - Scanning Electron Microscopy.
<b>Rundzelle</b>	Runde Bauform für Batteriezellen, in denen die Elektrodenfolien und der Separator um einen gemeinsamen Kern herum aufgerollt werden.
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronenmikroskopie. Auch: REM.
<b>SINGER</b>	Projekt Sino-German Electromobility Research, BMVI-Förderprojekt SINGER an der HAW Hamburg.
<b>SMA 905</b>	SMA-Stecker mit Ferrule für die Aufnahme und Ausrichtung von Lichtwellenleitern.
<b>SOC</b>	State of Charge, Ladezustand einer Batteriezelle.
<b>SOF</b>	State of Function, Funktionszustand einer Batteriezelle.
<b>SOH</b>	State of Health, Alterungszustand einer Batteriezelle.
<b>TCO</b>	Transparent Conducting Oxide, transparentes leitendes Oxid.
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ein- und Auslagerung von Lithiumionen in den Elektroden . . . . .	3
1.2	Schematische Aufbauten von Batteriezellen . . . . .	5
1.3	Messprobleme bei der Ladezustandsbestimmung von LFP-Zellen . . . . .	7
1.4	Übersicht über In-operando-Überwachungsmethoden . . . . .	9
1.5	Ausgangspunkt und Teilziele der optischen Messmethode . . . . .	12
2.1	Wechselwirkungen von Licht mit einer Materialprobe. . . . .	15
2.2	Schematischer Aufbau eines Spektrometers . . . . .	17
2.3	Aufbau und Strahlverläufe in Lichtwellenleitern . . . . .	20
2.4	Brechung und Evaneszenzfeld . . . . .	21
3.1	Systemebenen der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit . . . . .	23
3.2	Bearbeitete und nicht bearbeitete Themenfelder . . . . .	24
3.3	Schema der verwendeten Fensterzelle . . . . .	25
3.4	Zusammenbau der Fensterzelle in einer Inertgas-Box . . . . .	26
3.5	Schematischer Vergleich von Ionenpfaden in verschiedenen Zellenaufbauten . . . . .	26
3.6	Positionierung der Elektroden innerhalb der Zelle in verschiedenen Aufbautypen. . . . .	27
3.7	Messaufbau für die Steuerung und Überwachung der Fensterzellen . . . . .	29
3.8	Schaltbild der entwickelten Messaufbauten . . . . .	29
3.9	Messaufbauten für die Steuerung und Messung der Fensterzellen . . . . .	30
3.10	Schematische Darstellung von einem typischen Messzyklus . . . . .	31
3.11	Beispiele für die Beobachtungen mit Bezeichnung der sichtbaren Elemente . . . . .	32
3.12	Beispiele für Beobachtungen in den Aufbautypen A-D . . . . .	33
3.13	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops . . . . .	35
3.14	Schema zur Röntgenbeugung an einem Kristallgitter . . . . .	36
3.15	Streuungen von Licht an Molekülbindungen . . . . .	36
4.1	Übersicht der erfolgten Untersuchungen zur Aufklärung des optischen Effekts . . . . .	40
4.2	Vorversuch zum optischen Verhalten einer Graphitelektrode . . . . .	43
4.3	Vorversuch mit Eisenphosphat und ITO . . . . .	45
4.4	Vorversuch mit Lithiumeisenphosphat und Kohlenstoff . . . . .	47
4.5	Vorversuch an einer Kathode aus LFP mit ITO-Beimengung . . . . .	49
4.6	Beobachtung der gesamten Kathodenoberfläche einer LFP+ITO-Elektrode . . . . .	51

4.7	Beobachtung der Kathodenrückseite durch ITO-beschichtetes Glas . . . . .	53
4.8	Beobachtung einer Zelle mit zwei beobachtbaren Elektroden . . . . .	54
4.9	Beobachtung einer Elektrode aus reinem ITO . . . . .	55
4.10	Messzellen mit zwei elektrisch verbundenen Elektroden . . . . .	56
4.11	Beobachtung einer gesputterten ITO-Schicht . . . . .	57
5.1	Zeitlicher Verlauf von flächenintegrierter Reflektivität und übertragener Ladung . . . . .	60
5.2	Reflektivität über Spannung und Ladezustand dargestellt . . . . .	61
5.3	Einzelne Lade- und Entladezyklen . . . . .	62
5.4	Einzelne Lade- und Entladezyklen mit Hysterese . . . . .	62
5.5	Nutzung der Umkehrfunktion zur Ermittlung des Ladezustands aus optischen Messdaten . . . . .	63
5.6	Fit und Abweichungen für zwei Zellenmessungen . . . . .	64
5.7	Schritte der Bildverarbeitung . . . . .	65
5.8	Einzelbild einer Videodarstellung einer Messreihe . . . . .	66
5.9	Kontrastverstärkte und schematische Darstellung der Einlagerungsfronten . . . . .	67
5.10	Profilschnitt der Bilddaten einer Elektrode mit mittlerem ITO-Gehalt . . . . .	68
5.11	Profilschnitt der Bilddaten einer Elektrode mit hohem ITO-Gehalt . . . . .	69
6.1	Schematische Übersicht der verwendeten Messmethoden . . . . .	72
6.2	Ergebnisse der Zyklisierung unter dem Raman-Mikroskop . . . . .	74
6.3	Ladungsverlauf und der Intensitäten für ausgewählte Raman-Verschiebungen . . . . .	75
6.4	Spektrometrische Analyse von zwei Elektroden . . . . .	77
6.5	Verschiebung des Spektrumsschwerpunkts an reinen ITO-Elektroden . . . . .	78
6.6	EIS-Messung an LFP+ITO . . . . .	81
6.7	Zyklovoltammetrie an drei Elektroden . . . . .	82
6.8	REM-Aufnahmen von Elektrodenmaterial (LFP, ITO und LFP+ITO) . . . . .	83
6.9	REM-Aufnahmen von Elektrodenmaterial(FePO <sub>4</sub> -ITO und Graphit) . . . . .	84
6.10	REM-Aufnahmen von Elektrodenmaterial (ITO) . . . . .	85
6.11	REM-Aufnahmen von Elektrodenmaterial (LFP) . . . . .	85
6.12	XRD-Messungen an Elektrodenproben . . . . .	87
7.1	Lichtwellenleitereinbringung in Elektroden und entsprechende Verlustmechanismen . . . . .	92
7.2	Arbeitsschritte für die Herstellung von Elektrodenfolien mit integrierten Lichtleitfasern. . . . .	93
7.3	Erstellte Pouchzellen mit optischen Fasern . . . . .	93
7.4	Kommerzielles LFP+C-Material mit Faser und ITO-Beschichtung . . . . .	94
7.5	Versiegelte Pouch-Zelle mit elektrischen Kontakten und durchlaufender Lichtleitfaser. . . . .	94

7.6	Messergebnisse einer mit ITO-Slurry ummantelten Glasfaser . . . . .	96
7.7	Messergebnisse einer mit LFP+ITO-Slurry ummantelten Glasfaser . . . . .	97
7.8	Messergebnisse bei Verwendung von zwei Glasfasern in modifiziertem Material . . . . .	98
7.9	Messergebnisse einer Glasfaser in LFP+ITO-Elektrode . . . . .	99
7.10	Messergebnisse einer Glasfaser in LFP+ITO-Elektrode eingebracht ist . . . . .	100
7.11	Einzelzellensensoren mit einem steuernden Mikrocontroller . . . . .	103
7.12	Die optische Fasersensorik als Teilfunktion eines modularen Sensorsystems . . . . .	103
A.1	Modularer Zellsensor . . . . .	109
A.2	Zellsensor mit optischer Messfunktion . . . . .	110
A.3	Bleisäurebatterie mit optischen Zellsensoren . . . . .	111
A.4	Messergebnisse der Bleisäurebatterie . . . . .	111
A.5	Schema und Messdaten zur EIS-Messung . . . . .	112
A.6	EIS-Messungen bei verschiedenen Zellenzuständen . . . . .	113
B.1	Darstellung der Betrachtungsebenen der COMSOL-Simulation . . . . .	115
B.2	COMSOL-Simulationen einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	116
B.3	Simulation der Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche in der Kathode . . . . .	116
B.4	Simulation der Lithiumkonzentration der Partikeloberfläche, Stromableiter unten . . . . .	117
B.5	Simulation der Lithiumkonzentration der Partikeloberfläche, Stromableiter oben . . . . .	117
B.6	Ergebnisse der Zyklisierung unter dem Raman-Mikroskop . . . . .	119
B.7	Ergebnisse der Zyklisierung unter dem Raman-Mikroskop . . . . .	120
B.8	Chemische Lithinierung von Eisenphosphat . . . . .	121
B.9	Beobachtung einer Blindprobe . . . . .	122
B.10	Versuch MR17Z2P2. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	123
B.11	Versuch MR17Z2P3. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	123
B.12	Versuch MR20Z4P04. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	124
B.13	Versuch MR20Z4P05. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	124
B.14	Versuch MR18Z3P1. 26% ITO, Bautyp C. . . . .	125
B.15	Versuch MR18Z3P1ito. 26% ITO, Bautyp C. . . . .	125
B.16	Versuch MR13Z3P2. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	126
B.17	Versuch MR17Z1P1. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	126
B.18	Versuch MR17Z2P11. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	127
B.19	Versuch MR17Z4P1. 41% ITO, Bautyp B. . . . .	127
B.20	Versuch MR20Z3P03. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	128
B.21	Versuch MR20Z4P03. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	128

B.22 Versuch MR21Z3P01. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	129
B.23 Versuch MR21Z4P01. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	129
B.24 Versuch CMR2P03. LiMnPO <sub>4</sub> +C, Bautyp B. . . . .	130
B.25 Versuch CMR2P05. LiMnPO <sub>4</sub> +C, Bautyp B. . . . .	130
B.26 Versuch MR16Z2P2. 100% ITO, Bautyp B. . . . .	131
B.27 Versuch MR21Z4P02. 26% ITO, Bautyp B. . . . .	131
B.28 Versuch MR17Z2P5. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	132
B.29 Versuch MR17Z2P6. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	132
B.30 Versuch MR17Z2P7. 26% ITO, Bautyp D. . . . .	133

# Tabellenverzeichnis

1.1	Lithium-Batterietechnologien und ihre Eigenschaften . . . . .	4
1.2	Ausgewählte Messmethoden für Laboruntersuchungen und für Fahrzeugbatterien . . .	10
3.1	Tabellarischer Vergleich der Elektrodenanordnungen in der Fensterzelle. . . . .	28
6.1	Raman-Peak-Veränderungen während des Zyklierens . . . . .	76
6.2	Kapazitäten der getesteten Materialien . . . . .	80
6.3	Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen . . . . .	81
6.4	Interpretation der XRD-Peaks in den Spektren in der Literatur . . . . .	86
B.1	Parameter der COMSOL-Simulation. . . . .	118
C.1	Übersicht über die entstandenen Matlab-Skripte für die Datenauswertung . . . . .	135
C.2	Organisation der Datenspeicherung und -verarbeitung. . . . .	136
C.3	Übersicht über die durchgeführten Messungen . . . . .	138
C.4	Erstellte Zellenaufbauten . . . . .	139
C.5	Verwendete Mischungen . . . . .	140



# Literaturverzeichnis

Das Literaturverzeichnis ist in allgemeine Literatur (kein Präfix), interne Arbeiten der Arbeitsgruppe (Präfix I, ab Seite 161) und studentische Abschlussarbeiten (Präfix S, ab Seite 162) aufgeteilt.

## Allgemein

- [1] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth und D. Sauer. „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5349–5356. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.071.
- [2] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth und D. Sauer. „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5334–5341. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [6] R. Fulop, Y.-M. Chiang, K. E. Thomas-Alyea und W. H. Gardner. *Lithium rechargeable cell with reference electrode for state of health monitoring*. US Patent 8,163,410. Apr. 2012.
- [7] H. Kohnke, G. Heller, T. Kurzenknabe, W. Vonau, W. Oelssner, J. Schwarz und A. Hörig. *Electrochemical measuring chain for measuring e.g. pH value of e.g. non-aqueous liquid used in battery, has indicator electrode and reference electrode for determination of hydrogen ions in measuring solution*. DE102011113941A1. März 2011.
- [8] P. Notten, G. Hetzendorf und K.-R. Riemschneider. *Arrangement and Method for Monitoring Pressure within a Battery Cell*. US Patent App. 11/814,096. Jan. 2006.
- [11] S. S. Zhang und S. Zhang. *Rechargeable Batteries*. Springer, 2015.
- [12] A. Jossen und W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Untermeitingen, Deutschland: Reichardt Verlag, 2006.
- [13] S. S. Zhang. *An overview of the development of Li-ion batteries: From material, single cell to battery pack*. Hrsg. von S. S. Zhang. In: *Advanced materials and methods for Lithium-ion batteries*. Canada: Research Signpost, 2007, S. 1–22.
- [14] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy und J. B. D. Goodenough. „Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries“. In: *Journal of the electrochemical society* 144.4 (1997), S. 1188–1194.
- [15] H. J. Bergveld, W. S. Kruijt und P. H. Notten. „Battery management systems“. In: *Battery Management Systems*. Springer, 2002, S. 9–30.
- [16] J. Dahn, G. Ehrlich und T. Reddy. *Linden's Handbook of Batteries*. 2011.
- [17] R. Dorn, R. Schwartz und B. Steurich. „Batteriemanagementsystem“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (), S. 177–187.
- [18] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer, 2013.
- [19] S. Steinhorst, M. Lukasiewicz, S. Narayanaswamy, M. Kauer und S. Chakraborty. „Smart cells for embedded battery management“. In: *Cyber-Physical Systems, Networks, and Applications (CPSNA), 2014 IEEE International Conference on*. IEEE, 2014, S. 59–64.
- [20] H. He, R. Xiong, X. Zhang, F. Sun und J. Fan. „State-of-charge estimation of the lithium-ion battery using an adaptive extended Kalman filter based on an improved Thevenin model“. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 60.4 (2011), S. 1461–1469.
- [21] M. Roscher. „Zustandserkennung von LiFePO<sub>4</sub>-Batterien für Hybrid- und Elektrofahrzeuge“. Diss. RWTH Aachen, 2010. DOI: 10.2370/9783832297381.

- [22] J. P. Schmidt und T. Hammerschmidt. „Impedanzsensorik für Batteriezellen in Elektro-Fahrzeugen“. In: *Automobil-Sensorik 2*. Springer, 2018, S. 99–126. DOI: 10.1007/978-3-662-56310-6\_5.
- [23] D. U. Sauer, O. Bohlen, T. Sanders, W. Waag, R. Schmidt und J. B. Gerschler. „Batteriezustanderkennung: Mögliche Verfahrens- und Algorithmenansätze, Grenzen der Batteriezustandserkennung“. In: *Energiemanagement und Bordnetze II: innovative Ansätze für modernes Energiemanagement und zuverlässige Bordnetzarchitekturen 2* (2007).
- [25] R. Baddour-Hadjean und J.-P. Pereira-Ramos. „Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries“. In: *Chemical reviews* 110.3 (2009), S. 1278–1319.
- [26] P. Maire, H. Kaiser, W. Scheifele und P. Novák. „Colorimetric determination of lithium-ion mobility in graphite composite electrodes“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 644.2 (2010), S. 127–131.
- [30] W. Kong, H. Li, X. Huang und L. Chen. „Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries“. In: *Journal of power sources* 142.1-2 (2005), S. 285–291.
- [31] A. Farmann, W. Waag, A. Marongiu und D. U. Sauer. „Critical review of on-board capacity estimation techniques for lithium-ion batteries in electric and hybrid electric vehicles“. In: *Journal of Power Sources* 281 (2015), S. 114–130.
- [32] D. Alonso, O. Opalko, M. Sigle und K. Dostert. „Towards a wireless battery management system: evaluation of antennas and radio channel measurements inside a battery emulator“. In: *Vehicular Technology Conference (VTC Fall), 2014 IEEE 80th*. IEEE, 2014, S. 1–5.
- [33] K.-R. Riemschneider. *Wireless battery management system*. US Patent App. 10/535,161. Nov. 2003.
- [34] W. Lachenmeier, T. Schäfer und A. Gutsch. *Electrical unit working in accordance with galvanic principles, for example a lithium-ion accumulator, having a temperature sensor*. US Patent 8,434,940. Mai 2013.
- [35] J. Yano, K. Furukawa und K. Tanaka. *Car battery system*. US Patent 8,299,801. Okt. 2012.
- [36] A. Ghannoum, R. C. Norris, K. Iyer, L. Zdravkova, A. Yu und P. Nieva. „Optical Characterization of Commercial Lithiated Graphite Battery Electrodes and in Situ Fiber Optic Evanescent Wave Spectroscopy“. In: *ACS applied materials & interfaces* 8.29 (2016), S. 18763–18769. DOI: 10.1021/acsami.6b03638.
- [38] S. Buller, M. Thele, E. Karden und R. W. De Doncker. „Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications“. In: *Journal of Power Sources* 113.2 (2003), S. 422–430. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00558-X.
- [40] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée. „Studies on LiFePO<sub>4</sub> as cathode material using impedance spectroscopy“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5342–5348. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.121.
- [41] W. Demtröder. „Experimentalphysik 2“. In: *Elektrizität und Optik, Kapitel 10* (2006).
- [42] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg, 2014.
- [43] OceanOptics, Inc. *HR2000+ Spectrometer Installation and Operation Manual*. URL: <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/hr2000-.pdf>.
- [44] A. Maier. *Funktionelle Koordinationspolymerfilme aus Polyiminoarylenen mit Terpyridin-Liganden*. disserta Verlag, 2011.
- [45] D. S. Hecht, L. Hu und G. Irvin. „Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures“. In: *Advanced materials* 23.13 (2011), S. 1482–1513. DOI: 10.1002/adma.201003188.
- [46] B. G. Lewis und D. C. Paine. „Applications and processing of transparent conducting oxides“. In: *MRS bulletin* 25.8 (2000), S. 22–27.
- [47] O. Mryasov und A. Freeman. „Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior“. In: *Physical Review B* 64.23 (2001), S. 233111.
- [48] D. S. Ginley und C. Bright. „Transparent conducting oxides“. In: *MRS bulletin* 25.8 (2000), S. 15–18.

- [49] K.-H. Heckner und A. Kraft. „Similarities between electrochromic windows and thin film batteries“. In: *Solid State Ionics* 152 (2002), S. 899–905. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00446-0.
- [50] P. M. Bressers und E. A. Meulenkaamp. „The electrochromic behavior of indium tin oxide in propylene carbonate solutions“. In: *Journal of the electrochemical society* 145.7 (1998), S. 2225–2231.
- [51] Y. Wu und N. Liu. „Visualizing Battery Reactions and Processes by Using In Situ and In Operando Microscopies“. In: *Chem* (2018).
- [52] J. D. Weiss. *Optical state-of-charge monitor for batteries*. US Patent 5,949,219. Sep. 1999.
- [53] J. D. Weiss. *Microbend fiber-optic temperature sensor*. US Patent 5,419,636. Mai 1995.
- [54] A. M. Cao-Paz, J. Marcos-Acevedo, A. del Río-Vázquez, C. Martínez-Peñalver, A. Lago-Ferreiro, A. A. Nogueiras-Meléndez und J. Doval-Gandoy. „A multi-point sensor based on optical fiber for the measurement of electrolyte density in lead-acid batteries“. In: *Sensors* 10.4 (2010), S. 2587–2608. DOI: 10.3390/s100402587.
- [57] S. J. Harris, A. Timmons, D. R. Baker und C. Monroe. „Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes“. In: *Chemical Physics Letters* 485.4 (2010), S. 265–274. DOI: 10.1016/j.cpllett.2009.12.033.
- [58] C.-S. Kim, K. M. Jeong, K. Kim und C.-W. Yi. „Effects of capacity ratios between anode and cathode on electrochemical properties for lithium polymer batteries“. In: *Electrochimica Acta* 155 (2015), S. 431–436.
- [59] J. Steiger, D. Kramer und R. Mönig. „Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium“. In: *Journal of Power Sources* 261 (2014), S. 112–119.
- [60] J. Kuwabara und K. Sato. „In situ Observation of the Electrochemical Dissolution and Deposition of Copper Contaminations in Li-Ion Batteries“. In: *ECS Transactions* 75.20 (2017), S. 47–59.
- [61] L. W. Sommer, P. Kiesel, A. Ganguli, A. Lochbaum, B. Saha, J. Schwartz, C.-J. Bae, M. Alamgir und A. Raghavan. „Fast and slow ion diffusion processes in lithium ion pouch cells during cycling observed with fiber optic strain sensors“. In: *Journal of Power Sources* 296 (2015), S. 46–52.
- [62] G. Yang, C. Leitão, Y. Li, J. Pinto und X. Jiang. „Real-time temperature measurement with fiber Bragg sensors in lithium batteries for safety usage“. In: *Measurement* 46.9 (2013), S. 3166–3172.
- [63] A. Ghannoum, K. Iyer, P. Nieva und A. Khajepour. „Fiber optic monitoring of lithium-ion batteries: A novel tool to understand the lithiation of batteries“. In: *SENSORS, 2016 IEEE*. IEEE. 2016, S. 1–3. DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808695.
- [64] A. Ghannoum, P. Nieva, A. Yu und A. Khajepour. „Development of Embedded Fiber-Optic Evanescent Wave Sensors for Optical Characterization of Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries“. In: *ACS applied materials & interfaces* 9.47 (2017), S. 41284–41290. DOI: 10.1021/acsami.7b13464.
- [65] E. Wagner, D. Rene, K. Spenner u. a. *Sensors Vol. 6, Optical Sensors*. Bd. 6. VCH, 1992.
- [66] W. Bludau. *Lichtwellenleiter in Sensorik und optischer Nachrichtentechnik*. Springer-Verlag, 2013.
- [69] Wikipedia contributors. *Evaneszenz — Wikipedia, Die freie Enzyklopädie*. [Online; Zugriff am 13.04.2018]. 2018. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Evaneszenz>.
- [70] S. F. Memon, M. M. Ali, J. T. Pembroke, B. S. Chowdhry und E. Lewis. „Measurement of Ultralow Level Bioethanol Concentration for Production Using Evanescent Wave Based Optical Fiber Sensor“. In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* (2017).
- [71] O. Strobel. *Lichtwellenleiter-Übertragungs-und Sensortechnik*. vde-Verlag, 2002.
- [72] L. Hu, S. S. Zhang und Z. Zhang. „Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries“. In: *Rechargeable Batteries*. Springer, 2015, S. 231–261.
- [73] P. Lahtinen. *Halostack website*. Abgerufen am 29.04.2018. URL: <https://www.puuppa.org/~pnuu/halostack/>.

- [77] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin und J.-M. Tarascon. „Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in lithium/polymer cells“. In: *Electrochemical and solid-state letters* 5.12 (2002), A286–A289.
- [78] Carl Zeiss NTS Limited. *Zeiss SIGMA FESEM Operator's User Guide*. 2011.
- [79] X. Liu, D. Wang, G. Liu, V. Srinivasan, Z. Liu, Z. Hussain und W. Yang. „Distinct charge dynamics in battery electrodes revealed by in situ and operando soft X-ray spectroscopy“. In: *Nature communications* 4 (2013), S. 2568.
- [80] J. Wang, Y.-c. K. Chen-Wiegart und J. Wang. „In operando tracking phase transformation evolution of lithium iron phosphate with hard X-ray microscopy“. In: *Nature communications* 5 (2014), S. 4570. DOI: 10.1038/ncomms5570.
- [81] Philips. *Introduction to XPert-Pro User Manual*.
- [82] Wikipedia contributors. *Bragg-Gleichung — Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [Online; Zugriff am 01.04.2018]. 2017. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung>.
- [83] Bruker Corp. *SENTERRA Raman Microscopes Manual*. Abgerufen am 29.04.2018. URL: [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/Raman/SENTERRA/Brochures/SENTERRA\\_brochure\\_EN.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/Raman/SENTERRA/Brochures/SENTERRA_brochure_EN.pdf).
- [84] A. F. Chrimes, K. Khoshmanesh, P. R. Stoddart, A. Mitchell und K. Kalantar-zadeh. „Microfluidics and Raman microscopy: current applications and future challenges“. In: *Chemical Society Reviews* 42.13 (2013), S. 5880–5906.
- [85] Wikipedia contributors. *Raman spectroscopy — Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [Online; Zugriff am 01.04.2018]. 2018. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy).
- [86] EL-CELL GmbH. *Videoaufnahmen einer Graphitelektrode*. [Online; Zugriff am 03.05.2018]. 2018. URL: <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std#videos>.
- [87] V. Roscher. „Video presentation of optical effects at LFP cathodes“. In: (). Abgerufen am 29.04.2018. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=GGD5kaVe8qY>.
- [88] O. M. Berengue, A. D. Rodrigues, C. J. Dalmaschio, A. J. Lanfredi, E. R. Leite und A. J. Chiquito. „Structural characterization of indium oxide nanostructures: a Raman analysis“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.4 (2010), S. 045401.
- [89] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon und R. Kostecki. „Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>“. In: *Electrochemical and solid-state letters* 6.10 (2003), A207–A209.
- [90] J. D. Wilcox, M. M. Doeff, M. Marcinek und R. Kostecki. „Factors influencing the quality of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub>“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.5 (2007), A389–A395.
- [91] R. G. Lavalley. *Oximeter*. US Patent 3,647,299. März 1972.
- [92] R. F. Shaw. *Oximeter and method for in vivo determination of oxygen saturation in blood using three or more different wavelengths*. US Patent 3,638,640. Feb. 1972.
- [93] J. J. R. Smith. *Method and apparatus for continuously monitoring blood oxygenation, blood pressure, pulse rate and the pressure pulse curve utilizing an ear oximeter as transducer*. US Patent 3,412,729. Nov. 1968.
- [94] A. Ganguli, B. Saha, A. Raghavan, P. Kiesel, K. Arakaki, A. Schuh, J. Schwartz, A. Hegyi, L. W. Sommer, A. Lochbaum u. a. „Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems part 2: Internal cell signals and utility for state estimation“. In: *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 474–482. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.103.
- [95] P. Kiesel, A. Lochbaum, A. Raghavan, B. Saha, T. Staudt und L. W. Sommer. *Sensor apparatus and method based on wavelength centroid detection*. US Patent 9,201,000. 2015.

- [96] A. Raghavan, P. Kiesel, L. W. Sommer, J. Schwartz, A. Lochbaum, A. Hegyi, A. Schuh, K. Arakaki, B. Saha, A. Ganguli u. a. „Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems part 1: Cell embedding method and performance“. In: *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 466–473. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.104.
- [97] L. W. Sommer, A. Raghavan, P. Kiesel, B. Saha, T. Staudt, A. Lochbaum, A. Ganguli, C.-J. Bae und M. Alamgir. „Embedded Fiber Optic Sensing for Accurate State Estimation in Advanced Battery Management Systems“. In: *MRS Proceedings*. Bd. 1681. Cambridge Univ Press. 2014, mrss14–1681.
- [99] Y. Denis, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa und S. Fujitani. „Study of LiFePO<sub>4</sub> by cyclic voltammetry“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (2007), A253–A257. DOI: 10.1149/1.2434687.
- [100] J. Gan, X. Lu, J. Wu, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, Z. Zhang, Y. Mao, S. C. I. Wang, Y. Shen u. a. „Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes“. In: *Scientific reports* 3 (2013), S. 1021. DOI: 10.1038/srep01021.
- [101] H. Gomez, S. Cantillana, F. Catano, H. Altamirano und A. Burgos. „Template assisted electrodeposition of highly oriented ZnO nanowire arrays and their integration in dye sensitized solar cells“. In: *Journal of the Chilean Chemical Society* 59.2 (2014), S. 2447–2450. DOI: 10.4067/S0717-97072014000200010.
- [102] D. Rangappa und I. Honma. *Designing Nanocrystal Electrodes by Supercritical Fluid Process and Their Electrochemical Properties*. INTECH Open Access Publisher, 2011. DOI: 10.5772/16428.
- [103] S. Hasani, M. Panjepour und M. Shamanian. „Oxidation and kinetic analysis of pure aluminum powder under non-isothermal conditions“. In: *Open Access Scientific Reports* 1.8 (2012), S. 1–7. DOI: 10.4172/scientificreports.385.
- [104] A. Ghannoum. „Optical Properties of Lithiated Graphite In Relation to a Lithium Ion Battery Fiber Optic Sensor“. Diss. University of Waterloo, 2018. URL: <http://hdl.handle.net/10012/12995>.
- [111] A. Li, S. Pelissier, P. Venet und P. Gyan. „Fast characterization method for modeling battery relaxation voltage“. In: *Batteries* 2.2 (2016), S. 7.
- [112] J. E. B. Randles. „Kinetics of rapid electrode reactions“. In: *Discussions of the faraday society* 1 (1947), S. 11–19.
- [113] R. E. Kalman. „A new approach to linear filtering and prediction problems“. In: *Journal of basic Engineering* 82.1 (1960), S. 35–45.

## Beiträge in der Arbeitsgruppe

- [I3] S. Ilgin, N. Jegenhorst, R. Kube, S. Püttjer, K.-R. Riemschneider, M. Schneider und J. Vollmer. „Zellenweiser Messbetrieb, Vorverarbeitung und drahtlose Kommunikation bei Fahrzeugbatterien“. In: *10. GIITG KuVS Fachgespräch Sensornetze, Paderborn* (2011).
- [I4] V. Roscher, K.-R. Riemschneider, J. Vollmer, M. Schneider und G. Müller. „Vehicle Batteries with Wireless Cell Monitoring“. In: *Postervortrag auf der Tagung Kraftwerk Batterie / Batterietag, RWTH Aachen* (2013).
- [I5] M. Schneider, K.-R. Riemschneider, J. Vollmer, S. Ilgin, N. Jegenhorst, R. Kube und S. Püttjer. „Automotive Battery Monitoring by Wireless Cell Sensors“. In: *Proceedings of the 2012 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC 2012)* (2012). DOI: 10.1109/I2MTC.2012.6229439.
- [I9] V. Roscher, M. Schneider, P. Durdaut, N. Sassano, S. Pereguda, E. Mense und K.-R. Riemschneider. „Synchronisation using Wireless Trigger-Broadcast for Impedance Spectroscopy of Battery Cells“. In: *IEEE Sensors Application Symposium Zadar, Croatia 2015* (2015). DOI: 10.1109/SAS.2015.7133608.

- [I10] N. Sassano, V. Roscher und K.-R. Riemschneider. „Batterie-Zellensensoren mit drahtloser Kommunikation und verteilter Signalverarbeitung“. In: *Automobil-Sensorik*. Springer, 2016, S. 45–63. DOI: 10.1007/978-3-662-48944-4\_2.
- [I27] V. Roscher und K.-R. Riemschneider. „Method and Measurement Setup for Battery State Determination Using Optical Effects in the Electrode Material“. In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* (2018). DOI: 10.1109/TIM.2017.2782018.
- [I28] V. Roscher, M. Schneider, P. Durdaut, N. Sassano, S. Pereguda, E. Mense und K.-R. Riemschneider. „In-situ Electrode Observation as an Optical Sensing Method for Battery State of Charge“. In: *IEEE Sensors Application Symposium Glassboro, NJ, USA 2017* (2017). DOI: 10.1109/SAS.2017.7894104.
- [I37] V. Roscher und K.-R. Riemschneider. „Optische Batteriesensorik für Elektro-Fahrzeuge“. In: *Automobil-Sensorik 2*. Springer, 2018, S. 77–97.
- [I39] V. Roscher, N. Sassano, S. Pereguda, P. Durdaut, M. Schneider, K.-R. Riemschneider, G. Müller und J. Vollmer. „In-Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy with Wireless Synchronised Battery Cell Sensors“. In: *Postervortrag auf der Tagung Kraftwerk Batterie / Batterietag, RWTH Aachen* (2015).
- [I109] J. Akwaa, N. Sassano, V. Roscher, S. Pereguda, G. Müller und K.-R. Riemschneider. „Synchronisation von Anregung und Sensorik für die Impedanzspektroskopie bei Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Paper und Präsentation auf der Tagung Fachgespräche Sensornetze 2016, Augsburg* (2016).
- [I110] V. Roscher, M. Schneider, P. Durdaut, N. Sassano, S. Pereguda und K.-R. Riemschneider. „Synchronisierte Messung durch Trigger-Broadcast und weitere Funktionen für drahtlose Batteriesensorik“. In: *Paper und Präsentation auf der Tagung Fachgespräche Sensornetze 2014, Potsdam* (2014).

## Studentische Abschlussarbeiten

- [S24] F. Lucchesi. „Analyse von optischen Effekten bei Lithiumeisenphosphat-Batterieelektroden zur Ladezustandsbestimmung“. Bachelorarbeit. Universität Hamburg, 2016.
- [S29] J. Grießbach. „Messaufbau mit Steuer- und Analysesoftware für die optische Zustandsbeobachtung von Lithiumbatterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2014.
- [S55] M. Achour. „Entwicklung eines Lichtleiter-Sensors für die optische Ladezustandsbestimmung von Bleibatterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2015.
- [S56] W. Nasimzada. „Hard- und Softwareentwicklung eines Lichtleiter-Sensors für die optische Analyse des Elektrolyten von Bleibatterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2013.
- [S67] H. Klockmann. „Optische Spektralanalyse der Elektroden von Lithiumbatterien mit Lichtleitern“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2013.
- [S68] P. Schiepel. „Messzelle für die optoelektronische Analyse von Lithium-Ionen-Batterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2014.
- [S74] A. Emami. „Investigation of optical effects in lithium batteries with image processing and the optical flow“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2017.
- [S75] D. M. M. Palliyaguruge. „Image processing for investigation of effects in Lithium battery electrodes“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2015.
- [S76] W. Zhang. „Bildverarbeitungssoftware für die Untersuchung der Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2017.
- [S98] T. Gerken. „Untersuchung der spektralen Eigenschaften von optischen Effekten an Lithium-Eisenphosphat-Elektroden“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2016.
- [S105] J. Akwaa. „Anregeschaltung und Controllersoftware für die elektrochemische Impedanzspektroskopie bei Lithium-Fahrzeug-Batterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2016.

- [S106] A. Angold. „Verfahren zur aufwandsreduzierten Elektrochemischen Impedanzspektroskopie für Starterbatterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2014.
- [S107] M. Meinzer. „Hard- und Softwareentwicklung sowie Erprobung drahtloser Zellensensoren für Fahrzeugbatterien“. Bachelorarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2014.
- [S108] N. Sassano. „Entwicklung eines Messsystems zur funksynchronisierten elektrochemischen Impedanzspektroskopie an Batterie-Zellen“. Masterarbeit. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2015.



## Danksagung

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl-Ragmar Riemschneider für die Betreuung der Arbeit und die umfangreiche Unterstützung. Während aller Arbeiten und in den verschiedenen Projekten habe ich mich immer geschätzt und unterstützt gefühlt. Bei Herrn Prof. Dr. Kornelius Nielsch möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Erstgutachtens bedanken. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Rübhausen, Herrn Prof. Dr. Robert H. Blick und Herrn Prof. Dr. Gabriel Bester für die Arbeit in der Prüfungskommission.

Für fachliche Unterstützung und den Zugang zu Laboren und Geräten danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Fröba, Herrn Prof. Dr. Peter Burger, Frau Prof. Dr. Patricia Nieva und Herrn Prof. Dr. Robert H. Blick. Insbesondere während der frühen Untersuchungen konnte ich hier wertvolle Impulse für die weitere Ausrichtung der Arbeiten gewinnen. Für die Unterstützung bei den internationalen Kooperationen und Konferenzbesuchen in aller Welt danke ich auch dem Prodekan für Internationales, Prof. Dr. Thomas Clemen.

Den Herren Günter Müller, Nico Sassano, Dr. Martin Krey, Matthias Schneider, Thorsten Schütthe und Dr. Florian Rittweger danke ich für das ausgezeichnete Büroklima und die vielen hilfreichen Gespräche.

Im Umfeld der Arbeiten leisteten Bachelor- und Masterstudenten umfangreiche Beiträge zum Themengebiet. An dieser Stelle möchte ich insbesondere Jan Grießbach, Philipp Schiepel, Nico Sassano und Ali Emami, aber auch allen anderen in Abschnitt E Genannten für die tolle Zusammenarbeit danken.

Für die technische Unterstützung an der Universität Hamburg danke ich Tobias Grünzel (Raman-Spektroskopie), Dr. Robert Zierold und Dr. Josep M. Montero (ITO-Sputterbeschichtung), Almuth Barck (XRD), Sven Kolodzey (SEM), Dr. Sebastian Kraas und Jan Vogel (Glovebox) sowie Julia Ziegler (Zyklisierung). I owe particular thanks to AbdulRahman Ghannoum of University of Waterloo for his extensive support with regard to fiber implantation.

Insgesamt war die Zeit in der Arbeitsgruppe sehr anregend und durch Abstiege in Bunker und das Erklimmen von Takelagen, den Besuch von Fusions- und Fissionsreaktoren sowie vielen weiteren interessanten Aktionen auch abseits der fachlichen Arbeiten immer spannend. Die Ausrichtung von Ausflügen, Vortragsreihen und Podiumsdiskussionen in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Burger half, die Thematik „Batteriesensorik“ in das Spiel zwischen Grundlagenforschung und Anwendung einzuordnen.

Für die Unterstützung meiner Eltern Claus und Brigitte bedanke ich mich herzlich. Für eure Liebe und Geduld danke ich euch, Fan und Karoline, ganz besonders.



# Lebenslauf

## PERSÖNLICHE ANGABEN

---

Name **Valentin Roscher**  
Geboren 25. Juni 1986 in Hamburg  
Eltern Dipl.-Ing. Claus-Ludwig Roscher  
Dr. med. Brigitte Dahmen-Roscher



## PROMOTIONSTÄTIGKEIT UND BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

---

2017 Forschungsaufenthalt an der Waterloo University, Ontario, Kanada  
2017 – aktuell Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Lehrbeauftragter an der HAW Hamburg  
2016 Forschungsaufenthalt an der Peking University Shenzhen, Guangdong, China  
2015 – 2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im deutsch-chinesischen Forschungsprojekt  
„SINGER“ an der HAW Hamburg  
2012 – 2015 Stipendiat in der Graduiertenschule „Key Technologies for Sustainable Energy Systems in Smart Grids“ an der HAW Hamburg

## AKADEMISCHE AUSBILDUNG

---

2007 – 2012 Studium der Physik an der Universität Hamburg  
*mit Abschluss Diplom-Physiker*  
2006 – 2007 Studium der Chemie an der Universität Hamburg

## SCHULBILDUNG und ZIVILDIENT

---

2005 – 2006 Zivildienst, Hausmeister- und Betreuungstätigkeiten in der Kindertagesstätte  
„Zu den zwölf Aposteln“, Hamburg  
1996 – 2005 Gymnasium, Gymnasium Blankenese, Hamburg  
*Leistungskurse Englisch und Chemie*  
1992 – 1996 Grundschule, Gorch-Fock-Schule, Hamburg



## **Eidesstattliche Erklärung/Declaration on oath**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Form nicht schon einmal in einem früheren Promotionsverfahren angenommen oder als ungenügend beurteilt.

Hamburg, den 24.10.2018

---

Dipl.-Phys. Valentin Roscher

