

rhd instruments GmbH & Co. KG

Abschlussbericht zum Projekt:

-OFELIA-

Optimierung der Entwicklung von Fest-Elekt- rolyten für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Erhöhte Sicherheit mittels temperierbarer Messzellen mit Online-Messung der
Probendicke zur präzisen Bestimmung der Leitfähigkeit

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen AZ 34562/01.

Dominic Bresser, Dominik Steinle

(Karlsruher Institut für Technologie / Helmholtz-Institut-Ulm)

Marcel Druschler, Benedikt Huber, Stefan Spannenberger, Jens Wallauer

(rhd instruments GmbH & Co. KG)

Darmstadt, im Februar 2020

rhd instruments GmbH & Co. KG

Abschlussbericht zum Projekt:

-OFELIA-

Optimierung der Entwicklung von Fest-Elektrolyten für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Erhöhte Sicherheit mittels temperierbarer Messzellen mit Online-Messung der Probendicke zur präzisen Bestimmung der Leitfähigkeit

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen AZ 34562/01.

Dominic Bresser, Dominik Steinle

(Karlsruher Institut für Technologie / Helmholtz-Institut-Ulm)

Marcel Druschler, Benedikt Huber, Stefan Spannenberger, Jens Wallauer

(rhd instruments GmbH & Co. KG)

Darmstadt, im Februar 2020

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	34562/01- 21/2	Referat	21	Fördersumme	124.970,00 EUR
----	---------------------------	---------	-----------	-------------	-----------------------

Antragstitel **Optimierung der Entwicklung von Fest-Elektrolyten für Lithium-Ionen-Akkumulatoren – Erhöhte Sicherheit mittels temperierbarer Messzellen mit Online-Messung der Probendicke zur präzisen Bestimmung der Leitfähigkeit**

Stichworte Lithium-Ionen-Batterien, Sicherheit, Polymer-Elektrolyte, Fest-Elektrolyte, Leitfähigkeit

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
1 Jahr	01.12.2018	30.11.2019	1

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	rhd instruments GmbH & Co. KG (RHD) Otto-Hesse-Straße 19 T3 64293 Darmstadt	Tel	06151/8707187
		Fax	06151/8707189
		Projektleitung Dr. Benedikt Huber	
		Bearbeiter Dr. Benedikt Huber Dr. Stefan Spannenberger Dr. Jens Wallauer	

Kooperationspartner Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
Helmholtzstraße 11
89081 Ulm

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Akzeptanz von stationären Energiespeichern und alternativen Antriebstechnologien basierend auf Lithium-Ionen-Akkumulatoren, die einen elementaren Baustein für den sukzessiven Übergang zu erneuerbaren Energiequellen darstellen, hängt in hohem Maße von deren Sicherheit ab. Diese kann erheblich verbessert werden, wenn feste keramische oder polymere Elektrolyte eingesetzt werden. Um dabei nicht an Leistungsfähigkeit einzubüßen, muss die Leitfähigkeit dieser Elektrolytsysteme erhöht werden. Die Leitfähigkeit kann bisher aufgrund der druck- und temperatur-induzierten Dickenänderung der Probe nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Ziel war es, einen Messstand zu entwickeln, der eine Online-Messung der Probendicke während einer Impedanzmessung ermöglicht und somit die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessung an festen Proben signifikant verbessert. Durch einen hohen Automatisierungsgrad sollte die Experimentführung erleichtert und beschleunigt werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der Projektpartner KIT/HIU synthetisierte bereits bekannte aber auch neuartige Festelektrolyte und ermittelte deren temperaturabhängige Leitfähigkeit mit konventionellen Setups unter Einsatz der Methode Impedanzspektroskopie (IS). Parallel wurde bei RHD ein temperierbarer Messstand entwickelt, welcher mittels einer Online-Dickenmessung und einer Schutzringelektrode eine genaue Ermittlung der Probendicke sowie eine Korrektur der lateralen Probenausdehnung in Abhängigkeit der Temperatur während der IS-

Messungen ermöglicht. Unter Einsatz dieses neuartigen Messstands wurden die vom KIT/HIU synthetisierten Proben von beiden Partnern erneut hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit untersucht. Die Ergebnisse wurden mit denjenigen verglichen, die zuvor mit konventionellen Setups erhalten worden waren. In einem zweiten Schritt wurden von RHD die Auswerte-Algorithmen optimiert und die Integration einer automatischen Auslesefunktion der Probendicke zur Online-Korrektur der Zellkonstante implementiert, sodass eine Online-Datenauswertung und damit ein hoher Automatisierungsgrad erzielt werden konnte.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde eine Messzelle inklusive Halterung samt Messuhreinheit entwickelt, um eine automatische Online-Dickenmessung von polymeren und keramischen ionisch leitfähigen Proben während des Durchlaufens eines Temperaturprogramms im Zuge der experimentellen Bestimmung der Through-Plane-Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie zu ermöglichen. In Verbindung mit dem hierzu kompatiblen und von RHD angebotenen Microcell HC Setup erlaubt der Messstand die Untersuchung von Proben in einem Temperaturbereich von -40 °C bis $+100\text{ °C}$ (aktive Temperatursteuerung auf Peltier-Element-Basis), wobei Änderungen der Probendicke mit einer Genauigkeit von $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ automatisch gemessen und aufgezeichnet werden. Die softwareseitig aufgezeichneten temperaturabhängigen Dickenwerte können im Nachgang bei der Auswertung der Impedanz-messdaten mittels Anpassung an Äquivalentschaltkreise in der Auswertesoftware RelaxIS 3 dazu genutzt werden, um eine Korrektur der Zellkonstante vorzunehmen, die über die Kontaktflächen Elektrode-Probe sowie die Probendicke gegeben ist. Eine Korrektur der Zellkonstante bewirkt dann eine Korrektur der letztendlich bestimmten Leitfähigkeit. Während der Messung von Referenzproben, die am KIT/HIU synthetisiert worden waren (polymerer Vertreter aus dem PEO-LiTFSI-System und polymerer Einzelionenleiter), zeigte sich, dass die gewählten Referenzsysteme eine deutlich geringere Änderung der Probengeometrie mit der Temperatur zeigten als zuvor abgeschätzt worden war. Somit variierte die Zellkonstante in dem betrachteten Temperaturbereich kaum, weshalb die Korrektur der Zellkonstante bei den gewählten Proben keinen substantiellen Einfluss auf die schließlich berechneten Leitfähigkeitswerte hatte, wobei die Abweichung materialspezifisch erscheint. Zudem soll an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass eine solche auf Messdaten basierende objektive Aussage bisher nicht möglich war. Bisher ging man bei dieser Methode oft davon aus, dass die Probenausdehnung generell einen signifikanten Einfluss auf die Messdaten hat, wenn die Zellkonstante als wirklich konstant, sprich temperaturunabhängig angesehen wird. Mit dem neuen Aufbau ist nun sichergestellt, dass der Nutzer nachprüfen kann, ob ein solcher Einfluss, sprich eine signifikante Änderung des Probenvolumens, in dem betrachteten Temperaturbereich vorliegt oder ob dieser vernachlässigt werden kann.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das ausgearbeitete Lösungskonzept sowie erste Messergebnisse wurden auf den Konferenzen NordBatt 2019 in Kopenhagen vom 25. bis 27. September 2019 sowie ABAA12 in Ulm vom 6. bis 9. Oktober im Rahmen eines Vortrags (NordBatt) bzw. als Flyer und Ausstellungsstück am Messstand (ABAA 12) vorgestellt. Das Produkt wird in das Portfolio von RHD aufgenommen und dann auch u.a. auf der Webseite beworben werden.

Fazit

Insgesamt wurden die Projektziele im Wesentlichen erreicht. Die letztendlich erzielbare Genauigkeit liegt mit $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ allerdings unter der ursprünglich angestrebten ($\pm 1\text{ }\mu\text{m}$), was damit zu erklären ist, dass eine höhere Genauigkeit es erfordert, technisch andere Wege zu gehen (genauere Messuhr) oder andere Methoden der Weglängenmessung zu wählen, was allerdings die Kosten und somit den Verkaufspreis des Setups deutlich erhöhen würde. Vergleiche der von beiden Partnern erzielten Ergebnisse bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der gewählten Proben zeigten eine gute Übereinstimmung. Weitere Arbeiten zur Ermittlung der Reproduziergenauigkeit der Methode erfolgen nach Projektschluss, ebenso die Ausarbeitung der Dokumentation und die Untersuchung weiterer Anwendungsbeispiele, auch mit Blick auf die Übertragbarkeit auf andere Probenklassen.

Inhaltsverzeichnis

1. Begriffe, Abkürzungen und Definitionen	5
2. Zusammenfassung.....	6
3. Einleitung.....	8
4. Hauptteil.....	12
4.1. Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse – Projektpartner RHD	12
4.1.1. Leermessungen zur Kalibration des Aufbaus.....	16
4.1.2. Temperaturabhängige Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von PEO- LiTFSI-Proben	18
4.1.3. Temperaturabhängige Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Einzelionenleiter-Proben	25
4.1.4. RelaxIS-Plugin zur Korrektur der Probendicke	27
4.2. Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse – Projektpartner HIU/KIT	29
4.2.1. Voruntersuchungen am PEO-LiTFSI-System unter Einsatz von Pouchbag- Zellen	31
4.2.2. RHD-Zelle vs. Pouchbag-Zelle: Einfluss des Messzelldesigns auf die Ergebnisse.....	33
4.2.3. Untersuchungen an Einzelionenleiterproben	36
4.3. Soll-Ist-Abgleich: Zielerreichungsgrad mit Blick auf die ursprüngliche Zielsetzung	38
4.4. Bewertung der Vorhabenergebnisse	40
4.5. Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	43
5. Fazit.....	43
6. Anhang.....	46
6.1. Präparation einer Testzelle des Pouchbag-Typs	46
6.2. Darstellung des Li-Einzelionenleiters SI15/15-Li-55%EC.....	47
7. Literaturverzeichnis	53

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1: Fotografie des gesamten Setups bestehend aus Microcell HC System, abweichend mit Eurotherm 2408 Regler, inklusive der Erweiterungseinheit (Messuhr und Fixierung) und der aufgesteckten Messzellen.	13
Abbildung 4.2: Detailansicht der Messzelle mit seitlichen Anschlüssen für Messelektrode und Schutzringelektrode. Der Glasstab im Deckel überträgt die Längenausdehnung der Probe auf die Messuhr.....	13
Abbildung 4.3: Fotografie der einzelnen Bestandteile der Messzelle. Bezüglich der Benennung der Einzelkomponenten sei auf die technischen Zeichnungen in Abbildung 4.4 verwiesen. Die Elektroden sind hier noch nicht vergoldet.....	14
Abbildung 4.4: Technische Zeichnung des Gesamtaufbaus und der Messzelle mit Beschriftung der wesentlichen Komponenten (Schnittzeichnung).....	14
Abbildung 4.5: Screenshot der Prozedur zur Online-Aufzeichnung der temperaturabhängigen Auslenkung der Messuhr bzw. der relativen Dickenänderung.	15
Abbildung 4.6: Screenshot der Programmoberfläche der RHD-internen Testsoftware.....	16
Abbildung 4.7: Exemplarische Ausdehnungsmessung der leeren Messzelle.	17
Abbildung 4.8: Exemplarische, temperaturabhängige Impedanzspektren einer PEO-LiTFSI-Probe.	19
Abbildung 4.9: Exemplarische Datenauswertung zur Ermittlung des Ionentransportwiderstandes für eine PEO-LiTFSI-Probe.....	20
Abbildung 4.10: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe ohne temperaturabhängige Korrektur der Probendicke.....	21
Abbildung 4.11: Temperaturinduzierte Brutto-Dickenänderung (Messzelle + Probe) während einer exemplarischen Messung an einer PEO-LiTFSI Probe.	22
Abbildung 4.12: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe ohne (rot) und mit (schwarz) Korrektur der thermischen Probenausdehnung.....	23
Abbildung 4.13: Temperaturinduzierte Brutto-Dickenänderung (Messzelle + Probe) während einer exemplarischen Messung an einer Single-Ion-Conductor Probe.	25
Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen Single-Ion-Conductor Probe ohne (rot) und mit (schwarz) Korrektur der thermischen Probenausdehnung.	26

Abbildung 4.15: Benutzeroberfläche des Software-Plugins für die Dickenkorrektur.	28
Abbildung 4.16: Ursprüngliche und korrigierte Probandicken einer exemplarischen Messreihe.	29
Abbildung 4.17: Zusammenfassung und Übersicht über die Zusammensetzung und Herstellung der ersten Elektrolytprobe für die gemeinschaftliche Charakterisierung und Verifikation der Prototypen.....	30
Abbildung 4.18: Arrhenius-Plot des Referenzmembransystems PEO-LiTFSI_10:1.....	31
Abbildung 4.19: Arrhenius-Plots von zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellter PEO-LiTFSI-Membranen. „Membran 1“ entspricht hierbei derselben Membran, die auch in der vorherigen Abbildung gezeigt ist.	32
Abbildung 4.20: Arrhenius-Auftragung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellten PEO-LiTFSI-Membranen, welche über einen längeren (mehrere Stunden) und einen kürzeren Zeitraum (max. 1 h) bei einer bestimmten Temperatur gelagert wurden, bevor der Widerstand erfasst wurde (inklusive Größtfehlerbalken).	33
Abbildung 4.21: Vergleich der thermischen Verschiebung des leeren Zellsetups von RHD mit und ohne PEO-LiTFSI-Elektrolytmembran, als beispielhafte Veranschaulichung des Hystereseverhaltens der thermischen Volumenänderung.....	34
Abbildung 4.22: Arrhenius-Auftragung der PEO-Elektrolytmembranen einmal in der Pouchbag-Zelle und einmal in der RHD-Zelle vor und nach der Dickenkorrektur.	34
Abbildung 4.23: Vergleich der Arrhenius-Auftragung der ionischen Leitfähigkeit für die einzelenleitenden Polymerelektrolytsysteme bestimmt im Pouchbag- und RHD-Zellsetup.....	36
Abbildung 4.24: Arrhenius-Auftragung des Downscans vom polymeren Einzelionenleiter mit 55 Gew% Ethylencarbonat mit und ohne Berücksichtigung der Dickenänderung.....	37
Abbildung 6.1: Fotografie einer offenen Pouchbag-Zelle. Oben rechts: Fotografie einer fertig versiegelten Zelle.	46
Abbildung 6.2: Reaktionsschema der Synthese von PES/FPES-15/15.....	48
Abbildung 6.3: Reaktionsschema zur Bromierung von PES/FPES.	49
Abbildung 6.4: Reaktionsschema zur Herstellung der ionischen Seitenkette „I-psi-Li“.	50
Abbildung 6.5: Reaktionsschema zur Synthese des SI-15/15-Li-Ionomers.	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung.	24
Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen Single-Ion-Conductor Probe mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung.	27
Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung; gemessen am HIU.....	35
Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit des Einzelionenleiters mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung; gemessen am HIU.	37

1. Begriffe, Abkürzungen und Definitionen

AC	Alternating current (engl.), Wechselstrom
DC	Direct current (engl.), Gleichstrom
IS	Impedanzspektroskopie
HIU	Helmholtz-Institut Ulm
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid
OFELIA	Akronym für das Projekt: <u>O</u> ptimierung der Entwicklung von <u>F</u> est- <u>E</u> lektrolyten für <u>L</u> ithium- <u>I</u> onen- <u>A</u> kkumulatoren
PEEK	Polyetheretherketon
PEO	Polyethylenoxid
RHD	rhd instruments GmbH & Co. KG
TP	Through-Plane (engl.); durch eine Ebene hindurch.

2. Zusammenfassung

OFELIA ist ein von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördertes Kooperationsprojekt (Az. 34562/01-21/2) der Partner rhd instruments GmbH & Co. KG (RHD) und Karlsruher Institut für Technologie / Helmholtz Institut Ulm (KIT/HIU).

Im Rahmen des Kooperationsprojekts OFELIA galt es, eine Messzelle inklusive eines möglichst automatisierbaren Verfahrens für eine fehlerfreie und robuste Bestimmung der temperaturabhängigen Through-Plane-Leitfähigkeit fester und polymerer Ionenleiter für Lithium-Ionen-Batterien mittels Impedanzspektroskopie unter Berücksichtigung der thermisch induzierten Änderung der Probendicke zu entwickeln. Vergleichende Experimente mit einem gängigen alternativen Messzellendesign (Pouchzell-Ausführung) sollten die Stärken der neuen Lösung aufzeigen. Messungen an verschiedenen Probenotypen (Salz-in-Polymer-Lösung, Einzelionenleiter, Festionenleiter) dienen der Einschätzung der Anwendbarkeit beziehungsweise der Übertragbarkeit der Methode auf andere Technologien. Untersuchungen der Projektpartner unter Verwendung identischer Proben, vergleichbarem Equipment sowie gleicher experimenteller Parameter ließen erste Schlüsse auf die Reproduzierbarkeit bzw. Robustheit des Verfahrens zu.

Von dem Projektpartner RHD wurde eine neuartige Messzelle samt Halterung mit Messeinheit (= Messuhr) und Software zur Datenaufzeichnung entwickelt. Wesentliche Funktionselemente der Messzelle sind (i) die Möglichkeit, empfindliche Proben außerhalb einer Handschuhbox zu messen, da der Probenraum durch Dichtringe nach außen hin abgedichtet wird, (ii) eine doppelseitige Kontaktierung mittels zweier planer Elektroden, wobei eine Elektrode als Schutzringelektrode ausgeführt ist, und (iii) ein auf der Rückseite der oberen Elektrode gelagerter Glasstab, der mit einer Messuhr in Kontakt steht und eine Aufzeichnung einer Änderung der Probendicke durch Ausdehnung oder Schrumpfung ermöglicht. Die Messzelle und Halterung sind mit dem temperaturgesteuerten Microcell HC System von RHD kompatibel, weshalb die Proben temperatur automatisch aus Messroutinen heraus in einem Temperaturfenster von -40 °C bis $+100\text{ °C}$ eingestellt werden kann. Während der Messung wird die relative Dickenänderung automatisiert aufgezeichnet und ist somit auch für eine (semi-)automatisierte Auswertung leicht zugänglich.

Der Projektpartner KIT/HIU fokussierte sich zunächst auf die Herstellung von Referenzmaterialien auf Basis des PEO/LiTFSI-Systems und dessen Charakterisierung mittels Dilatometrie (Temperaturinduzierte Ausdehnung) und Impedanzspektroskopie in einer Pouchzelle (Through-Plane-Leitfähigkeit). In weiteren Schritten wurden Proben eines Einzelionenleiters

hergestellt und eingehend charakterisiert. Schließlich erfolgten die Synthese und Untersuchung eines keramischen Festionenleiters.

Es zeigte sich, dass bei den untersuchten Materialien der Einfluss der Probenausdehnung auf die erhaltenen Leitfähigkeitswerte geringer ausfällt, als dies von den Projektpartnern zuvor erwartet worden war, sodass sich die korrigierten von den nicht korrigierten Werten nur in geringem Maße unterscheiden. Allerdings ist es zum ersten Mal mit dem entwickelten Produkt möglich, diese Untersuchung tatsächlich durchzuführen und eine entsprechende Aussage mit Sicherheit zu treffen. Die Grenze des Verfahrens liegt vor allem in der Limitierung der Auflösung der relativen Dickenänderung. Zurzeit liegt die Ungenauigkeit bei ca. $\pm 5 \mu\text{m}$. Die Reproduzierbarkeit und Robustheit des Verfahrens stellen sich bisher als gut dar. Unabhängig vom Ort, Experimentator und Impedanz-Messgerät können gut vergleichbare Resultate für die Leitfähigkeit der Proben bestimmt werden. Die Angabe genauer Werte für diese beiden Größen (Reproduzierbarkeit und Robustheit) erfordert weitere umfangreiche Experimente, die in weiteren Schritten nach Projektabschluss durchgeführt und statistisch ausgewertet werden.

Darüber hinaus stellte sich heraus, dass die Ausführung beziehungsweise Geometrie der verwendeten Labormesszelle einen deutlich stärkeren Einfluss auf die resultierenden Messdaten und somit auf die temperaturabhängige Leitfähigkeit haben kann als die temperaturinduzierte Änderung des Probenvolumens.

Es ist geplant, das fertige Produkt bestehend aus Messzelle, Halterung, Ausleseeinheit und Software als applikationsspezifisches Erweiterungspaket ab 2020 zu kommerzialisieren. Bis zum Produktrelease gilt es unter anderem Anwendungsbeispiele auszuarbeiten und die Dokumentation (Nutzerhandbücher etc.) zu erstellen.

3. Einleitung

Nicht zuletzt aufgrund der steigenden Anforderungen an eine signifikante Reduktion des Schadstoffausstoßes von Benzin- und Diesel-betriebenen Fahrzeugen gewinnt die Elektromobilität zunehmend an Bedeutung (Bresser u. a. 2018). Gleichzeitig gelten Elektroautos als vielleicht sinnvollste Technologie im Hinblick auf die angestrebte und kontinuierlich forcierte Energiewende weg von endlichen Ressourcen wie Kohle und Gas hin zu nachhaltigen Energieträgern wie Sonne, Wasser und Wind, da diese elektrische Energie generieren, die ohne weitere Umwandlungsschritte direkt für die Mobilitätsbedürfnisse unserer modernen Gesellschaft zur Verfügung gestellt werden kann. Für den weiteren Erfolg dieser Technologie sind jedoch weitere Verbesserungen hinsichtlich der Energiedichte (i.e. Reichweite) und insbesondere hinsichtlich der Sicherheit der verwendeten Lithium-Ionen-Batterien notwendig. Einen substantiellen, vielleicht sogar entscheidenden Beitrag hierzu würde die erfolgreiche Implementierung von festen Elektrolyten bieten, da die aktuell verwendeten flüssigen Elektrolyt-Systeme (Lithiumsalze mit perfluorierten Anionen, gelöst in einer Mischung von organischen Carbonaten) nicht nur leicht entflammbar sind, sondern darüber hinaus auch äußerst toxische Zersetzungsprodukte freisetzen, wie beispielsweise hochkorrosive Flusssäure oder auch hochtoxisches Fluorethanol (Hammami, Raymond, Armand 2003). Zudem verspricht die Implementierung fester Elektrolyt-Systeme die mögliche Nutzung von metallischem Lithium auf der Anodenseite, wodurch zugleich die Energiedichte von Lithium-Batterien deutlich erhöht werden könnte (Hallinan, Balsara 2013; Varzi u. a. 2016). Diese festen Elektrolyt-Systeme sind in aller Regel entweder polymerer oder keramischer Natur sowie Mischungen dieser beiden Phasen. Kommerziell verwendet werden keramische Systeme aktuell jedoch lediglich in ausgewählten Mikrobatterien, während polymere Systeme bereits den Sprung in die Elektromobilität geschafft haben – wenn auch bisher nur in ausgewählten Anwendungen, etwa in dem Bolloré Bluecar, ein Auto das aufgrund seiner vergleichbar geringeren Energiedichte (ca. 50-60% der Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien beinhaltend einen flüssigen Elektrolyten) ausschließlich in Frankreich im Rahmen eines Carsharing-Konzeptes vermarktet wurde, oder in Daimler Elektrobussen. Es wird angenommen, dass der Grund für die vergleichsweise geringere Energiedichte die Verwendung relativ dicker Polymermembranen ist (Komposit aus Polyethylenoxid (PEO) und Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI)) sowie die Notwendigkeit, die Batterie mittels zusätzlichem Equipment auf eine Betriebstemperatur von ca. 60-80 °C zu bringen, damit die ionische Leitfähigkeit ausreichend hoch ist (i.e. $>10^{-4}$ S cm⁻¹). Letztere ist für ausgewählte keramische Systeme ausreichend ($>10^{-3}$ S cm⁻¹) (Bachman u. a. 2016), allerdings bereitet die

Realisierung kontinuierlicher Kontaktflächen mit den Elektroden noch erhebliche Schwierigkeiten, sodass jede Volumenveränderung innerhalb der Zelle mit der Entwicklung nachteiliger Ladungsübergangswiderstände einhergeht. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass auch Temperaturveränderungen neben einem Effekt auf die ionische Leitfähigkeit (generell gilt: je höher die Temperatur, desto höher die Leitfähigkeit) eine Veränderung des Volumens des Elektrolyten bewirken – sowohl bei keramischen Systemen, insbesondere aber bei polymeren Systemen. Tatsächlich führt diese Volumenveränderung überdies zu einer Fehleinschätzung der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, wenn für die experimentelle Ermittlung dieser Größe über Impedanzspektroskopie (IS) eine konventionelle Messzelle eingesetzt wird, wie im folgenden Beispiel beschrieben ist:

Wie zuvor erwähnt, kommt es sowohl bei keramischen Elektrolyten als auch bei Polymerelektrolyten zu einer Veränderung des Volumens als Funktion der Temperatur, sprich zu einer Ausdehnung bei steigenden Temperaturen und einem Zusammenziehen bei sinkenden Temperaturen. Eine genaue Kenntnis der Dicke d der Probe, d.h. des Abstandes zwischen den Elektroden in einer „sandwichartigen“ 2-Elektrodenanordnung, sowie der mit der Probe in Kontakt stehenden Elektrodenoberfläche A ist jedoch essentiell, um die intensive Größe Leitfähigkeit σ aus dem während der AC-Messung (IS) oder DC-Messung erhaltenen Wert für den elektrischen Widerstand R für den Transport der betrachteten Ladungsträger durch das Probenvolumen zu berechnen (Formel 1).

$$\sigma = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R}$$

Formel 1: Berechnung der Leitfähigkeit aus dem gemessenen Widerstand R und den geometrischen Größen Elektrodenabstand d und Kontaktfläche Elektrode-Probe A .

Der hierbei in Kauf genommene Fehler kann leicht mehrere Prozent betragen, wenn die Probenverformung nicht berücksichtigt wird – was aktuell standardmäßig der Fall ist, da es schlicht keine geeignete Messvorrichtung gibt. Bei keramischen Elektrolyten fallen diese Werte geringer aus; der zu erwartende Fehler ist jedoch deswegen nicht weniger vernachlässigbar – insbesondere mit Blick auf die potentielle Anwendung in elektrischen Fahrzeugen und die Notwendigkeit einer exakten Kenntnis der Eigenschaften des Batteriesystems und nicht zuletzt da eine geringere Leitfähigkeit, i.e. höhere Widerstände zu einer erhöhten Wärmeentwicklung führt, die entsprechend kontrolliert werden muss, um das Batteriesystem langfristig und verwenden zu können.

Analog zu den bisherigen Überlegungen zu festen Elektrolyt-Systemen für Batterien gelten diese selbstverständlich auch für jede andere Anwendung, in welcher feste Elektrolyte Verwendung finden – beispielsweise Brennstoffzellen oder Sensoren, da diese Problematik intrinsisch für feste Elektrolyt-Systeme ist.

Eine exakte Bestimmung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur mittels einer simultanen Bestimmung der Probendicke ist somit elementar für die weitere Entwicklung und schlussendliche Kommerzialisierung fester Elektrolytsysteme – insbesondere für Batterien für automobiler Anwendungen, aber auch für sämtliche anderen Anwendungen, die auf der Verwendung eines festen Elektrolytsystems beruhen.

Eine Lösung, welche diese Anforderungen erfüllt, war zu Projektbeginn kommerziell nicht erhältlich. Ziel des Projekts der Partner RHD und KIT/HIU war daher die Entwicklung einer neuartigen Messzelle für die fehlerfreie, möglichst automatisierbare Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit fester und polymerer Elektrolyte unter Berücksichtigung der temperaturinduzierten Änderung der Probendicke. Das Setup bestehend aus Zellhalterung, Messeinheit und Messzelle sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- Die Zelle sollte mit dem temperaturgesteuerten Microcell HC System (entwickelt und vertrieben von RHD) kompatibel sein.
- Der zugängliche Bereich für die Einstellung der Probentemperatur sollte -40 °C bis $+100\text{ °C}$ betragen.
- Die Zelle sollte abdichtbar sein und sich in der Handschuhbox mit der Probe befüllen lassen.
- Das Gehäuse der Zelle sollte robust und chemisch beständig sein. Als Material kam entweder Polyetheretherketon (PEEK) oder eine Keramik (MacorTM) in Frage.
- Die Probe sollte von zwei planen Stromabnehmern kontaktiert werden.
- Der untere Stromabnehmer sollte über eine Schutzring-Elektrode verfügen, um Randeffekte zu minimieren.
- Die absolute Probendicke sollte zu Beginn der Messung ermittelt werden.
- Während der Messung sollte die relative Dickenänderung bestimmt werden, sodass über den Anfangswert jederzeit die aktuelle absolute Probendicke bekannt sein sollte.
- Eine Verfälschung der Dickenmessung durch eine temperaturinduzierte Ausdehnung der Zellbestandteile sollte durch eine geschickte Konstruktion (Feder und Stromabnehmer mit Aushöhlung) verhindert werden.

Zur Erreichung der Projektziele stellten die Partner zeitlich und inhaltlich aufeinander abgestimmte Arbeitspläne auf.

Der Arbeitsplan des Partners RHD umfasste die Arbeitspakete *Technische Planung und Einkauf*, *Fertigung eines ersten Prototypen*, und schließlich *Benchmark-Tests und Entwicklung von Algorithmen* für die (semi-)automatische Auswertung von IS-Daten unter Berücksichtigung der gemessenen temperaturabhängigen Werte für die Probendicke.

Am KIT/HIU bestand der Arbeitsplan aus den Paketen *Experimentelle Planung und Einkauf*, *Synthese und Charakterisierung* der im Projekt eingesetzten Proben, und *Vergleichende Messungen und Optimierung*.

RHD stellte dem Partner am KIT/HIU über die Laufzeit des Projekts ein Microcell HC System und einen Prototyp der Messzelle inklusive aller benötigter Zubehörkomponenten zur Verfügung.

4. Hauptteil

4.1. Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse – Projektpartner RHD

Es wurde eine neuartige Messzelle zur präzisen Charakterisierung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit von polymeren und festen Proben mittels IS inklusive einer modularen Erweiterungseinheit für das Microcell HC-Setup entwickelt. Die Messzelle ist mit dem Microcell HC Setup kompatibel und kann in Verbindung mit diesem mit einer Genauigkeit von 0,1 °C am Sensorort temperiert werden, wobei der Sensor möglichst nahe an der Probe platziert ist. Das Design der Messzelle ermöglicht es, polymere und keramische Proben in einer sandwichartigen Anordnung über zwei vergoldete Elektroden zu kontaktieren, wobei die untere Elektrode so ausgestaltet ist, dass ein vergoldeter Schutzringkontakt eingesetzt werden kann, um Artefakte durch Streukapazitäten und Einflüsse durch eine variable Kontaktfläche zur Probe zu unterbinden. Die absolute Dicke der Probe wird vor (zur ersten Orientierung) und nach Einbringen in die Messzelle bestimmt (Nullwert). Die relative Änderung der Probendicke wird über eine Messuhr mit federbelastetem Tastkopf gemessen. Die Ankopplung an die Probe erfolgt mittels eines Glasstabes welcher über zentrisch durchgehende Bohrungen in den Zellkomponenten Deckel, Feder und obere Elektrode möglichst nahe an die Probe herangeführt wird, wodurch vermieden werden kann, dass die thermische Ausdehnung der Bestandteile der Messzelle und des Setups die Messgröße zu sehr mitbeeinflussen. Um der thermischen Ausdehnung der Messzellbestandteile und der Halterung dennoch Rechnung zu tragen, können die Ergebnisse von Leermessungen (= Messungen ohne Probe) zur Kalibration des Setups beziehungsweise zur Korrektur der Messwerte unter Einsatz einer Probe herangezogen werden.

In Abbildung 4.1 ist der komplette Aufbau, in Abbildung 4.2 eine Detailansicht der Zelle mit Messuhr und in Abbildung 4.3 sind die einzelnen Bestandteile der Messzelle gezeigt; Abbildung 4.4 gibt eine beschriftete technische Zeichnung des Gesamtaufbaus und der Messzelle wider.

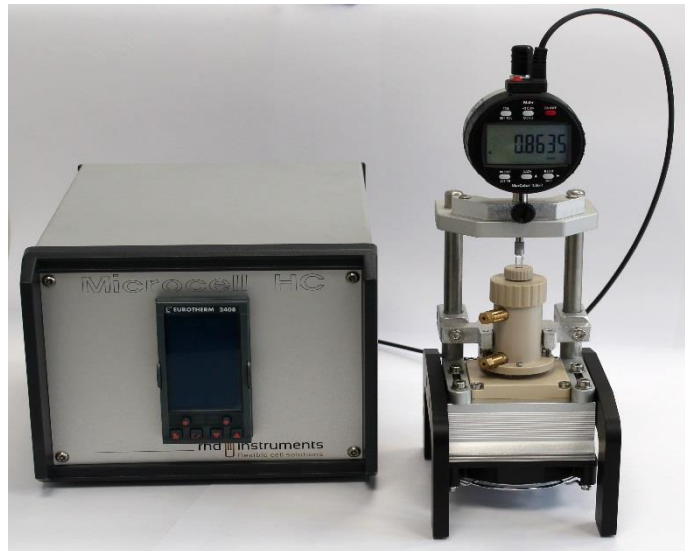


Abbildung 4.1: Fotografie des gesamten Setups bestehend aus Microcell HC System, abweichend mit Eurotherm 2408 Regler, inklusive der Erweiterungseinheit (Messuhr und Fixierung) und der aufgesteckten Messzellen.



Abbildung 4.2: Detailansicht der Messzelle mit seitlichen Anschlüssen für Messelektrode und Schutzringelektrode. Der Glasstab im Deckel überträgt die Längenausdehnung der Probe auf die Messuhr.

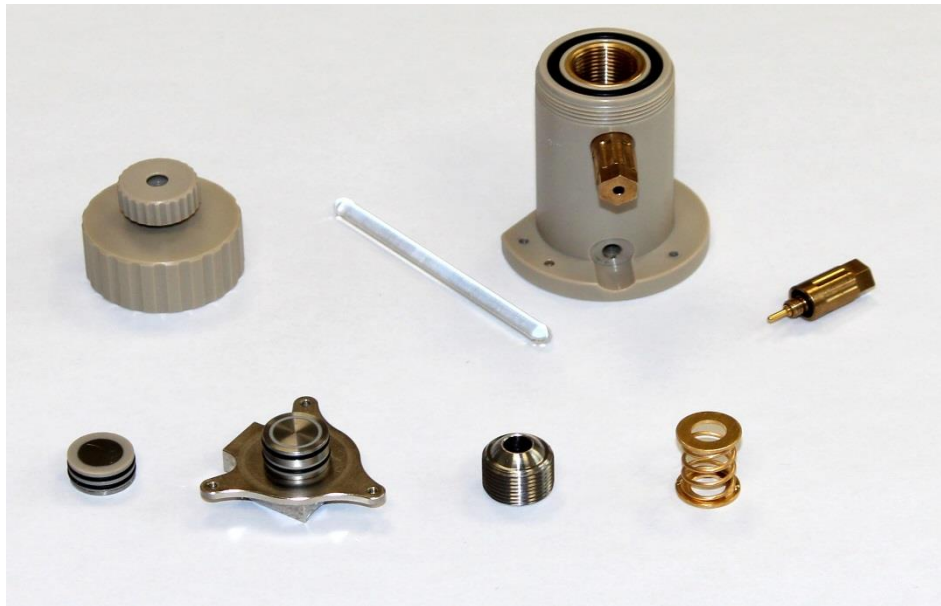


Abbildung 4.3: Fotografie der einzelnen Bestandteile der Messzelle. Bezüglich der Benennung der Einzelkomponenten sei auf die technischen Zeichnungen in Abbildung 4.4 verwiesen. Die Elektroden sind hier noch nicht vergoldet.

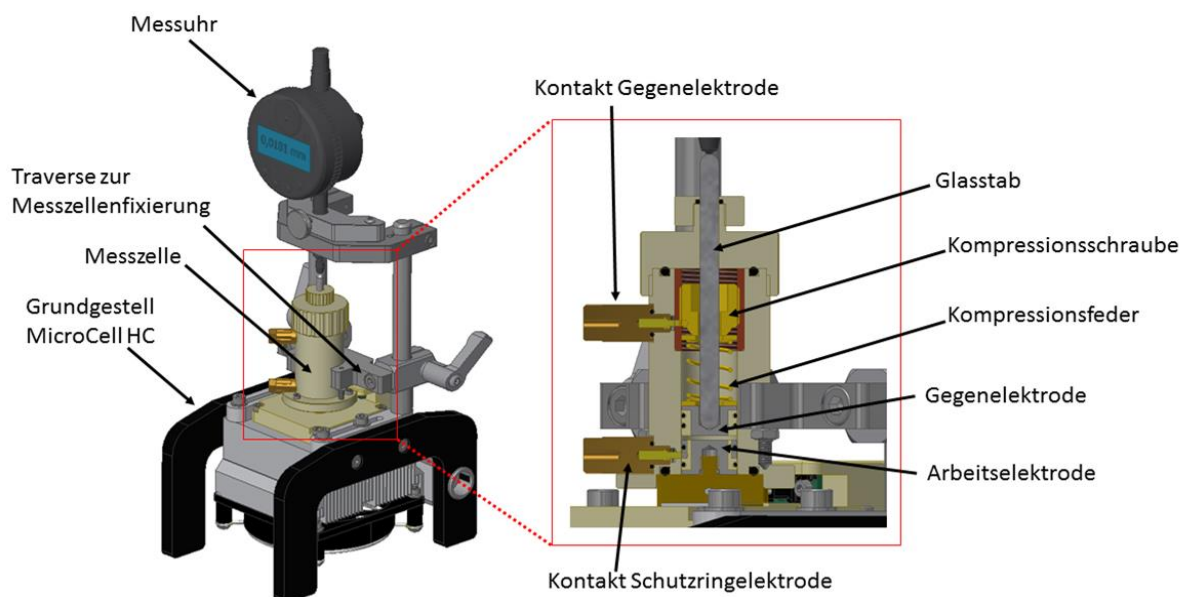


Abbildung 4.4: Technische Zeichnung des Gesamtaufbaus und der Messzelle mit Beschriftung der wesentlichen Komponenten (Schnittzeichnung).

Es wurden 2 Prototypen der Messzelle hergestellt. Ein Setup bestehend aus Microcell HC System, Erweiterungseinheit und Messzelle wurde für die Projektlaufzeit unserem Partner am KIT/HIU überlassen.

Um einen hohen Automatisierungsgrad der Messungen zu ermöglichen, wurden Programme zum automatischen Auslesen der Auslenkung der Messuhr und der gleichzeitigen, synchronen Erfassung der Ist-Temperatur erstellt. Die Programme in ihrer derzeitigen Version können in NOVA-basierte Messprozeduren des Geräte-Herstellers Metrohm AUTOLAB B.V. (Anmerkung: NOVA ist der Name der Steuersoftware) eingebunden werden und ermöglichen zudem eine Aufzeichnung der Metadaten Auslenkung und Temperatur parallel zu den eigentlichen Messdaten der impedanzspektroskopischen Messung. Am KIT/HIU wird ein Potentiostat/Galvanostat inklusive Impedanzmodul der Firma Solartron (Ametek, Inc.) verwendet. Für die Einbindung in Prozeduren der dort verwendeten Steuersoftware ZPlot™ muss das von RHD erstellte Programm noch erweitert werden, was für die Projektlaufzeit nicht vorgesehen war, aber im Anschluss an das Projekt geplant ist.

Die Möglichkeit, die Temperatursteuerung und das Auslesen der Messuhr in automatisch ablaufende Prozeduren einbinden zu können, erhöht die Nutzerfreundlichkeit signifikant und trägt zu einer deutlichen Zeiteinsparung verbunden mit einer Kostenersparnis bei. In Abbildung 4.5 ist ein Screenshot der NOVA-Prozedur zum Auslesen der Auslenkung durch die Software dargestellt.

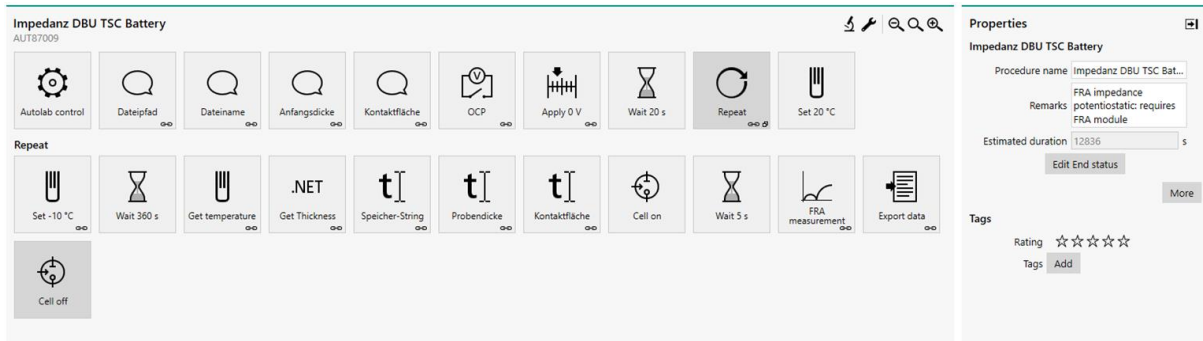


Abbildung 4.5: Screenshot der Prozedur zur Online-Aufzeichnung der temperaturabhängigen Auslenkung der Messuhr bzw. der relativen Dickenänderung.

Um im Rahmen interner Testmessungen in kurzer Zeit eine hohe Zahl an Dickenmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchführen zu können und um somit das notwendige Datengrundfundament für valide statistische Auswertungen zu schaffen, wurde außerdem ein eigenständiges Computerprogramm entwickelt, das speziell auf diese Anforderung zugeschnitten ist. Es werden der Reihe nach eine große Anzahl an Temperaturen angefahren, eine Wartezeit eingehalten und dann der Anzeigewert der Messuhr ausgelesen. Alle diese Daten werden sukzessive in eine Datei geschrieben, die anschließend ausgewertet werden kann. In Abbildung 4.6 ist ein Screenshot der Programmoberfläche gezeigt.

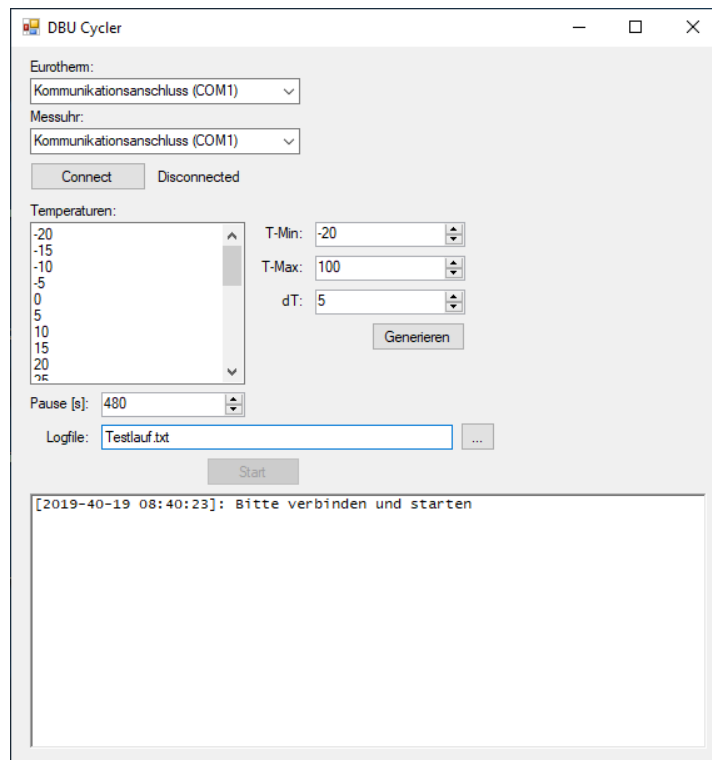


Abbildung 4.6: Screenshot der Programmoberfläche der RHD-internen Testsoftware.

Die erzeugten Messdaten mit Impedanzanalytoren können per Drag&Drop in die Impedanz-Daten-Auswerte- und Managementsoftware „RelaxIS 3“ (entwickelt von Dr. Jens Wallauer, vertrieben durch RHD) geladen werden, wobei auch die erwähnten Metadaten Auslenkung und Temperatur zur Verfügung stehen, um bei jeder Messtemperatur eine Korrektur der Zellkonstante über die aus der Auslenkung zugänglichen effektiven Probendicke vornehmen zu können. Dieser Programmschritt und insbesondere die Einbindung mittels eines Plug-Ins in RelaxIS 3 ist realisiert worden und wir weiter ausgebaut beziehungsweise in puncto Markttauglichkeit weiter überarbeitet.

4.1.1. Leermessungen zur Kalibration des Aufbaus

Nach Fertigstellung des Prototyps wurden zahlreiche Leermessungen der temperaturabhängigen Auslenkung durchgeführt. Die dabei ermittelten Kurven dienten letztendlich der Kalibrierung des Setups, um aus den Messdaten bei Beladung der Messzelle mit einer Probe den Beitrag durch die Ausdehnung der Komponenten der Messzelle und der Halterung herausrechnen zu können. Dieser Schritt war sehr zeitintensiv und musste mehrmals wiederholt werden, da durch die Reproduziergenauigkeit vorgegeben wurde, mit welcher Genauigkeit letztendlich die relative temperaturinduzierte Änderung der Probendicke bestimmt werden konnte. Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch eine der durchgeführten Messreihen.

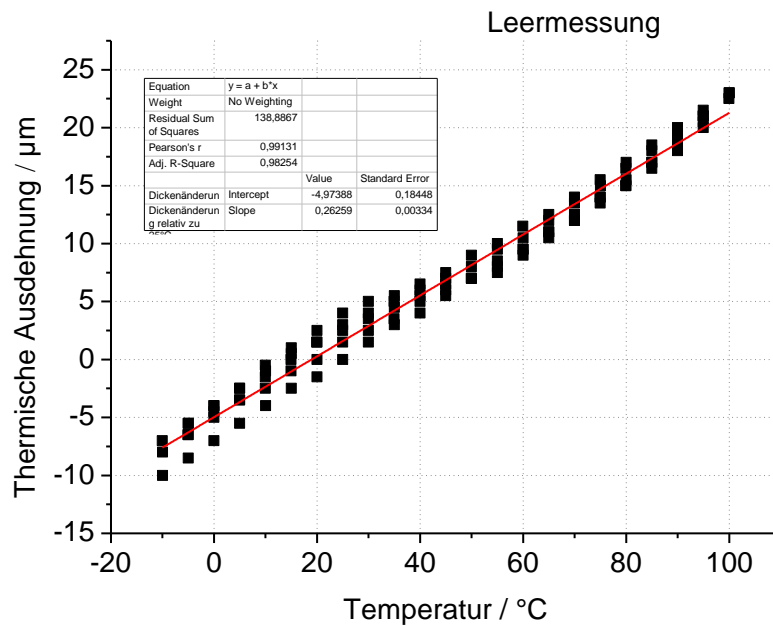


Abbildung 4.7: Exemplarische Ausdehnungsmessung der leeren Messzelle.

Es zeigte sich, dass die thermische Ausdehnung der leeren Messzelle insgesamt ein recht lineares Verhalten aufwies. Jedoch wurde bei Temperaturen unterhalb von 40 °C eine Art Hysterese sichtbar. Die maximale Messwertstreuung für jede Einzeltemperatur wurde in mehrfachen Wiederholmessungen zu maximal $\pm 4 \mu\text{m}$ bestimmt. Die eingesetzte Messuhr hat laut Datenblatt eine Wiederholgenauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$. Die Messwertstreuung lag somit innerhalb des zulässigen Fehlerbereichs der verwendeten Messuhr und war somit vermutlich nicht auf die Messzelle bzw. die Zellhalterung zurückzuführen. Wurden die erhaltenen Daten mit einer Ausgleichsgeraden angefüttet, so konnte aus der Geradensteigung eine thermische Ausdehnung des leeren Messaufbaus von $0,26 \mu\text{m/K}$ ermittelt werden. Es gilt anzumerken, dass der ermittelte Wert nur zwingend für das bei RHD befindliche Setup galt. Das dem HIU überlassene Setup konnte grundsätzlich aufgrund von Herstellungstoleranzen sowohl des Setups selbst als auch der Messuhr leichte Abweichungen von diesem Ergebnis aufweisen. Daher war für jeden Aufbau eine eigene Kalibration erforderlich.

Während der Projektplanung war die Vorgabe getroffen worden, dass die Dickenänderung mit einer Genauigkeit von $1 \mu\text{m}$ bei einer Auflösung von $0,1 \mu\text{m}$ ermittelbar sein soll. Nach Projektabschluss muss nun festgestellt werden, dass diese Vorgabe nicht erreicht werden konnte. Mit der bisher verwendeten Messuhr ist davon auszugehen, dass die Genauigkeit $\pm 5 \mu\text{m}$ beträgt. Die Auflösung spielt hierbei eine untergeordnete Rolle und wird durch das gewählte Messuhrmodell bestimmt. Das von uns gewählte Modell ermöglicht eine Auflösung von $0,5 \mu\text{m}$. Für

eine Korrektur der Zellkonstante bei Proben mit einer Dicke kleiner als 25 μm ist das Setup daher nur bedingt geeignet. Basierend auf einer eingehenden Literaturrecherche und Kundenbefragungen werden die meisten Polymer- oder Festkörper-basierten Proben jedoch im Forschungsbereich zumeist mit Dicken $>50 \mu\text{m}$ hergestellt, sodass für diese Fälle die erzielbare Genauigkeit der Messung der relativen Dickenänderung und somit der Bestimmung einer korrigierten Zellkonstante durchaus angemessen und ausreichend erscheint.

Die Messungen wurden mit vom KIT/HIU zur Verfügung gestellten Elektrolyten durchgeführt (s.u.). Die dabei erzielten Resultate sollten Antworten auf folgende Fragen liefern: (i) Sind die Ergebnisse mit denjenigen vergleichbar, die mit anderen Zellaufbauten ohne eine Online-Messung der Änderung der Probendicke erzielt werden können? Hierfür wurde das Material am KIT/HIU mittels eines Pouchzell-Setups parallel untersucht (siehe Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Projektpartners HIU/KIT). (ii) Wie robust ist das Verfahren? Sind die unter Einsatz des gleichen Equipments, mit Ausnahme des Messgeräts, von den Partnern erzielten Ergebnisse untereinander prinzipiell vergleichbar? Hierzu wurden Blindtests am gleichen Probenmaterial durchgeführt, d.h. die Partner tauschten sich initial über die Probenvorbereitung und experimentelle Durchführung aus, um zu gewährleisten, dass eine gleiche Experimentführung vorgenommen wurde, um die eigentliche Durchführung der Messungen und die Auswertung der erhaltenen Daten ohne einen gegenseitigen Austausch vorzunehmen. Dies sollte dazu führen, dass eine Verfälschung der Daten durch eine (unbewusste) gegenseitige Einflussnahme ausgeschlossen werden konnte. Erst nach Abschluss der Auswertung sollte „der Vorhang gelüftet“ werden, sodass sichtbar wird, wie sehr die Ergebnisse der Messung vom Experimentator beziehungsweise Ort des Experiments abhängen. Es wurden die während der Projektlaufzeit vom KIT/HIU zur Verfügung gestellten Proben gemessen. Allerdings werden auch nach Projektabschluss weitere Messungen durchgeführt. Insbesondere eine mit ionischer Flüssigkeit versetzte Polymerprobe sowie bei ein am KIT/HIU synthetisierter Festelektrolyte sollen bei Verfügbarkeit noch untersucht werden.

4.1.2. Temperaturabhängige Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von PEO-LiTFSI-Proben

Nachdem das neue System grundlegenden Funktionstests unterzogen worden war und diese erfolgreich absolviert worden waren, wurden reale Messungen an polymeren Festelektrolytproben auf Polyethylenoxid(PEO)-basis durchgeführt, welche zur Einstellung der Lithium-Ionen-Leitfähigkeit mit dem hydrophilen Salz LiTFSI versetzt wurden. Da alle untersuchten Proben dieses Materials identisches Verhalten zeigten und auch die erhaltenen Ergebnisse durchweg

konsistent waren, wird im Folgenden lediglich exemplarisch auf Untersuchungsergebnisse eingegangen. Die dargestellten Daten sind jedoch für alle durchgeführten Messungen an dem Probenmaterial repräsentativ.

Abbildung 4.8 zeigt exemplarische Impedanzspektren einer PEO-LiTFSI-Probe in einem sogenannten Nyquist-Plot für einige ausgewählte Temperaturen. Bei einem Nyquist-Plot wird der Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil aufgetragen. Die Messfrequenz ist dabei nur implizit enthalten, d.h. zu jedem Datenpunkt gehört eine spezifische Messfrequenz. Bei den in Abbildung 4.8 gezeigten Daten beginnt das Spektrum „links“ bei hohen Frequenzen und setzt sich zu niedrigeren Frequenzen hin fort. Zudem wird die Impedanz, eine extensive Größe, zur besseren Vergleichbarkeit der Proben untereinander mit der Probenfläche multipliziert, womit auf den Flächenwiderstand abgestellt wird.

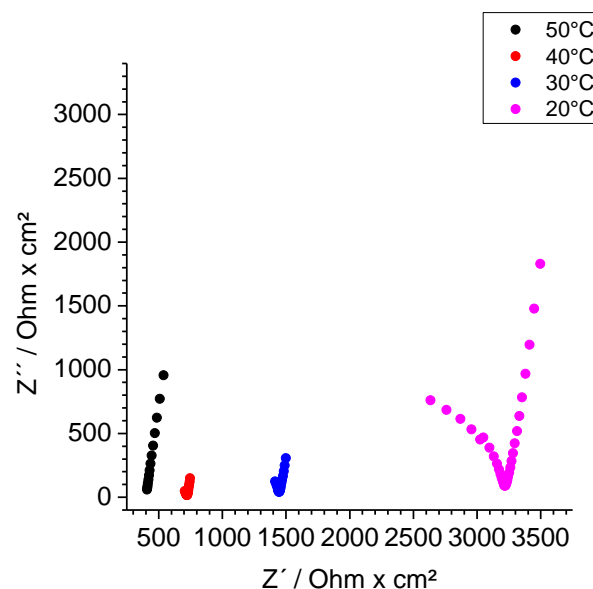


Abbildung 4.8: Exemplarische, temperaturabhängige Impedanzspektren einer PEO-LiTFSI-Probe.

Wie vor allem bei niedriger Temperatur gut zu erkennen ist, zeigt sich in den Impedanzdaten ein halbkreisartiger Ansatz im Hochfrequenzbereich. Dieser resultiert aus der Kombination eines hohen ionischen Transportwiderstandes mit der geometrischen Kapazität der Probe. Da der Transportwiderstand mit steigender Probentemperatur stark abnimmt, kann ein Verschwinden des angedeuteten Halbkreises mit zunehmender Temperatur beobachtet werden. Da die Auswertung des Hochfrequenzverhaltens in den hier erläuterten Messungen jedoch nicht von primärer Bedeutung war, wird auf diesen Sachverhalt nicht näher eingegangen. Für die Ermittlung

des ionischen Transportwiderstandes war vor allem die Auswertung des Niederfrequenzanstiegs von Bedeutung, welche im Folgenden kurz exemplarisch dargestellt ist. Abbildung 4.9 zeigt eine Detailansicht des Impedanzspektrums aus Abbildung 4.8 bei einer Proben­temperatur von 20 °C.

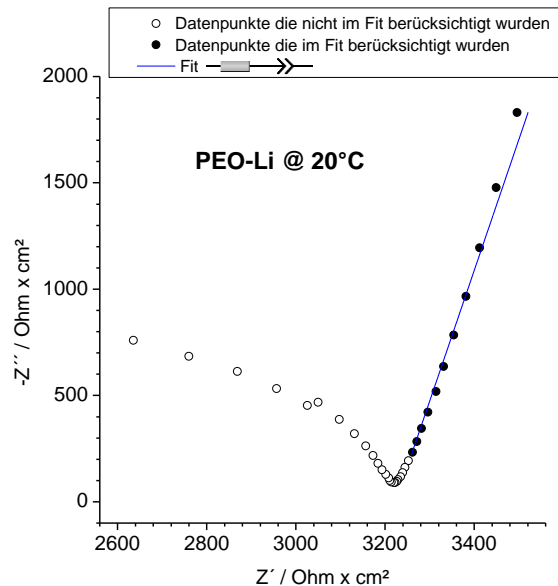


Abbildung 4.9: Exemplarische Datenauswertung zur Ermittlung des Ionentransportwiderstandes für eine PEO-LiTFSI-Probe.

Bei genauer Betrachtung der Messdaten wird im Hochfrequenzbereich ein Sprung deutlich, welcher eindeutig als Messartefakt identifiziert werden konnte. Ursächlich für diesen Sprung war eine Strombereichsumschaltung des verwendeten Messgerätes. Da, wie bereits erwähnt, der Hochfrequenzbereich für die Auswertung der Daten im vorliegenden Fall nicht relevant war, kann dieser Sachverhalt vernachlässigt werden. Zur Ermittlung des Ionentransportwiderstandes bei 20 °C wurde unter Verwendung des Programms RelaxIS 3 (rhd instruments GmbH & Co. KG) ein serielles R-CPE Ersatzschaltbild an die Impedanzdaten im Bereich des Niederfrequenzanstiegs ange­fittet. Die Kenngrößen des Ohmschen Widerstandes und des CPE dienten in diesem Fall als Parameter für die Kurvenanpassung. Im gezeigten Beispiel ergab sich der Transportwiderstand der untersuchten Probe anhand des durchgeführten Fits zu ca. 3210 Ohm·cm². Durch Multiplikation des Kehrwerts mit der vorab ermittelten Probendicke von 0,4950 mm ergab sich somit eine ionische Leitfähigkeit von ca. 1,5·10⁻⁵ S·cm⁻¹. Durch Wiederholung dieses Auswerteschrittes für alle durchgeführten Messungen bei verschiedenen Proben­temperaturen ließ sich die temperaturabhängige Leitfähigkeitsänderung in Form einer Arrhenius-Auftragung darstellen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bislang noch

keine temperaturabhängige Korrektur der Probendicke erfolgt ist. Die in Abbildung 4.10 dargestellten Ergebnisse enthalten somit noch den üblicherweise vorherrschenden, systematischen Fehler bei solchen Messungen.

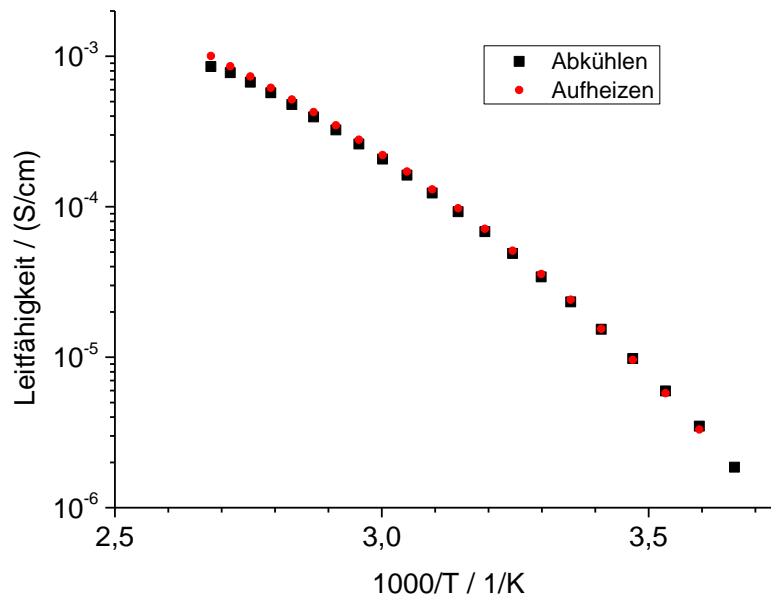


Abbildung 4.10: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe ohne temperaturabhängige Korrektur der Probendicke.

Wie deutlich zu erkennen war, zeigte die temperaturabhängige Leitfähigkeit der untersuchten PEO-LiTFSI-Proben kein ideales Arrhenius-Verhalten, welches einen linearen Verlauf bedingen würde. Wie für dieses Probenmaterial zu erwarten, ließ sich das Leitfähigkeitsverhalten besser mithilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Beziehung beschreiben. Des Weiteren wurde deutlich, dass die Leitfähigkeit im Abkühlzyklus leicht von jener abwich, die beim schrittweisen Aufheizen der Probe beobachtet wurde. Dies ließ darauf schließen, dass sich das Probenmaterial während der Messung intrinsisch veränderte. Naheliegender wäre hier eine partielle Kristallisation des zu Beginn amorphen Probenmaterials bei niedrigen Temperaturen. Auf eine detailliertere Auswertung der gezeigten Daten wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da dies nicht wesentlicher Gegenstand des vorliegenden Berichtes sein soll. Für das Projekt war vor allem relevant, dass das Material eine stark temperaturabhängige Leitfähigkeitsänderung zeigte. Abbildung 4.11 zeigt die während der elektrochemischen Messung aufgezeichnete, temperaturinduzierte Brutto-Dickenänderung (Messzelle + Probenmaterial) bezogen auf die vorab ermittelte Probendicke bei 25 °C.

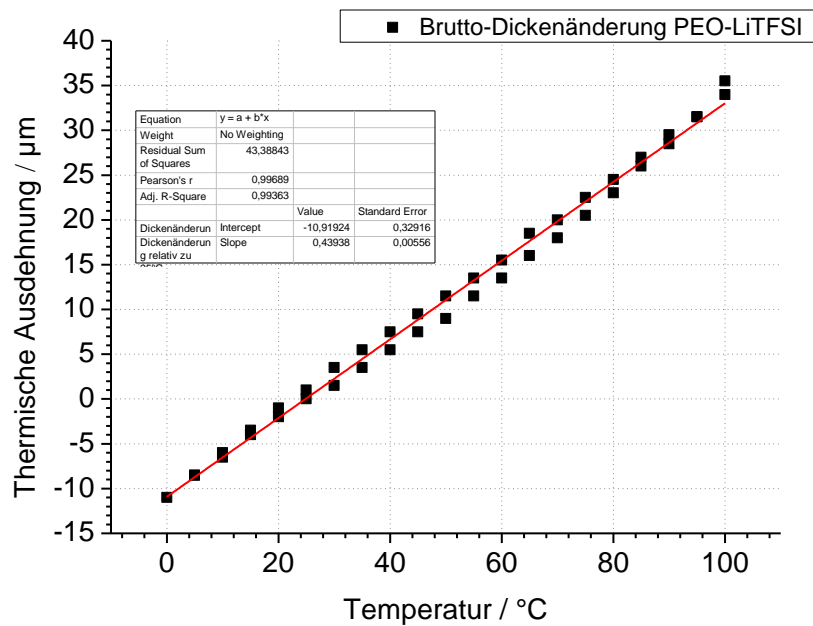


Abbildung 4.11: Temperaturinduzierte Brutto-Dickenänderung (Messzelle + Probe) während einer exemplarischen Messung an einer PEO-LiTFSI Probe.

Die mittlere thermische Brutto-Ausdehnung der Messzelle inkl. Probe ergab sich aus der Geradensteigung der linearen Anpassung. Diese betrug für die untersuchte PEO-LiTFSI Probe $0,44 \mu\text{m}/\text{K}$. Wurde von diesem Wert die zuvor ermittelte, thermische Ausdehnung der leeren Messzelle von $0,26 \mu\text{m}/\text{K}$ abgezogen, so konnte für die untersuchte Probe eine thermische Netto-Ausdehnung von etwa $0,18 \mu\text{m}/\text{K}$ ermittelt werden. Wurde dieser Wert auf die Ausgangsdicke der Probe ($496 \mu\text{m}$ @ $25 \text{ }^\circ\text{C}$) bezogen, so ergab sich für das untersuchte PEO-LiTFSI System ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von ca. $363 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dieser liegt über jenen Werten vieler Kunststoffe, die sich in der Literatur finden lassen (ca. $60 - 200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (Bierwerth 2005; Kaiser 2007).

Unter Berücksichtigung der zuvor ermittelten Kenndaten für die temperaturabhängige Dickenänderung konnten die berechneten Leitfähigkeiten korrigiert werden. Abbildung 4.12 zeigt einen Vergleich der um die thermische Probenausdehnung korrigierten Leitfähigkeiten mit den ursprünglich berechneten Werten. Zur besseren Übersicht ist lediglich der Aufheizzyklus dargestellt.

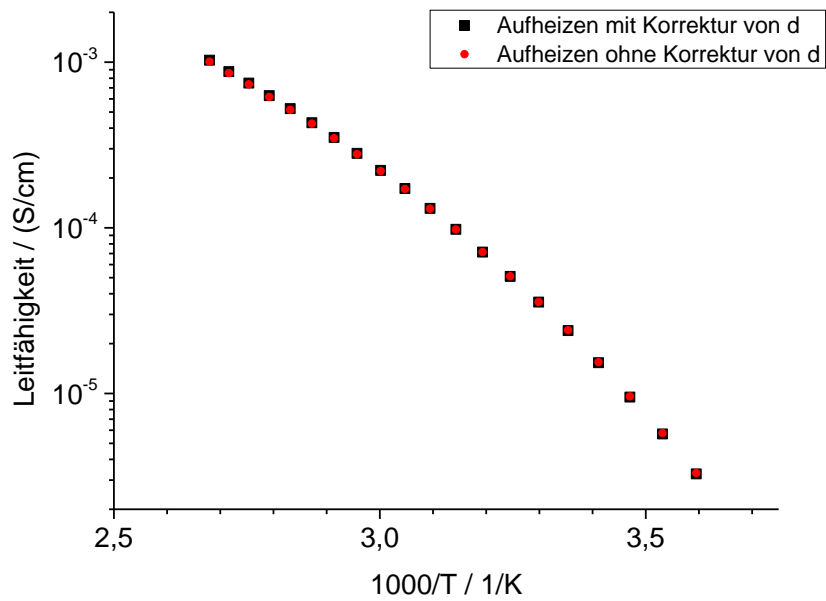


Abbildung 4.12: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe ohne (rot) und mit (schwarz) Korrektur der thermischen Probenausdehnung.

In der Arrhenius-Auftragung zeigte sich nur eine unwesentliche Abweichung zwischen den nicht-korrigierten und den korrigierten Leitfähigkeitswerten. Unglücklicherweise erschwerte die logarithmische Auftragung einen direkten optischen Vergleich. Daher sind die zugrundeliegenden Daten gemeinsam mit ihrer prozentualen Abweichung nochmals in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung.

Temperatur / °C	Leitfähigkeit / (S/cm) korrigiert	Leitfähigkeit / (S/cm) nicht korrigiert	Abweichung / %
5	3,28E-06	3,31E-06	-0,73
10	5,73E-06	5,76E-06	-0,55
15	9,56E-06	9,60E-06	-0,36
20	1,54E-05	1,54E-05	-0,18
25	2,41E-05	2,41E-05	0,00
30	3,58E-05	3,57E-05	0,18
35	5,12E-05	5,10E-05	0,36
40	7,18E-05	7,14E-05	0,54
45	9,84E-05	9,77E-05	0,72
50	1,32E-04	1,30E-04	0,90
55	1,73E-04	1,72E-04	1,08
60	2,23E-04	2,20E-04	1,25
65	2,83E-04	2,79E-04	1,43
70	3,53E-04	3,47E-04	1,61
75	4,33E-04	4,26E-04	1,78
80	5,26E-04	5,16E-04	1,96
85	6,31E-04	6,17E-04	2,13
90	7,52E-04	7,34E-04	2,31
95	8,81E-04	8,59E-04	2,48
100	1,03E-03	1,00E-03	2,65

Wie deutlich zu erkennen und wie auch zu erwarten war, nahm die Abweichung kontinuierlich zu, je weiter die Temperatur vom Ausgangswert (25 °C) abwich. Es war jedoch festzustellen, dass der maximale Fehler von 2,65% bei einer Probentemperatur von 100 °C trotz des großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem Bereich lag, der durchaus als vernachlässigbar angesehen werden könnte – abhängig von der Anwendung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Festelektrolyt-Materialien in der Praxis aktuell (noch) häufig mit nennenswerten Ungenauigkeiten bzw. Schwankungen behaftet ist. Eine verlässliche, statistische Aussage, ob ein Messfehler in der genannten Größenordnung in der Praxis für die Untersuchung von PEO-LiTFSI Festelektrolyten tatsächlich relevant ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen werden. Die durchgeführten Messungen zeigen jedoch, dass die thermisch bedingte Probenausdehnung für ein solches System mittels des entwickelten Messaufbaus erfasst und, falls notwendig, für die Korrektur der Messdaten herangezogen werden kann.

4.1.3. Temperaturabhängige Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Einzelionenleiter-Proben

Nachdem die Messungen an den PEO-LiTFSI Proben beendet waren, wurden zusätzliche temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an einem polymeren Einzelionenleiter (Single-Ion-Conductor) durchgeführt. Abbildung 4.13 zeigt die temperaturinduzierte Brutto-Dickenänderung einer repräsentativen Messung.

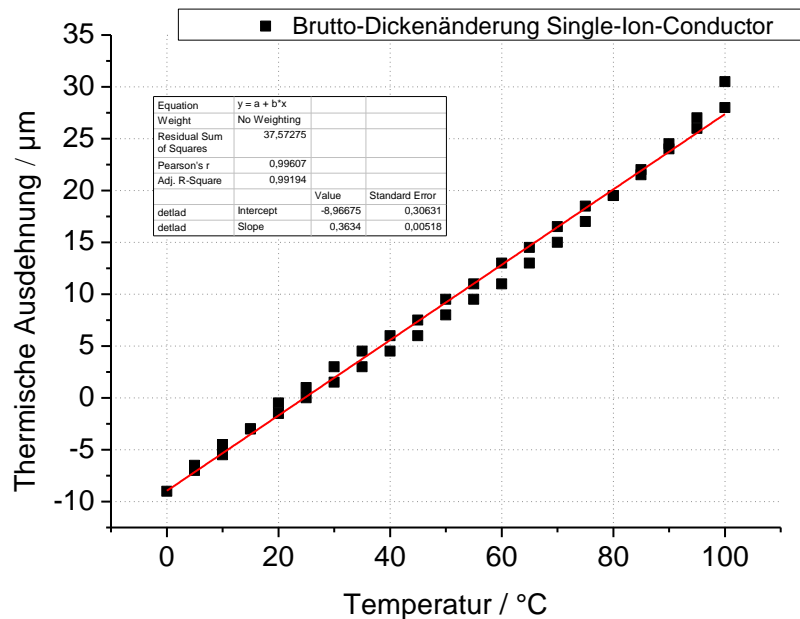


Abbildung 4.13: Temperaturinduzierte Brutto-Dickenänderung (Messzelle + Probe) während einer exemplarischen Messung an einer Single-Ion-Conductor Probe.

Wie der Abbildung entnommen werden kann, zeigte die untersuchte Probe eine Brutto-Dickenänderung von $0,36 \mu\text{m/K}$. Unter Berücksichtigung der Leermessung ($0,26 \mu\text{m/K}$) konnte für die Probe eine Netto-Dickenänderung von $0,10 \mu\text{m/K}$ ermittelt werden. Bezogen auf die vor der Messung ermittelte Ausgangsdicke der Probe von $356 \mu\text{m}$ bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht dies einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $280 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Auch der Single-Ion-Conductor zeigte somit, ähnlich wie die zuvor untersuchten PEO-LiTFSI-Proben, eine relativ große thermische Ausdehnung. Abbildung 4.14 zeigt die ermittelten, temperaturabhängigen Leitfähigkeiten mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ist jeweils nur der Aufheizzyklus aufgetragen.

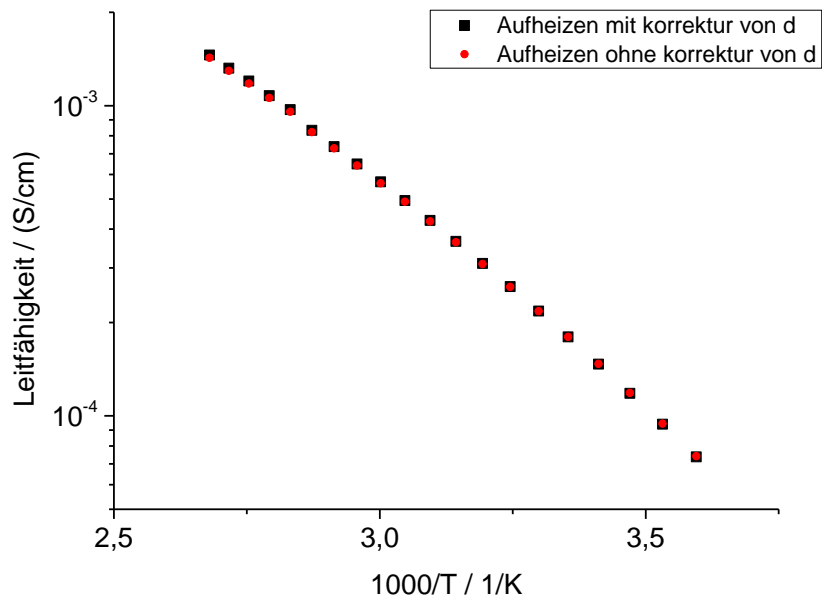


Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen Single-Ion-Conductor Probe ohne (rot) und mit (schwarz) Korrektur der thermischen Probenausdehnung.

Ähnlich wie bei den zuvor untersuchten PEO-LiTFSI-Proben, zeigte sich auch in diesem Fall keine signifikante Abweichung der nicht-korrigierten von den korrigierten Werten. Bei Betrachtung der Daten in tabellarischer Form, bestätigte sich diese Vermutung (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen Single-Ion-Conductor Probe mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung.

Temperatur / °C	Leitfähigkeit / (S/cm) korrigiert	Leitfähigkeit / (S/cm) nicht korrigiert	Abweichung / %
5,	7,38E-05	7,42E-05	-0,57
10	9,40E-05	9,44E-05	-0,42
15	1,18E-04	1,19E-04	-0,28
20	1,47E-04	1,47E-04	-0,14
25	1,80E-04	1,80E-04	0,00
30	2,18E-04	2,17E-04	0,14
35	2,61E-04	2,60E-04	0,28
40	3,10E-04	3,09E-04	0,42
45	3,65E-04	3,63E-04	0,56
50	4,27E-04	4,24E-04	0,70
55	4,94E-04	4,90E-04	0,84
60	5,68E-04	5,62E-04	0,97
65	6,48E-04	6,41E-04	1,11
70	7,37E-04	7,28E-04	1,25
75	8,33E-04	8,21E-04	1,39
80	9,71E-04	9,56E-04	1,52
85	1,08E-03	1,06E-03	1,66
90	1,20E-03	1,18E-03	1,79
95	1,32E-03	1,30E-03	1,93
100	1,46E-03	1,43E-03	2,06

Der Fehler stieg auch hier erwartungsgemäß mit steigender Abweichung der Probentemperatur von der Ausgangstemperatur (25 °C). Der maximale Fehler im Untersuchungsbereich lag bei 2,06%. Es konnte somit auch für diesen Fall festgehalten werden, dass der zu erwartende Fehler bei der Ermittlung der ionischen Leitfähigkeit, welcher von der thermischen Ausdehnung des Probenmaterials ausgeht, hier als vernachlässigbar angesehen werden kann – je nach Anwendung. Die erhaltenen Messdaten bestätigten jedoch, dass der entwickelte Messaufbau bei beiden untersuchten Probenmaterialien seinen Entwicklungszweck vollumfänglich erfüllte und es erstmalig ermöglichte, eine Online-Messung der Dickenänderung vorzunehmen, um einschätzen zu können, ob eine Korrektur der Leitfähigkeitsdaten notwendig ist.

4.1.4. RelaxIS-Plugin zur Korrektur der Probendicke

Um dem Nutzer eine einfache und zielführende Korrektur der thermisch bedingten Änderung der Probendicke in den aufgenommenen Messdaten zu ermöglichen, wurde für die Impedanzdaten-Auswertesoftware RelaxIS 3 eine zusätzliche Softwarefunktion ausgearbeitet. Diese kann in Form eines Plugins auf einfache Weise in die RelaxIS Software aufgenommen werden.

Bei Anwendung der Korrekturfunktion öffnet sich ein Menü, in welchem der Benutzer 3 Eingaben tätigen muss (vgl. Abbildung 4.15):

1. Die Referenztemperatur in °C.
2. Die Probendicke bei Referenztemperatur in mm.
3. Die thermische Ausdehnung der leeren Messzelle (Leermessung) in mm/°C.

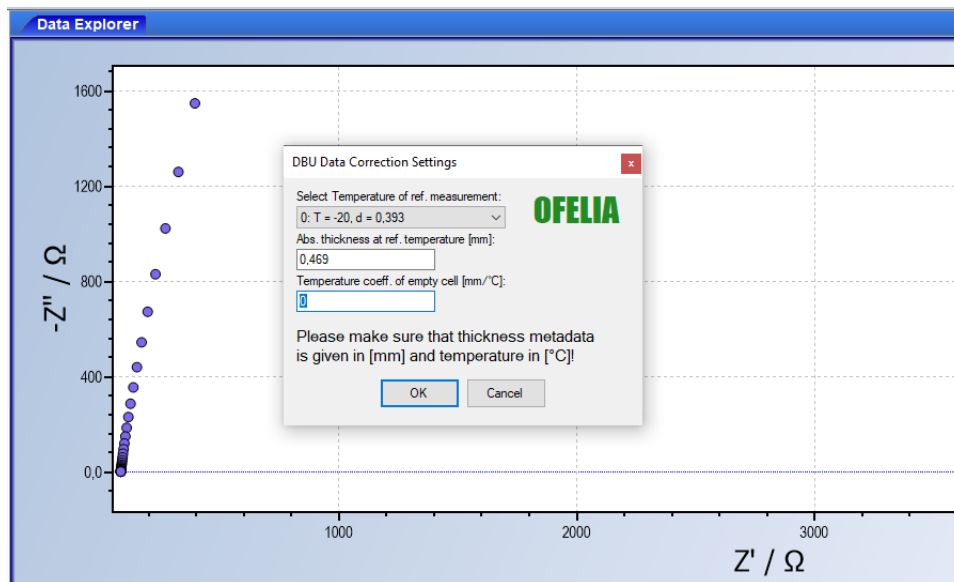


Abbildung 4.15: Benutzeroberfläche des Software-Plugins für die Dickenkorrektur.

Als Ausgangspunkt für die Korrektur der Probendicke dient die absolute Probendicke, welche vor Beginn der Messung (bzw. vor dem Einsetzen der Probe in die Messzelle) bei bekannter Temperatur mit einer Mikrometerschraube ermittelt wurde. Anhand der aufgezeichneten Dickenänderung (Messdaten der Messuhr) während der Messung, ermittelt die Software anschließend die Brutto-Dickenänderung (Messzelle + Probe) in mm/°C. Mithilfe der vom Nutzer angegebenen thermischen Ausdehnung der leeren Messzelle, wird diese Brutto-Dickenänderung automatisch in die Netto-Dickenänderung umgerechnet, welche somit ausschließlich die von der Probe verursachte Änderung enthält. Die Korrektur der Probendicke erfolgt dann abschließend mithilfe der zuvor ermittelten Netto-Dickenänderung für alle Messtemperaturen. Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft, wie das Software-Tool die zuvor für alle Messtemperaturen identische Probendicke durch die tatsächliche, korrigierte Probendicke ersetzt. Da nun für jede Messtemperatur die korrekte Probendicke vorliegt, kann für jede Temperatur die tatsächlich vorliegende Zellkonstante ermittelt werden. Somit ist der temperaturbedingte Fehler in der Probendicke bei der Bestimmung der Leitfähigkeit nicht mehr vorhanden.

The image shows two screenshots of the Spectra Explorer software interface. The top screenshot displays a table with the following data:

Fitted?	Temperature	Free Variable	Area	Thickness	Lower frequency limit	Upper frequency limit
No	60.000000	0.4285000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	65.000000	0.4305000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	70.000000	0.4325000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	75.000000	0.4345000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	80.000000	0.4365000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	85.000000	0.4385000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	90.000000	0.4410000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	95.000000	0.4430000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5
No	100.00000	0.4455000	0.5030...	0.4800000	100	3E+5

The bottom screenshot shows the same table with corrected thickness values:

Fitted?	Temperature	Free Variable	Area	Thickness	Lower frequency limit	Upper frequency limit
No	60.000000	0.4285000	0.5030...	0.4890000	100	3E+5
No	65.000000	0.4305000	0.5030...	0.4900000	100	3E+5
No	70.000000	0.4325000	0.5030...	0.4910000	100	3E+5
No	75.000000	0.4345000	0.5030...	0.4920000	100	3E+5
No	80.000000	0.4365000	0.5030...	0.4930000	100	3E+5
No	85.000000	0.4385000	0.5030...	0.4940000	100	3E+5
No	90.000000	0.4410000	0.5030...	0.4955000	100	3E+5
No	95.000000	0.4430000	0.5030...	0.4965000	100	3E+5
No	100.00000	0.4455000	0.5030...	0.4980000	100	3E+5

A red arrow points from the 'Thickness' column in the top table to the 'Thickness' column in the bottom table, indicating the correction of the thickness values.

Abbildung 4.16: Ursprüngliche und korrigierte Probendicken einer exemplarischen Messreihe.

4.2. Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse – Projektpartner HIU/KIT

Die Arbeiten am KIT/HIU konzentrierten sich zu Beginn vor allem auf die Identifikation eines geeigneten Materials für die ersten Probemessungen. Hierfür suchte das KIT/HIU in kontinuierlicher Abstimmung mit RHD ein möglichst leicht reproduzierbares System, basierend auf leicht verfügbaren Materialien in Verbindung mit einem möglichst leichten Herstellungsverfahren. Die Wahl fiel dabei auf Systeme basierend auf Polyethylenoxid (PEO), die auch als Basis für das bislang einzige kommerzialisierte Elektrolytsystem dienen (bspw. im Bolloré Blue Car sowie neuerdings auch in Daimler Bussen). Um das System möglichst simpel zu halten, wurde jedoch auf die Beimischung jeglicher Zusatzstoffe verzichtet und das KIT/HIU konzentrierte sich auf einfache PEO/Leitsalz-Gemische – mit Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI) als Leitsalz der Wahl. Hierbei stellte den Partner jedoch die relativ schnelle (partielle) Kristallisation des Systems vor Herausforderungen, da eine solche Kristallisation substantielle Auswirkungen auf die Leitfähigkeit und vor allem auf das Volumen des Elektro-

lytsystems hat. Daher wurden verschiedene Mischungsverhältnisse untersucht, um eine potentielle Kristallisation des PEO und/oder des LiTFSI so gut wie möglich zu unterbinden bzw. zu verzögern.

Die optimale Zusammensetzung unter den gegebenen Erfordernissen sowie die experimentelle Darstellung sind in Abbildung 4.17 zusammengefasst. Es hat sich trotz verschiedenster Mischungen – auch unter Zuhilfenahme einer intensiven Literaturrecherche – gezeigt, dass schlussendlich auch ein sog. Crosslinker verwendet werden musste, um eine Kristallisation auch mittel- bis langfristig zu unterbinden.

Komponente	Molverhältnis	MW / g mol ⁻¹	Masse / g	Funktion
PEO	10 ¹⁾	4,000,000	1	Li-ionen- "Träger"
LiTFSI	1	287.09	0.6517	Leitsalz
Benzophenon (BP)	5 wt% ²⁾	182.22	0.05	Quervernetzer

1) In Bezug auf eine EO-Wiederholungseinheit
2) Bezogen auf PEO-Masse

- Alle pulverförmigen Komponenten wurden in einem Schnappdeckelgläschen mit einem Spatel verrührt, wobei das BP mit dem PEO bereits vorverrührt wurde.
→ das Pulvergemisch wurde zu einem zähen, weißen "kaugummiähnlichen Klumpen".
- Das Material wurde zur Homogenisierung über Nacht zwischen 2 Mylarfolien in einer pouch bag bei 90°C gelagert und wurde dadurch transparent.
- Das Material wurde dann zwischen 2 Mylar®-Folien in eine "Hotpress" gegeben: 1) bei 5-6 bar für 1 min bei 90 °C 2) bei 20 bar for 2 min bei 90 °C (abh. von der gewünschten Dicke (in diesem Falle erhält man transparente Membranen um 300 µm Dicke)
- Danach Quervernetzung durch 10-minütige Bestrahlung von UV-Licht.

Abbildung 4.17: Zusammenfassung und Übersicht über die Zusammensetzung und Herstellung der ersten Elektrolytprobe für die gemeinschaftliche Charakterisierung und Verifikation der Prototypen.

Mehrere Proben wurden RHD zur Verfügung gestellt und mittels herkömmlicher Methoden (bekannt aus dem Stand der Wissenschaft und Forschung) sowie mithilfe der entwickelten Prototypen charakterisiert – sowohl am KIT/HIU als auch bei RHD.

Zeitlich etwas versetzt hierzu wurden weitere Festkörper-Elektrolytsysteme hergestellt und charakterisiert. Diese Charakterisierung umfasste vor allem auch eine Untersuchung der temperaturinduzierten Ausdehnung (ohne gleichzeitige Messung der ionischen Leitfähigkeit) mittels Dilatometrie. Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich vor allem auf eine reproduzierbare Validierung der Prototypen, inklusive sogenannter „Blindtests“ – also von unabhängigen Messungen am KIT/HIU und bei RHD unter Verwendung der gleichen Messparameter, aber ohne

zwischenzeitlichen Abgleich, sodass lediglich die endgültigen Ergebnisse verglichen wurden, da dies für eine schlussendliche Vermarktung unerlässlich ist. Des Weiteren wurden die Polymerelektrolytproben in einem alternativen, bis dato üblichen, Zellsetup (sog. Pouchbag-Zellen; siehe auch eine kurze Erläuterung hierzu im Anhang) getestet.

4.2.1. Voruntersuchungen am PEO-LiTFSI-System unter Einsatz von Pouchbag-Zellen

Die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsdaten wurde unter verschiedenen Aspekten beleuchtet. Zunächst wurde die thermische Reproduzierbarkeit überprüft, indem der Widerstand der Membran beginnend von 90 °C in 10-Grad-Schritten abwärts bis 0 °C und wieder aufwärts – und dies zweimal – erfasst wurde. Die entsprechenden Plots der einzelnen Temperaturscans sind in Abbildung 4.18 dargestellt und bestätigen die exzellente thermische Reversibilität.

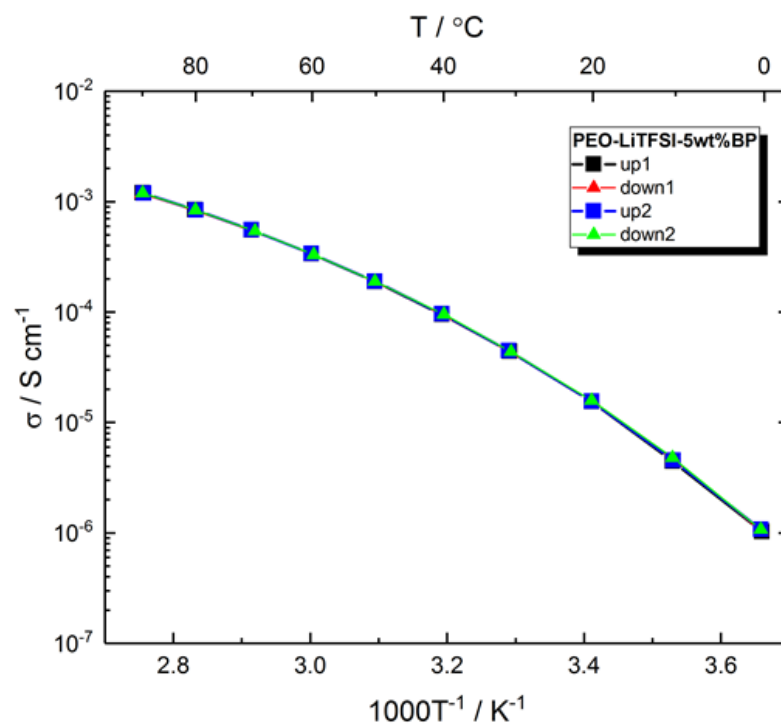


Abbildung 4.18: Arrhenius-Plot des Referenzmembransystems PEO-LiTFSI_10:1.

Das Experiment wurde mit einer weiteren, zu einem anderen Zeitpunkt hergestellten, Membran wiederholt und mit den Daten der vorhergehenden Membran verglichen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des zweiten Up- und Downscans in Abbildung 4.19 verzichtet.

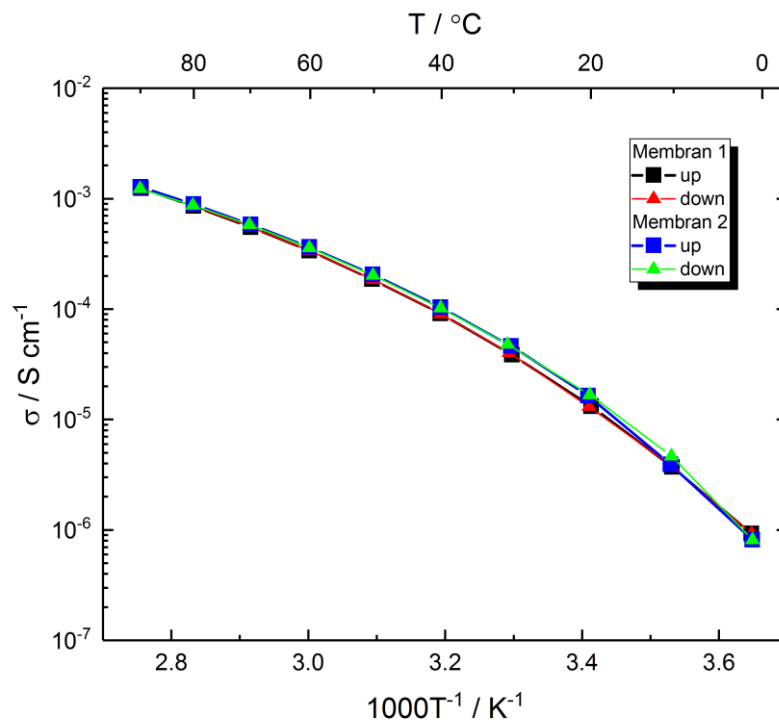


Abbildung 4.19: Arrhenius-Plots von zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellter PEO-LiTFSI-Membranen. „Membran 1“ entspricht hierbei derselben Membran, die auch in der vorherigen Abbildung gezeigt ist.

In einem weiteren Schritt wurde der zeitliche Aspekt der Lagerung bei einer bestimmten Temperatur berücksichtigt. Hierzu wurden ebenfalls zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellte Membranen herangezogen und deren Leitfähigkeit verglichen. Es zeigte sich, dass ca. 30 min bis 1 h nach Erreichen der Ofentemperatur die erhaltenen Widerstandswerte konstant blieben. Bei einer deutlich längeren Lagerung von 4-6 h oder auch über Nacht bei einer bestimmten Temperatur kommt es zu einem leichten Absinken der Leitfähigkeit – relativ konstant über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg. Um zu überprüfen, ob diese Differenz signifikant ist, wurden die Ergebnisse einer Größtfehlerbetrachtung unterzogen, basierend auf den geometrischen Daten der Membranen (Fläche und Dicke) sowie einem möglichen Abweichungsfehler im Rahmen des Software-unterstützten Fittings der Impedanzspektren. Wie in Abbildung 4.20 zu sehen, liegen die experimentellen Ergebnisse durchaus im Fehlerbereich, wenn auch am äußeren Rand, sodass ein potentieller Einfluss einer langfristigen Lagerung bei einer bestimmten Temperatur nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann. Es empfiehlt sich daher, die Zeit bei einer bestimmten Temperatur vor einer Messung halbwegs konstant zu halten über eine Messreihe hinweg (und wenn verschiedene Daten miteinander verglichen werden sollen). Alles in allem liefert das ausgewählte Modellsystem jedoch hochreversible und sehr gut reproduzierbare Ergebnisse.

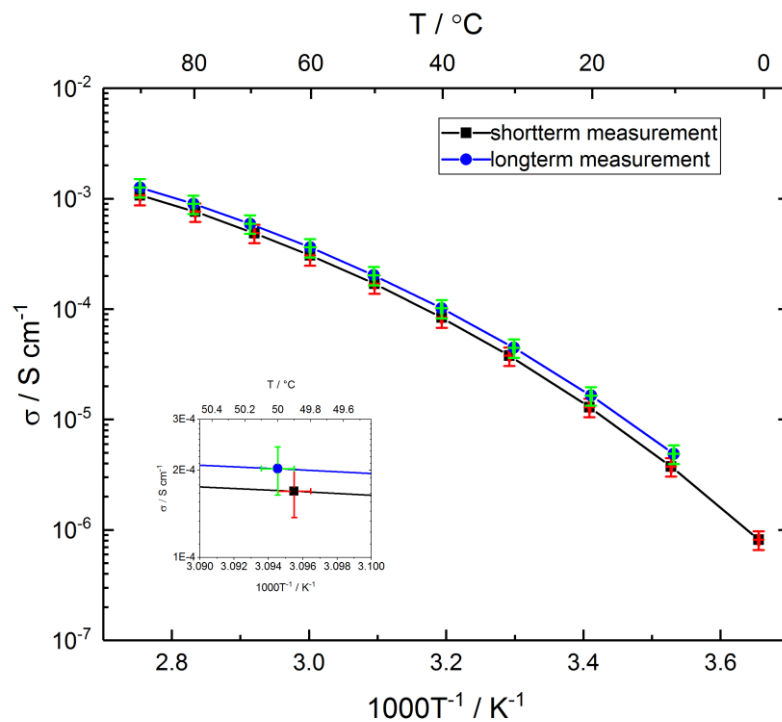


Abbildung 4.20: Arrhenius-Auftragung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellten PEO-LiTFSI-Membranen, welche über einen längeren (mehrere Stunden) und einen kürzeren Zeitraum (max. 1 h) bei einer bestimmten Temperatur gelagert wurden, bevor der Widerstand erfasst wurde (inklusive Größtfehlerbalken).

4.2.2. RHD-Zelle vs. Pouchbag-Zelle: Einfluss des Messzelldesigns auf die Ergebnisse

In einem nächsten Schritt wurde die Frage untersucht, inwieweit das Zellsetup selbst die Daten beeinflusst, bzw. inwieweit die Leitfähigkeitsdaten erhalten mittels einer Pouchbag-Zelle mit denen der RHD-Zelle vergleichbar sind. Hierfür wurde zunächst die intrinsische Dickenänderung der leeren Messzelle als Funktion der Temperatur erfasst. Wie schon zuvor erwähnt, wurde hierbei eine leichte Hysterese zwischen den Werten für den Heiz- und Abkühlungsschritt beobachtet mit einer maximalen Abweichung von bis zu $\pm 5 \mu\text{m}$; anders als zuvor beobachtet folgte die Materialausdehnung jedoch keinem streng linearen Trend für die leere Messzelle – anders als für eine mit einer PEO-basierten Probe befüllten Messzelle (siehe Abbildung 4.21; Schichtdicke der PEO-LiTFSI-Probe: $285 \mu\text{m}$). Dieser Vergleich der Verschiebungsdifferenzen der leeren und der beladenen Messzelle legt nahe, dass die absolute Dickenänderung der Polymermembran lediglich ca. $25 \mu\text{m}$ beträgt über den gewählten Temperaturbereich von 0 °C bis 90 °C . Bei einer Gesamtschichtdicke der Membran von $285 \mu\text{m}$ entspricht dies etwas weniger als 10%.

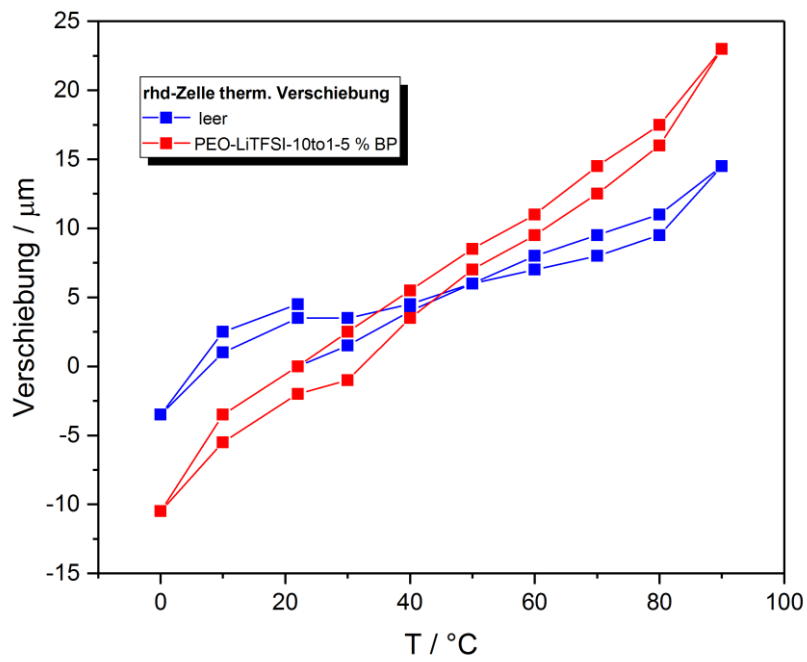


Abbildung 4.21: Vergleich der thermischen Verschiebung des leeren Zellsetups von RHD mit und ohne PEO-LiTFSI-Elektrolytmembran, als beispielhafte Veranschaulichung des Hystereseverhaltens der thermischen Volumenänderung.

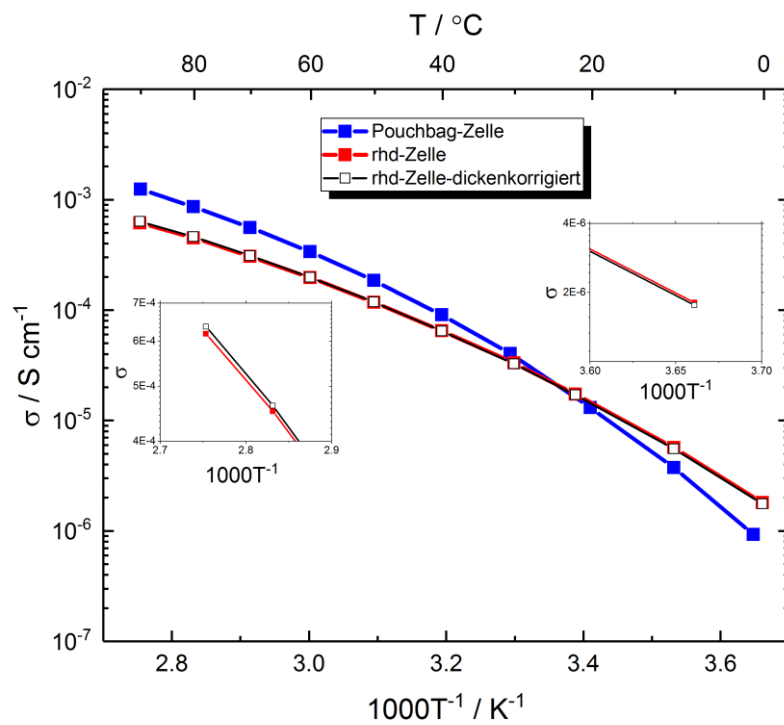


Abbildung 4.22: Arrhenius-Auftragung der PEO-Elektrolytmembranen einmal in der Pouchbag-Zelle und einmal in der RHD-Zelle vor und nach der Dickenkorrektur.

Vergleicht man nun die Arrhenius-Auftragung der ionischen Leitfähigkeit des Referenzelektrolytsystems gemessen in der RHD-Zelle vor und nach der Dickenkorrektur (Abbildung 4.22), so zeigt sich, dass in der logarithmischen Auftragung kein signifikanter Unterschied besteht. Eine detaillierte Auflistung der erhaltenen Werte in Tabelle 4.3 zeigt, dass der Unterschied jedoch bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen >2,5% betragen kann (siehe auch die Vergrößerungen in Abbildung 4.22), was je nach Anwendung relevant oder vernachlässigbar ist.

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer exemplarischen PEO-LiTFSI-Probe mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung; gemessen am HIU.

Temperatur / °C	Leitfähigkeit / (S/cm) korrigiert	Leitfähigkeit / (S/cm) nicht korrigiert	Abweichung / %
0	1,76E-06	1,81E-06	-2,52
10	5,55E-06	5,68E-06	-2,33
22	1,71E-05	1,74E-05	-1,97
30	3,27E-05	3,32E-05	-1,60
40	6,49E-05	6,51E-05	-0,35
50	1,18E-04	1,18E-04	0,35
60	1,98E-04	1,97E-04	0,87
70	3,11E-04	3,07E-04	1,55
80	4,62E-04	4,51E-04	2,23
90	6,36E-04	6,17E-04	2,90

Ein Vergleich der ionischen Leitfähigkeit gemessen mit der RHD-Zelle und der Pouchbag-Zelle zeigt, dass die erhaltenen Werte zwar im Wesentlichen im gleichen Größenordnungsbereich liegen, gerade bei höheren und tieferen Temperaturen jedoch voneinander abweichen aufgrund einer verschiedenen Steigung der Kurven. Physikalisch bedeutet eine andere Steigung eine unterschiedliche (pseudo-)Aktivierungsenergie, was jedoch prinzipiell ausgeschlossen ist, da diese materialspezifisch ist und die Probe die gleiche ist. Mögliche Einflussfaktoren könnten der unterschiedliche Anpressdruck in den beiden verschiedenen Messvorrichtungen sein, bspw. u.a. herrührend aus der Ausdehnung der RHD-Zelle als Funktion der Temperatur, i.e. mechanische Faktoren oder aber physikalische Faktoren im Sinne eines Einflusses dieser mechanischen Faktoren auf die Struktur der Elektrolytprobe und somit ein modifizierter Ladungstransport. Dies muss noch im Detail untersucht werden. Die Partner planen, diese Fragestellung in einem Folgeprojekt anzugehen.

4.2.3. Untersuchungen an Einzelionenleiterproben

Tatsächlich zeigt ein Vergleich der Einzelionenleiter-Proben ein ähnliches Phänomen (Abbildung 4.23), sprich die Messdaten, die in Pouchbag-Zellen erhalten wurden, weisen eine leicht höhere Aktivierungsenergie auf, sodass es sich hierbei offensichtlich nicht um ein material-intrinsisches Phänomen handelt.

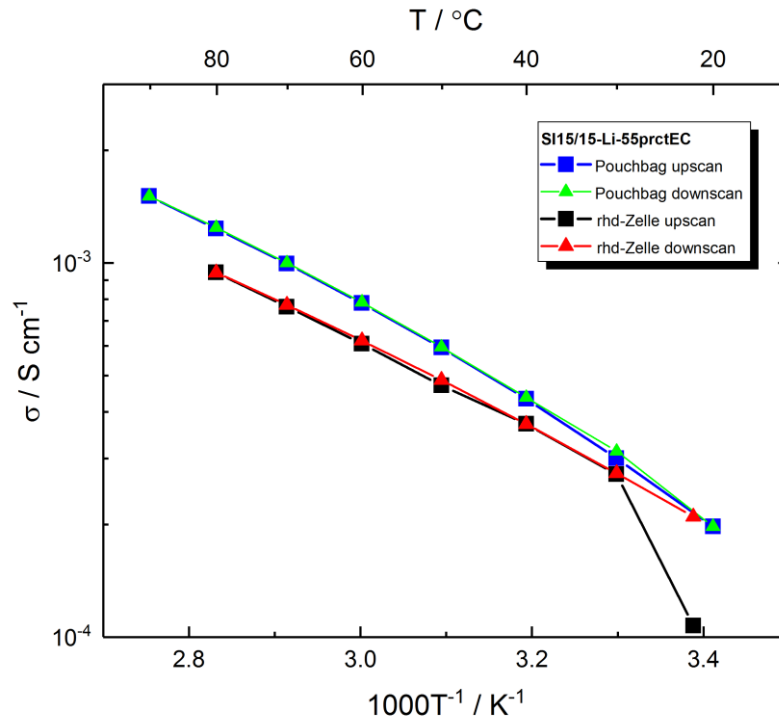


Abbildung 4.23: Vergleich der Arrhenius-Auftragung der ionischen Leitfähigkeit für die einzelionenleitenden Polymerelektrolytssysteme bestimmt im Pouchbag- und RHD-Zellsetup.

Mit Fokus auf die Ergebnisse, die mittels der RHD-Zelle erhalten wurden, wurde beobachtet, dass auch für dieses Elektrolytssystem der Einbezug der Dickenänderung als Funktion der Temperatur auf die Leitfähigkeit vergleichbar zu den PEO-Membranen eher gering ausfällt – abgesehen von höheren Temperaturen, bei denen die Abweichung an signifikante 5% heranreicht (siehe Abbildung 4.24 und Tabelle 4.4). Dieses Beispiel zeigt sehr schön, dass die Abweichung für verschiedene Elektrolytssysteme unterschiedlich sein kann und ist, was bedeutet, dass eine solche Messung idealerweise für jedes vielversprechende Elektrolytssystem durchgeführt werden sollte, sofern die spätere Anwendung eine genaue Kenntnis dieser Abweichung erfordert.

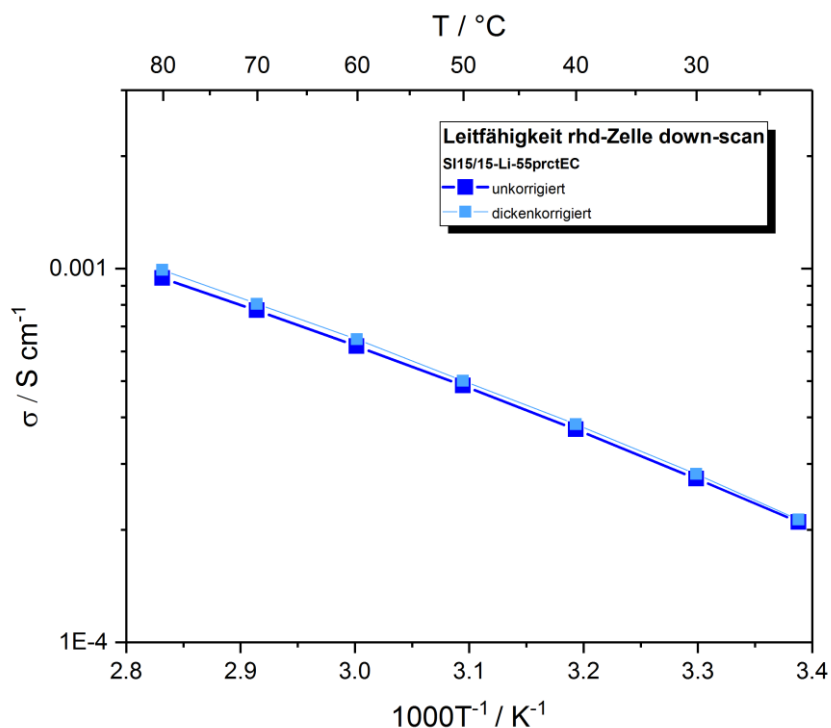


Abbildung 4.24: Arrhenius-Auftragung des Downscans vom polymeren Einzelionenleiter mit 55 Gew% Ethylen-carbonat mit und ohne Berücksichtigung der Dickenänderung.

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit des Einzelionenleiters mit und ohne Korrektur der thermischen Probenausdehnung; gemessen am HIU.

Temperatur / °C	Leitfähigkeit / (S/cm) korrigiert	Leitfähigkeit / (S/cm) nicht korrigiert	Abweichung / %
22	1,07E-04	1,07E-04	-0,36
30	2,73E-04	2,72E-04	0,36
40	3,79E-04	3,71E-04	2,10
50	4,81E-04	4,71E-04	2,27
60	6,30E-04	6,08E-04	3,45
70	7,94E-04	7,64E-04	3,78
80	9,92E-04	9,43E-04	4,92

In diesem Sinne wurden am KIT/HIU, wie zuvor erwähnt, weitere Festkörper-Elektrolytsysteme dargestellt und untersucht sowie RHD für weitere Messungen zur Verfügung gestellt. Diese umfassen insbesondere keramische Systeme, weitere polymere Systeme sowie entsprechende Hybrid-Systeme, um eine möglichst breite Anwendungsmöglichkeit des entwickelten Messsystems zu veranschaulichen und zu verifizieren.

4.3. Soll-Ist-Abgleich: Zielerreichungsgrad mit Blick auf die ursprüngliche Zielsetzung

Im Folgenden werden die Zielvorgaben bezüglich der neuartigen Messzelle aufgeführt. Wenn eine Vorgabe nicht oder nur teilweise erfüllt wurde bzw. werden kann, wird eine Erläuterung bzw. Begründung angeführt.

- **Z1:** Die Zelle soll mit dem temperaturgesteuerten Microcell HC System kompatibel sein.
Z2: Der zugängliche Bereich für die Einstellung der Proben temperatur soll -40 °C bis $+100\text{ °C}$ betragen.

Die Ziele Z1 und Z2 wurden erreicht. Die Messzelle ist mit dem Microcell HC System kompatibel und die Proben temperatur kann über das Peltier-Element dieser Halterung innerhalb des zugänglichen Temperaturfensters von -40 °C bis $+100\text{ °C}$ präzise und schnell eingestellt werden. Erreichbar sind ohne Hilfsmittel (z.B. RHD Cooling Box) je nach Taupunkt Temperaturen um -30 °C .

- **Z3:** Die Zelle soll abdichtbar sein und sich in der Handschuhbox mit der Probe befüllen lassen.

Die Zielvorgabe wurde erfüllt. Bei der entwickelten Messzelle wird der Probenraum mit Hilfe von lateral an den Stromabnehmern bzw. Elektroden angebrachten O-Ringen abgedichtet. Sie kann daher auch zur Untersuchung von Proben eingesetzt werden, die gegenüber Sauerstoff und/oder Wasser empfindlich sind. Hierzu wird sie innerhalb einer Handschuhbox mit dem Material beladen. Nach Abdichten des Probenraums wird die Zelle der Handschuhbox entnommen und die Messung wird dann außerhalb der Handschuhbox durchgeführt. Tests hinsichtlich der Dichtigkeit der Messzelle wurden erfolgreich durchgeführt.

- **Z4:** Das Gehäuse der Zelle soll robust und chemisch beständig sein.

Das Zellgehäuse besteht aus dem Hochleistungspolymer PEEK. Dieses ist gegenüber nahezu allen in der elektrochemischen Materialanalytik eingesetzten Substanzen unter normalen Bedingungen chemisch stabil. Eine Ausnahme stellt z.B. konzentrierte Schwefelsäure dar. In diesem Fall ließe sich das Gehäuse aber auch aus Teflon® fertigen. Daher ist das vorgegebene Projektziel erfüllt worden.

- **Z5:** Die Probe soll von zwei planen Stromabnehmern kontaktiert werden.

Z6: Der untere Stromabnehmer soll über eine Schutzring-Elektrode verfügen.

Das entwickelte Zelldesign trägt diesen Vorgaben Rechnung. Die Probe wird beidseitig durch zwei in PEEK eingepresste, stirnseitig plangeschliffene und polierte Edelstahl-elektroden kontaktiert. Die untere Elektrode weist neben der zentralen Kontaktfläche

eine umlaufende Schutzringelektrode auf, welche sich über einen seitlichen Zugang durch das Zellgehäuse elektrisch kontaktieren lässt. Im Fall eines Messgeräts, welches den Einsatz einer Schutzringelektrode zulässt, können somit Beiträge zur Impedanz durch Streufelder an den Übergangsrändern von zentraler Kontaktfläche und PEEK-Isolation unterdrückt werden. Dieses in der Dielektrizitätsspektroskopie oft eingesetzte Verfahren trägt insbesondere bei schlecht leitenden Proben zu einer Korrektur der aufgenommenen Daten bei. Bei gut leitfähigen Proben ist der Korrektoreffekt gering.

- **Z7:** Die absolute Probendicke wird zu Beginn der Messung ermittelt.

Die absolute Probendicke kann in dem Aufbau selbst durch Abgleich der Messuhrwerte von vor und nach der Probenbeladung mit guter Genauigkeit ermittelt werden, wobei hier der Vorteil besteht, dass für Leer- und Probenmessung die Temperatur der Zelle aktiv geregelt werden kann.

Alternativ kann die Bestimmung der absoluten Probendicke vor Durchführung der temperaturabhängigen Messung mit einem Hilfsaufbau geschehen, bei welchem an einer massiven plangeschliffenen Aufnahmeplatte eine Stativstange mit Messuhr fixiert ist. Eine solche Vorrichtung wird häufig bei der Dickenbestimmung von Folien eingesetzt. Auf die Aufnahmeplatte kann nun einmal die leere und einmal die beladene Zelle gestellt werden. Es wird jeweils die Höhe der Messzelle inklusive eingelassenem Glasstab erfasst. Aus der Differenz der Werte ergibt sich die absolute Probendicke bei der entsprechenden Raumtemperatur.

- **Z8:** Während der Messung wird die relative Dickenänderung bestimmt.

Über Kenntnis des von der Messuhr bestimmten Wertes zu Beginn des Experiments (= Nullwert bzw. Startwert), kann über Differenzbildung jederzeit die absolute und relative Dickenänderung bestimmt werden. Die Werte werden während der Messung automatisch über eine serielle Schnittstelle ausgelesen, aufgezeichnet, dabei mit den Messdaten der Impedanzmessung synchronisiert und einer (semi-)automatisierbaren Auswertung über das RelaxIS-3-Plug-In zugänglich gemacht.

- **Z9:** Eine Verfälschung der Dickenmessung durch eine temperaturinduzierte Ausdehnung der Zellbestandteile soll durch eine geschickte Konstruktion verhindert werden.

Verhindern lässt sich mit dem entwickelten Zelldesign nicht, dass die temperaturinduzierte Ausdehnung der Zell- und Halterungsbestandteile in die gemessene Größe eingehen. Durch eine Kalibrierung des Aufbaus lassen sich diese Effekte jedoch herausrechnen, wobei die Genauigkeit jedoch etwas geringer ausfällt als in der ursprünglichen Planung. Um eine bessere Genauigkeit zu erzielen, wäre ein Re-Design unter Einsatz

einer Doppelstabtechnik (Differenzmessung) und unter Verwendung von eines keramischen Materials für den Zellmantel (z.B. Maccor) statt PEEK denkbar.

4.4. Bewertung der Vorhabenergebnisse

Technologischer Aspekt

Die im Rahmen des Projektes OFELIA entwickelte Messzelle bietet in Verbindung mit der zugehörigen Halterung inklusive Messuhr Nutzern erstmals die Möglichkeit, während der Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit von polymeren und festen Proben mittels IS eine Online-Messung der Probendicke vorzunehmen. Gleichzeitig werden die Beiträge von Streufeldern, die am Rand der Probe und Elektrode auftreten, auf die Impedanzmessdaten mittels einer Schutzringelektrode eliminiert. Über die Kenntnis der temperaturabhängigen Probendicke kann eine Korrektur der Zellkonstante vorgenommen werden, um die – dank der Schutzringelektrode – artefaktfreien Impedanzmessdaten zur Berechnung einer fehlerfreien TP-Leitfähigkeit zu verwenden.

Die Entwicklung genießt derzeit ein Alleinstellungsmerkmal, da Wettbewerber von RHD keine Messzelle anbieten, die gleichzeitig eine aktive Einstellung der Probertemperatur, Bestimmung der Leitfähigkeit und eine Messung der temperaturabhängigen Probenausdehnung zulässt. Zudem wird das in der Dielektrizitätsspektroskopie weit verbreitete Verfahren, eine Schutzringelektrode zur Korrektur von Rand- bzw. Streufeldern einzusetzen, in der Elektrochemie (v.a. in der Batterieforschung) weitestgehend nicht eingesetzt.

Wie im Ergebnisteil bereits dargestellt wurde und im Fazit zusammengefasst wird, zeigte sich jedoch, dass die Korrektur in dem betrachteten Temperaturbereich bei den untersuchten Proben einen (abhängig von der untersuchten Probe) eher geringen Effekt hat, der durch andere experimentelle Unsicherheiten und Fehler mitunter überkompensiert wird. Jedoch ist es nun endlich möglich, eine valide Aussage darüber treffen zu können, ob eine Korrektur notwendig ist oder nicht, indem der entwickelte Aufbau und das im Laufe des Projektes optimierte Verfahren Einsatz finden.

Aus technologischer Sicht hat RHD im Laufe des Projektes wertvolles Knowhow in folgenden Bereichen erworben:

- Verschiedene Methoden und Verfahren zur Bestimmung der Längenausdehnung / Volumenausdehnung und ihre jeweiligen Stärken und Schwächen

- Einsatz einer Schutzringelektrode und unterschiedliche Möglichkeiten der Anbindung an Messgeräte verschiedener Hersteller
- Automatisierung des Auslesens von Messuhren und Einbindung in bzw. Synchronisierung mit Prozeduren zur Durchführung von IS-Experimenten
- Physikalische und (elektro-)chemische Eigenschaften der eingesetzten polymeren und festen Ionenleiter
- Optimierung von Galvanikprozessen, insbesondere bezüglich der Vergoldung von Kupfer- und Edelstahlwerkstücken
- Optimierung des Managements technischer Zeichnungen und der Durchführung mechanischer Berechnungen

Dieses neu gewonnene und/oder vertiefte Knowhow wird in Zukunft nicht nur dazu genutzt, das Projekt auch nach Ende der offiziellen Laufzeit weiter voranzutreiben und die Entwicklung idealerweise noch im Jahr 2020 als fertiges Produkt auf den Markt zu bringen, sondern wird RHD auch für zukünftige Entwicklungen sehr hilfreich sein.

Von Seiten des HIU ist zu sagen, dass im Rahmen des OFELIA-Projektes weiteres Knowhow in puncto Herstellung der Elektrolytmembranen erworben wurde – vor allem im Hinblick auf die Vielfalt an Einflussfaktoren bei der Prozessierung größerer Membranen und dem Anspruch 100%ig (langfristig) reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten – sowohl im eigenen Labor als auch extern (i.e. bei RHD). Dies umfasst u.a. die chemische Struktur der Membranen sowie Prozessierungsparameter wie bspw. den Anpressdruck oder die Länge des Heißpressvorgangs. Analog konnte das Knowhow bezüglich der Prozessierung von keramischen Elektrolytsystemen vertieft und ausgebaut werden, da kommerzielle Systeme in aller Regel zu große Varianzen aufweisen in ihren Eigenschaften.

Darüber hinaus hat die enge Zusammenarbeit mit RHD den Mitarbeitern am HIU wertvolle Einblicke in die Arbeit in einem jungen aufstrebenden Unternehmen erlaubt, was per se schon eine sehr wertvolle Erfahrung war und ist.

Ökonomischer Aspekt

Ganzheitlich betrachtet, wird das aus dem Projekt hervorgehende Produkt das von RHD angebotene Instrumentarium und Knowhow weiter vervollständigen, mit dem Ziel der Wissenschaft und Industrie zu helfen, bei der Entwicklung und Optimierung von Materialien für neuartige Energiespeicher- und Energiekonversionseinheiten schneller voranzukommen. Ein bisher nicht

aufgeführtes Projektziel war es, gleich zu Beginn der Entwicklung ein Augenmerk darauf zu richten, dass der Marktpreis für das fertige Produkt in einem vertretbaren und für den Nutzer interessanten Bereich liegt. Ohne an dieser Stelle konkrete Zahlen nennen zu wollen, wurde das Ziel deutlich erreicht. Der Marktpreis wird in der gleichen Größenordnung wie die bisher von RHD angebotenen Messzellen liegen, welche seit Jahren etabliert sind und weltweit vertrieben werden.

Für das Unternehmen RHD stellt das entwickelte Setup somit eine wertvolle Ergänzung des bestehenden Produktportfolios im Bereich der elektrochemischen Charakterisierung von polymeren und festen Ionenleitern dar. Bisher konnten den Nutzern schlüsselfertige Lösungen u.a. für die Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit angeboten werden, wobei zwar der Anpressdruck auf die Probe kontrolliert werden konnte, jedoch der Einfluss der Temperatur auf die Probengeometrie nicht berücksichtigt wurde. Die aus dem Projekt hervorgegangene Lösung schließt diese Lücke und erhöht den Mehrwert des von RHD angebotenen Produkt- und Leistungsportfolios.

Ökologischer Aspekt

Die positiven ökologischen Auswirkungen der Vorhabenergebnisse sind nicht unmittelbar quantifizierbar und eher indirekter Natur. So trägt das resultierende Produkt samt der gewonnenen Erkenntnisse zu einer potentiellen Kommerzialisierung fester Elektrolytsysteme für bspw. elektrochemische Energiespeicher und Brennstoffzellen bei. Dieses mittel- bis langfristige Vorhaben ist ein erklärtes Ziel der Bundesregierung und hat das Potential den Wirtschaftsstandort Deutschland in dieser Zukunftstechnologie nachhaltig zu stärken. Vor allem ermöglicht die Verwendung solcher Elektrolytsysteme die Realisierung deutlich sichererer und umweltfreundlicherer Anwendungen bei gleichzeitiger Erhöhung der Energiedichte – wie auch in der Einleitung näher ausgeführt. Dies ist vor allem für die Elektrifizierung des Transportwesens zur Reduzierung und idealerweise Vermeidung von Treibhausgasemissionen sowie die effiziente Speicherung erneuerbarer Energien elementar. Die OFELIA-Ergebnisse tragen hierzu bei, indem das Produkt und das gewonnene Knowhow den Schritt von der Forschung in die Anwendung ermöglichen, da für letztere exakte Leitfähigkeitswerte und temperaturabhängige volumetrische Veränderungen der Zellen von höchster Bedeutung sind für eine erfolgreiche Implementierung in kommerziellen Anwendungen – gerade wenn es um höchste Präzision und mechanische Stabilität geht, wie bspw. im Falle von Elektroautos, wo die Volumenausdehnung der Batterie insgesamt quasi Null sein muss, damit sich die weiteren Bauteile (bspw. der Rahmen) nicht verziehen.

4.5. Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Ergebnisse des Projekts wurden (gemeinsam) auf zwei Veranstaltungen einem breiten internationalen Publikum vorgestellt: auf der NordBatt 2019 Konferenz in Kopenhagen (Dänemark) und der ABAA 12 Konferenz in Ulm.

Auf der NordBatt 2019 Konferenz wurden von Dominik Steinle (HIU/KIT) unter anderem das dem Zelldesign zugrundeliegende Prinzip sowie erste Messergebnisse im Rahmen eines Vortrags vorgestellt. Parallel wurden Folien zu dem Setup an dem Stand von RHD präsentiert und weitere Informationen mit Hilfe von Flyern interessierten Konferenzteilnehmern an die Hand gegeben. In der Folge hat RHD mehrere Anfragen potentieller Kunden erhalten, die informiert werden möchten, sobald das Setup auf den Markt gebracht worden ist.

Auf der ABAA 12 Konferenz wurde das Setup erneut auf dem Stand von RHD vorgestellt. Auch hier zeigten sich viele Konferenzteilnehmer sehr interessiert. Auch auf zukünftigen Konferenzen und Messen wird RHD das Setup präsentieren, z.B. auf der Batterietagung 2020 in Münster sowie auf der IMLB 2020 in Berlin.

Zur Markteinführung, die für 2020 vorgesehen ist, wird das Setup auf dem Internetauftritt von RHD präsentiert und beworben. Gleichzeitig wird eine Werbekampagne in dem sozialen Netzwerk LinkedIn durchgeführt, indem dort auf das neue Produkt hingewiesen wird sowie bis dahin zu erstellende Anwendungsbeispiele (sog. Application Notes) durch Beiträge in den Fokus gerückt werden.

Die Projektpartner planen darüber hinaus nach Abschluss des Projekts eine Veröffentlichung der Ergebnisse als Publikation in dem Journal *AIP Review of Scientific Instruments*. Hier werden das Konzept der Messzelle und der Zellhalterung inklusive Messuhr dargelegt sowie repräsentative Ergebnisse vorgestellt.

5. Fazit

In Rahmen des Projekts OFELIA wurde eine Messzelle inklusive Halterung samt Messuhreinheit entwickelt, um eine automatische Online-Dickenmessung von polymeren und keramischen ionisch leitfähigen Proben während des Durchlaufens eines Temperaturprogramms im Zuge der experimentellen Bestimmung der Through-Plane-Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie zu ermöglichen. In Verbindung mit dem hierzu kompatiblen und von RHD angebotenen Microcell HC Setup erlaubt der Messstand die Untersuchung von Proben in einem Temperaturbereich von -40 °C bis $+100\text{ °C}$ (aktive Temperatursteuerung auf Peltier-Element-Basis),

wobei Änderungen der Probendicke mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$ gemessen und aufgezeichnet werden. Die softwareseitig aufgezeichneten temperaturabhängigen Dickenwerte können im Nachgang bei der Auswertung der Impedanzmessdaten mittels Anpassung an Äquivalentschaltkreise in der Auswertesoftware RelaxIS 3 dazu genutzt werden, um eine Korrektur der Zellkonstante vorzunehmen, die über die Kontaktflächen Elektrode-Probe sowie die Probendicke gegeben ist. Eine Korrektur der Zellkonstante bewirkt dann eine Korrektur der letztendlich bestimmten Leitfähigkeit.

Während der Messung von Referenzproben, die am KIT/HIU synthetisiert wurden (polymerer Vertreter aus dem PEO-LiTFSI-System und polymerer Einzelionenleiter), zeigte sich, dass die gewählten Referenzsysteme eine mitunter deutliche geringere Änderung der Probengeometrie mit der Temperatur zeigten als vor dem Projekt basierend auf den Aussagen von zahlreichen Forschern, die an der Entwicklung polymerer und fester Elektrolytsysteme arbeiten, abgeschätzt worden war. Somit variierte die Zellkonstante in dem betrachteten Temperaturbereich mitunter kaum, sodass die Korrektur der Zellkonstante vor allem für das PEO-basierte Referenzsystem keinen signifikanten Einfluss auf die schließlich berechneten Leitfähigkeitswerte hatte. Für den Einzelionenleiter fiel die Abweichung gerade bei höheren Temperaturen jedoch etwa doppelt so hoch aus, was nahelegt, dass die bisherigen Ergebnisse keine pauschale Aussage für sämtliche Festkörperelektrolytsysteme erlauben und idealerweise ein jedes System vor einer möglichen kommerziellen Anwendung untersucht wird. Zudem soll an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben werden, dass derlei, auf Messdaten basierende objektive Aussagen bisher nicht möglich waren. Tatsächlich ging man bei dieser Methode oft (und unabhängig vom Elektrolytsystem) davon aus, dass die Probenausdehnung einen signifikanten Einfluss auf die Messdaten hat, wenn die Zellkonstante als wirklich konstant, sprich temperaturunabhängig angesehen wird. Mit dem neuen Aufbau ist nun sichergestellt, dass der Nutzer nachprüfen kann, ob ein solcher Einfluss, sprich eine signifikante Änderung des Probenvolumens, in dem betrachteten Temperaturbereich vorliegt oder ob dieser vernachlässigt werden kann.

Die letztendlich erzielbare Genauigkeit liegt mit $\pm 5 \mu\text{m}$ unter der ursprünglich angestrebten ($\pm 1 \mu\text{m}$), was damit zu erklären ist, dass eine höhere Genauigkeit es erfordert, technisch andere Wege zu gehen (genauere Messuhr) oder andere Methoden der Weglängenmessung zu wählen. Dies würde die Herstellungskosten und damit auch den Listenpreis deutlich in die Höhe treiben und ist vermutlich nur für einen ausgewählten Anwenderkreis von Interesse. Da ein weiteres zentrales Kriterium bei der Entwicklung der Messzelle bzw. des Aufbaus ein kostengünstiger

Endkundenpreis war, wurde schließlich ein Kompromiss gewählt und eine geringe Genauigkeit akzeptiert.

Vergleiche der von beiden Partnern erzielten Ergebnisse bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der gewählten Proben unter Verwendung des gleichen Setups zeigten eine gute Übereinstimmung. Nach Abschluss der Projektphase werden noch folgende Arbeiten durchgeführt, die für die Markteinführung der entwickelten Lösung als neues RHD-Produkt erforderlich sind:

- Weiterführung der Messungen, um statistisch aussagekräftige Werte für die Reproduzierbarkeit und Robustheit zu erhalten;
- Prüfung der Übertragbarkeit auf andere Elektrolytsysteme (aus Zeitgründen konnten nicht alle Proben bis zum Projektende vermessen werden, wozu z.B. ein Festelektrolyt, ein Hybridsystem und ein Elektrolyt, der mit IL versetzt wurde, zählen);
- Ausarbeitung von Anwendungsbeispielen (Application Notes);
- Prüfung eines Re-Designs der Messzelle in Richtung einer Zweistabmesstechnik und in Richtung einer Änderung des Materials, aus dem der Zellmantel gefertigt wird;
- Erstellung der Dokumentation des Aufbaus und der Softwareeinbindung für den Nutzer (Handbuch, Spezifikationsblätter, etc.).

Insgesamt wurden die Projektziele im Wesentlichen erreicht. Daneben konnten die Projektpartner ihr Knowhow in den Bereichen Synthese und Charakterisierung von polymeren und festen Polymerelektroden, Methoden der Weglängenmessung, Programmierung von Software zum Auslesen und Aufzeichnen von Daten sowie Synchronisierung mit der Aufnahme von Messdaten und letztendlich Projektmanagement schärfen, was für zukünftige Projekte sehr vorteilhaft ist.

6. Anhang

6.1. Präparation einer Testzelle des Pouchbag-Typs

Gemäß Abbildung 6.1 soll hier kurz die Präparation der Pouchbag-Zellen beschrieben werden. Der Rohling besteht aus zwei miteinander verschweißten Pouchbag-Folien in quadratischer Form mit ca. 10 cm Kantenlänge. Zwei ca. 12 cm lange und 1 cm breite Kupferstreifen werden innerhalb der Pouchbag-Folien mitverschweißt, sodass sie fest mit der Schweißnaht verbunden sind. (die Edelstahlgewichte dienen dazu, das Innere der Zelle stets offenzuhalten).

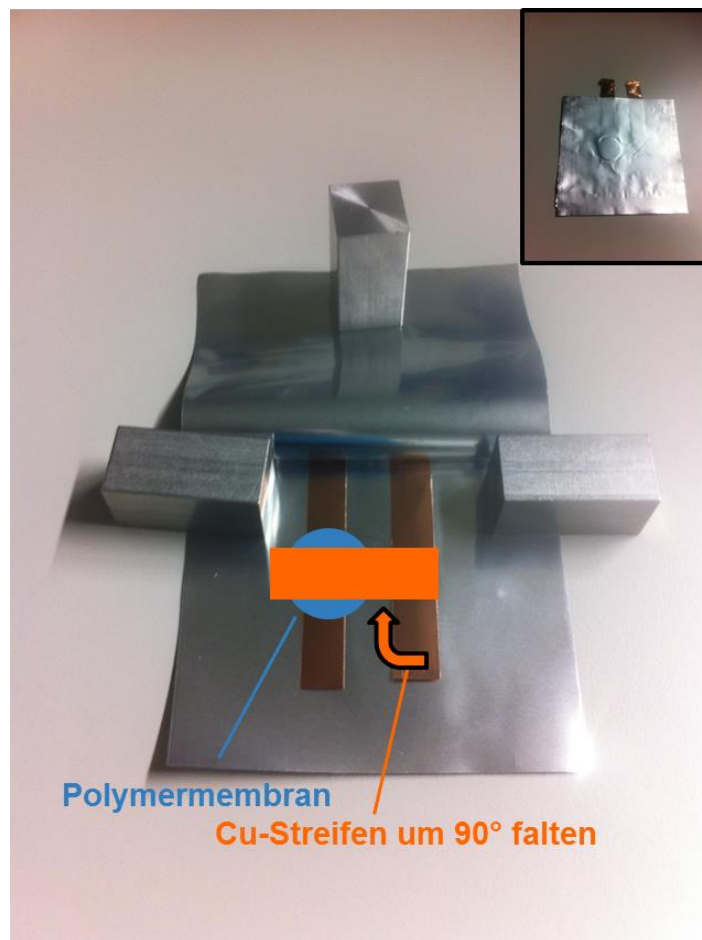


Abbildung 6.1: Fotografie einer offenen Pouchbag-Zelle. Oben rechts: Fotografie einer fertig versiegelten Zelle.

Anschließend legt man das ausgestanzte Membranstück auf den linken Cu-Streifen, faltet den anderen, rechten Cu-Streifen um 90° und legt ihn auf das Membranstück. Dann wird die Zelle an den restlichen drei Kanten versiegelt. Die Endversiegelung erfolgt unter Vakuum, sodass ein guter Kontakt zwischen den Cu-Elektroden und der Membran gewährleistet ist.

6.2. Darstellung des Li-Einzelionenleiters SI15/15-Li-55%EC

Die Darstellung von psi-Li-PES/FPES-15/15 (i.e. SI15/15-Li) erfolgt in vier Schritten und umfasst zunächst die Synthese des Polyarylen-ether-sulfon-Multiblockcopolymer-Grundgerüsts, wobei der PES-Block Teil der ionophilen Domäne und der FPES-Block (fluorierter PES-Block) Teil der ionophoben Domäne ist. Diese erste Reaktion ist formal eine Polykondensation, da das Kondensationsprodukt HF (Fluorwasserstoff) freigesetzt wird. Mechanistisch ähnelt es jedoch einer nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion (S_N-Ar). In einem zweiten Schritt wird das Polykondensationsprodukt (PES-FPES) oder genauer der PES-Block des Polymers in ortho-Position der aromatischen Diphenylethereinheiten durch elektrophile aromatische Substitution unter Katalyse von Essigsäure bromiert. Dieses Zwischenprodukt, Br-PES-FPES genannt, wird später mit der ionischen Seitenkettenfunktion „psi“ verknüpft. "Psi" wird in einem dritten Schritt durch nukleophile Substitution am Schwefelzentrum der Sulfonatfunktion aus einem Vorläufermolekül unter Bildung der TFSI-artigen, anionischen Funktion (Tetrafluorsulfonylimid) hergestellt. Der letzte Schritt umfasst die Kombination von psi und Br-PES-FPES zur Bildung der Li-ionenleitenden Polymermatrix für den Elektrolyten. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine kupferkatalysierte Kupplung der psi-Gruppe an den aromatischen Positionen, an denen sich zuvor die Bromatome befunden haben. Dieser Prozess ist auch als Ullmann-Kupplung bekannt.

Im Folgenden sollen die einzelnen Schritte noch einmal detaillierter beschrieben werden.

1. Schritt: Synthese des PES/FPES-Rückgrats

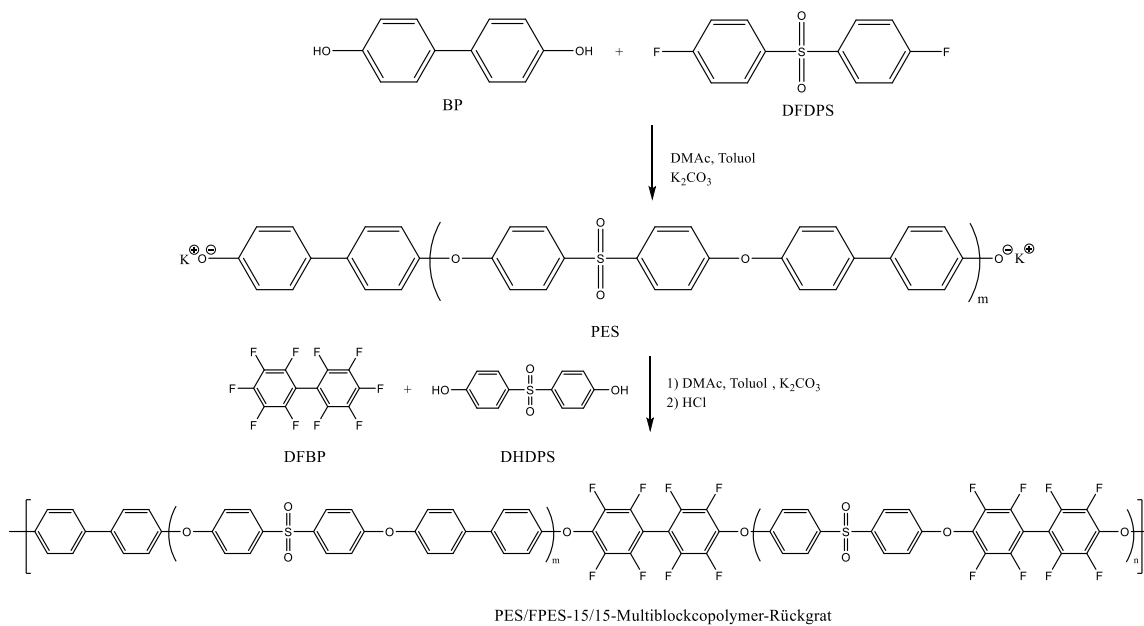


Abbildung 6.2: Reaktionsschema der Synthese von PES/FPES-15/15.

Die Polykondensationsreaktion wurde in zwei Schritten durchgeführt, wobei zunächst die PES-Blöcke (PES-Oligomere) gebildet wurden und anschließend die Monomere für die FPES-Blöcke zugegeben wurden. Zur Synthese des Multiblockcopolymers PES/FPES-15/15 wurde ein 250-mL-Dreihalsrundkolben mit einem Wasserabscheider plus einem Kühler und einem Argon-Einlass verbunden. Das Argon konnte über den Wasserabscheider und den Kühler entweichen. Der dritte Hals, über den später die anderen Reaktanden zugegeben wurden, ist zu Beginn mit einem Glasstopfen verschlossen. Der Kolben wurde mit einem Magnetrührfisch, DFDPS, BP und 30 ml DMAc beschickt, um ein 25%iges (Gew./Vol.) Monomer-in-Lösungsmittelgemisch zu erhalten. Nachdem das Monomer unter Rühren aufgelöst wurde, wurden 6,701 g K_2CO_3 ; und 15 ml Toluol zugegeben (als azeotropes Mittel, um das entstehende Wasser einzufangen und es Wasserabscheider abzufangen). Das Verhältnis von DMAc zu Toluol (Vol./Vol.) betrug 2:1. Anschließend wurde das Reaktionsbad auf 150 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 4 h belassen, um das System zu entwässern. Danach wurde die Badtemperatur langsam auf 160 °C erhöht, wodurch das Toluol vollständig verdampft wurde. Dann wurde die Badtemperatur wieder auf 120 °C gesenkt und das Reaktionsgemisch wurde in diesem Zustand für 24 h gehalten, um die Polymerisation fortzusetzen. Für die FPES-Teile wurde das Reaktionsbad auf 70 °C abgekühlt. Zu dem bereits viskosen Reaktionsmedium wurden 3,084 g K_2CO_3 , eine Lösung von 1,862 g DHDPS in 5 mL DMAc und 5 mL DFBP (2,630 g) zugegeben. Zur Verringerung der Viskosität wurden weitere 20 mL DMAc zugegeben. Nach 2 h wurde die

Mischung unter schnellem magnetischem Rühren in 1 L 1M HCl (aq) ausgefällt und mehrere Stunden lang aufbewahrt, bevor sie filtriert und mit destilliertem Wasser gespült wurde, bis ein neutraler pH-Wert erreicht war. Das Endprodukt war ein leicht spröder Feststoff. Dieser Feststoff wurde unter Vakuum für 12 h bei 100 °C getrocknet, um jegliche Feuchtigkeit zu entfernen.

2. Schritt: Bromierung des PES/FPES-Rückgrats

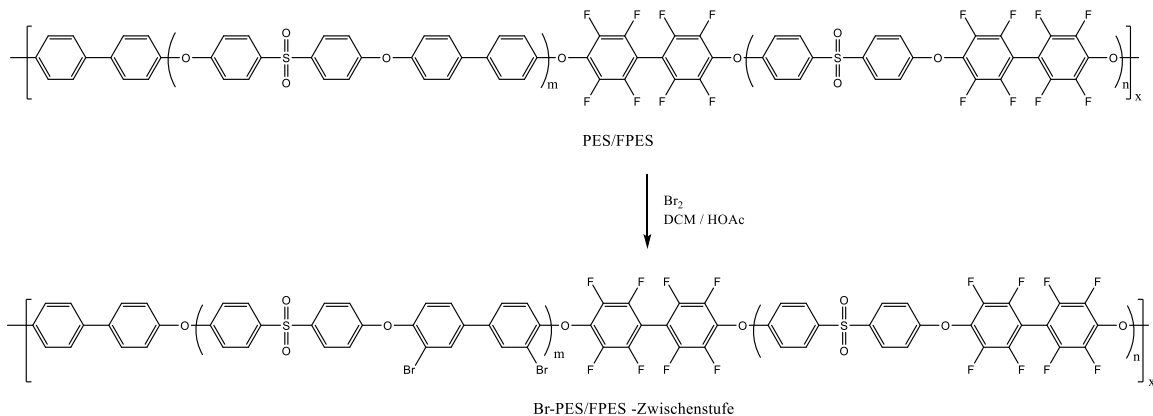


Abbildung 6.3: Reaktionsschema zur Bromierung von PES/FPES.

Der zweite Schritt der Bromierung von PES-FPES wurde in einem 250-mL-Dreihalsrundkolben mit Kühler, Magnetrührer, Argon-Einlass und Tropftrichter für das Brom durchgeführt. In den Rundkolben wurden 90 mL DCM (zuvor aus CaH₂ abdestilliert) und 9 mL HOAc unter Bildung einer (10% v/v) Mischung und 5 g PES/FPES 15/15 eingeführt, um das Polymer unter Rühren vollständig aufzulösen. Der Tropftrichter wurde mit ca. 5 mL Br₂ befüllt, welches anschließend bei Raumtemperatur (RT) zugetropft wurde und weitere 24 h bei RT gerührt wurde. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch in Methanol gegossen und weitere 24 h gerührt. Dann wurde der erhaltene Niederschlag filtriert und mehrmals mit MeOH gespült. Das erhaltene Polymer wurde unter Vakuum bei 60 °C für 24 h getrocknet, um einen pulverartigen gelblichen Feststoff zu erhalten.

3. Schritt: Synthese der ionischen Seitenkette „I-psi-Li“

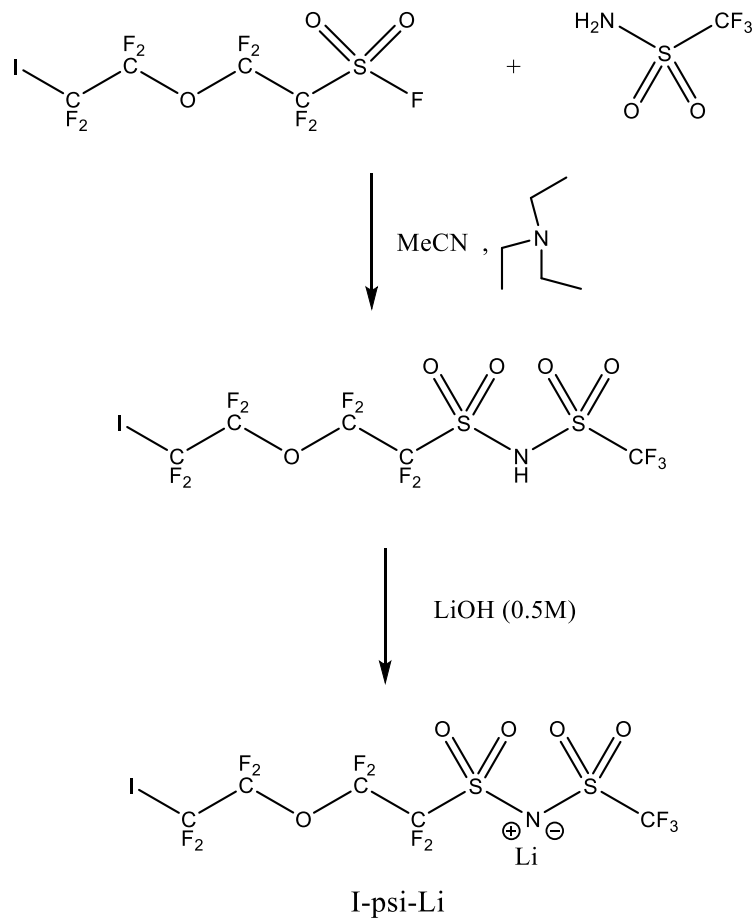


Abbildung 6.4: Reaktionsschema zur Herstellung der ionischen Seitenkette „I-psi-Li“.

Für die Synthese von I-psi-Li ($\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$) wurden 8,4 g des Vorläufermoleküls $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ in einen 100-mL-Zweihalsrundkolben gegeben, der mit einem Kühler und einem Magnetrührer versehen war. Dann wurden 15 mL TEA (zuvor aus CaH_2 destilliert) und 20 mL Acetonitril (ebenfalls aus CaH_2 destilliert) zugegeben, um den Feststoff zu lösen. Danach wurden 20 g des zweiten Vorläufermoleküls von I-psi-Li ($\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$) zugegeben. Die Mischung wurde auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und die Reaktion wurde in diesem Zustand 40 h lang gerührt. Die erhaltene braune Mischung wurde bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ in einen Rotationsverdampfer gegeben, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der Rückstand wurde in 200 mL Dichlormethan (DCM) wieder gelöst und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, um den Rückstand an Trimethylammonium zu extrahieren. In der DCM-Phase, die über Magnesiumsulfat getrocknet wurde, befindet sich die Zwischenstufe (I-psi). Nach Entfernen des DCM in einem Rotationsverdampfer wurde ein braunes viskoses Öl erhalten. Um die lithiierte Form (I-psi-Li) zu erhalten, wurde das braune Öl in 0,5 M LiOH (unter Verwendung eines 5%igen Überschusses an LiOH) gelöst. Nach mindestens 15 min Rühren der Lösung wurde das Wasser in einem

Rotationsverdampfer entfernt. Das resultierende viskose Öl wurde erneut in Ethylacetat gelöst, über Magnesium getrocknet und anschließend unter Verwendung des Rotationsverdampfers eingedampft, um das Ethylacetat zu entfernen. Um mehr von dem Lösungsmittel herauszuholen, wurde das viskose Öl durch Vakuumtrocknen in einer Schlenk-Linie über Nacht weiter getrocknet, wobei ein hochviskoses, klebriges Material erhalten wurde.

4. Schritt: Synthese des SI-15/15-Li-Ionomers

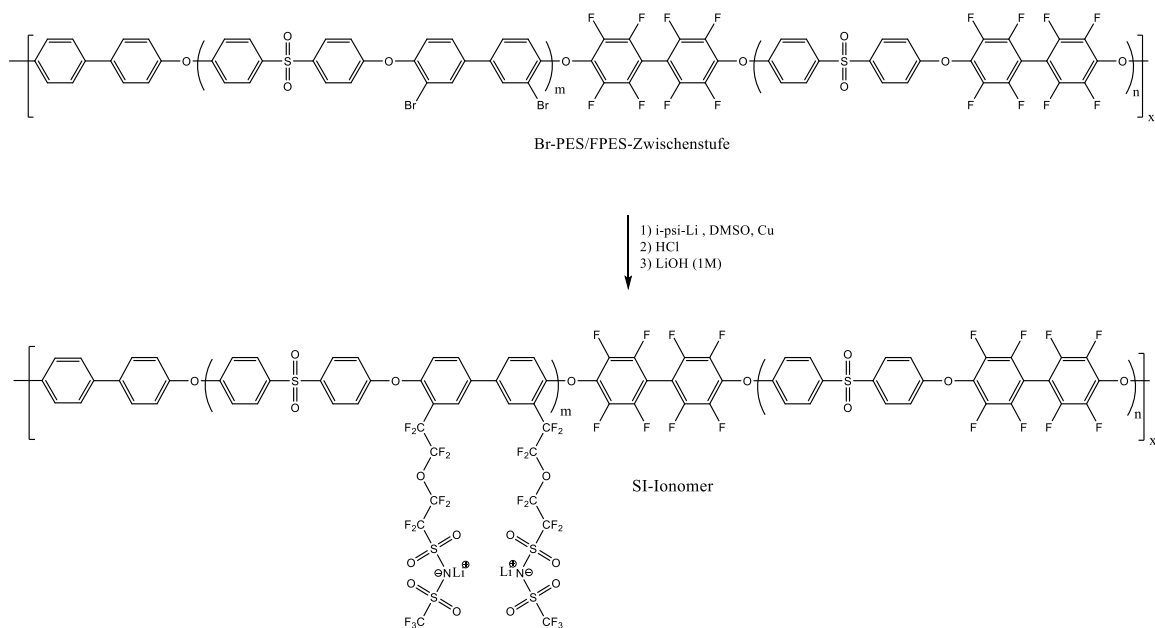


Abbildung 6.5: Reaktionsschema zur Synthese des SI-15/15-Li-Ionomers.

Das SI-Ionomer wurde über die sog. Ullmann-Kupplungsreaktion von BrPES/FPES und I-psi-Li synthetisiert. Dafür wurden 4 g BrPES/FPES, 3,43 g pulverförmiges Kupfer und 30 mL DMSO in einen 200-mL-Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem Kühler, einer Rührplatte, einem Argon-Einlass und einem Tropftrichter versehen war. Die Mischung wurde bei 60 °C gerührt, bis das Polymer vollständig gelöst war. Anschließend wurde die Badtemperatur unter ständigem Rühren des Ansatzes für 2 h auf 120 °C erhöht. Dann wurden 8,15 g I-psi-Li in 30 mL DMSO vorgelöst, um eine (30% m/v) Lösung zu erhalten, und in den Tropftrichter gegeben. Während dies tropfenweise in die Reaktionsmischung gegeben wurde, wurde die Badtemperatur auf 140 °C erhöht. Die Reaktion wurde 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Mischung wurde zu einer viskosen, orange-braunen, kompakten, gelartigen Flüssigkeit, die anschließend 15 min lang bei 5000 Umdrehungen/Minute zentrifugiert wurde. Die dunkelbraune obere flüssige Phase wurde unter schnellem Rühren für 24 h in 1000 mL 1 M HCl gegossen.

Das so erhaltene braune Polymer wurde schließlich filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis ein neutraler pH-Wert erreicht war. Zur Lithiierung der Seitenketten wurde das Polymer für 12 h in 1 M LiOH gegeben. Das resultierende Ionomer wurde filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis ein neutraler pH erreicht war. Das erhaltene Pulver wurde 20 h bei 80 °C unter Vakuum getrocknet.

Die Herstellung der Polymerelektrolytmembranen umfasste zwei Schritte. Zuerst wurden trockene Ionomerfilme mithilfe der „solvent-cast“-Methode hergestellt und danach mit Ethylen-carbonat (EC) „dotiert“. Für die trockenen Ionomerfilme wurde 1,00 g des SI-Ionomers in DMSO (selektives Lösungsmittel für den ionophilen Block) gelöst, um eine Mischung mit 7 Gew.% an Feststoff zu erhalten. Diese wurde für 24 h bei 60 °C gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Dann wurde die Polymerlösung für 15 min bei 5000 Umdrehungen/Minute zentrifugiert, um feste Verunreinigungen zu entfernen und für weitere 15 min unter Vakuum entgast. Die homogene Mischung wurde in eine Petrischale aus Glas gegossen. Das Lösungsmittel (DMSO) wurde in einem Ofen bei 60 °C abgedampft. Um eine bessere Phasentrennung zwischen den ionischen und hydrophoben Blöcken zu ermöglichen, wurden die Filme in einer geschlossenen Vakuumkammer für 24 h bei 150 °C einer zusätzlichen Wärmebehandlung unterzogen. Anschließend wurden die Filme wiederholt einige Male mit destilliertem Wasser gespült, um restliches DMSO vollständig zu entfernen. Die lösungsmittelfreien Membranen wurden unter Vakuum bei 130 °C für 24 h getrocknet.

Um die eigentlichen Polymerelektrolyte zu erhalten, wurden die getrockneten Ionomerfilme mit EC durch Eintauchen der Membranen in das Lösungsmittel bei 45 °C in einer Petrischale getränkt. Der Lösungsmittelegehalt in Gew.% wurde durch die Eintauchzeit gesteuert, und gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

$$EC - \text{Gehalt} = \frac{m_{\text{gequollen}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{gequollen}}} * 100\%$$

wobei $m_{\text{gequollen}}$ und m_{trocken} das Gewicht der gequollenen bzw. getrockneten Membranen sind.

7. Literaturverzeichnis

BACHMAN, John Christopher ; MUY, Sokseiha ; GRIMAUD, Alexis ; CHANG, Hao-Hsun ; POUR, Nir ; LUX, Simon F. ; PASCHOS, Odysseas ; MAGLIA, Filippo ; LUPART, Saskia ; LAMP, Peter ; GIORDANO, Livia ; SHAO-HORN, Yang: *Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction*. In: *Chemical reviews* 116 (2016), Nr. 1, S. 140–162

BIERWERTH, Walter: *Tabellenbuch Chemietechnik : Daten, Formeln, Normen, vergleichende Betrachtungen*. 5. Aufl. Haan-Gruiten : Verl. Europa-Lehrmittel, 2005

BRESSER, Dominic ; HOSOI, Kei ; HOWELL, David ; LI, Hong ; ZEISEL, Herbert ; AMINE, Khalil ; PASSERINI, Stefano: *Perspectives of automotive battery R&D in China, Germany, Japan, and the USA*. In: *Journal of Power Sources* 382 (2018), S. 176–178

HALLINAN, Daniel T. ; BALSARA, Nitash P.: *Polymer Electrolytes*. In: *Annual Review of Materials Research* 43 (2013), Nr. 1, S. 503–525

HAMMAMI, Amer ; RAYMOND, Nathalie ; ARMAND, Michel: *Lithium-ion batteries: runaway risk of forming toxic compounds*. In: *Nature* 424 (2003), Nr. 6949, S. 635–636

KAISER, Wolfgang: *Kunststoffchemie für Ingenieure : Von der Synthese bis zur Anwendung*. [Elektronische Ressource], 2. Aufl. München, Bern, Bonn : Hanser; eibis, 2007 (eibis e-Bib Projekt)

VARZI, Alberto ; RACCICHINI, Rinaldo ; PASSERINI, Stefano ; SCROSATI, Bruno: *Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries*. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016), Nr. 44, S. 17251–17259

