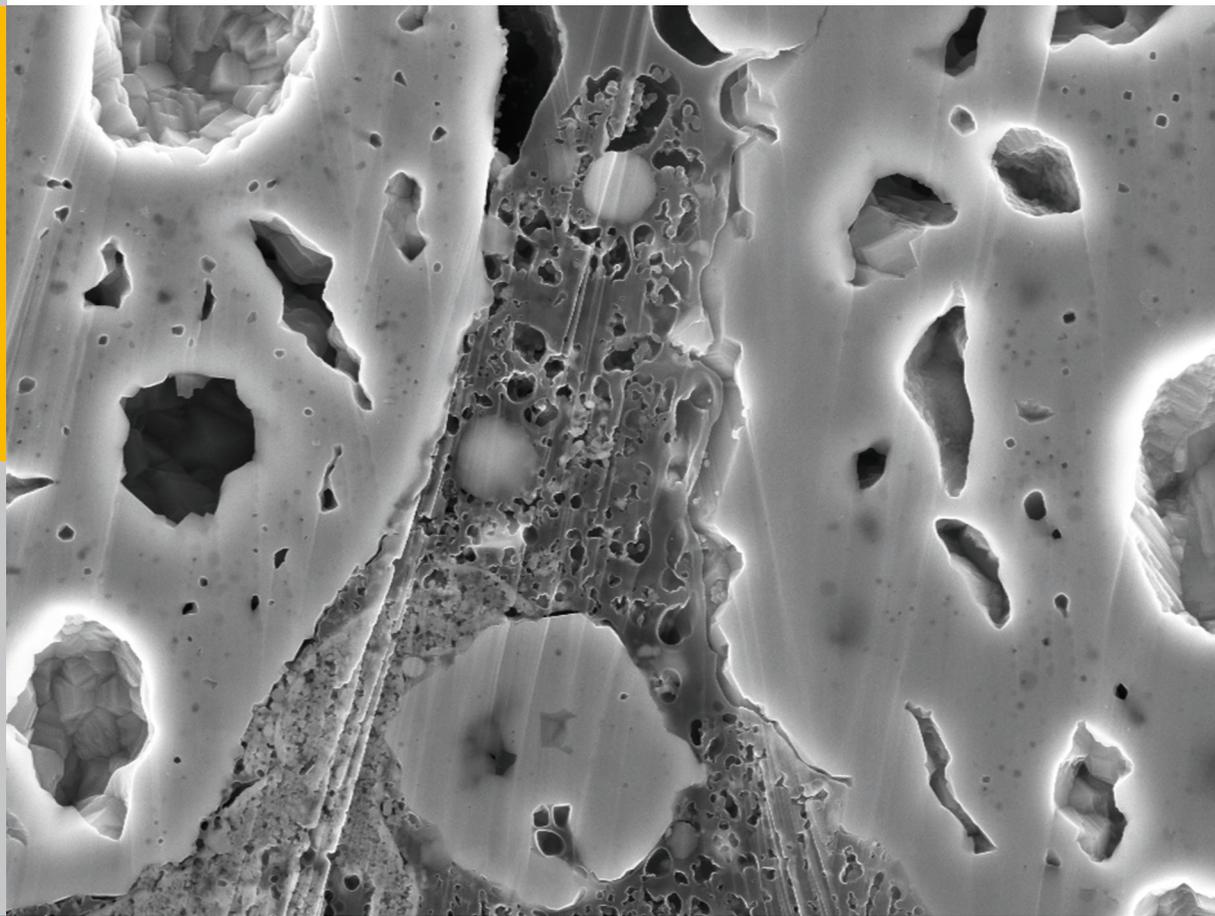


Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltkathoden

Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien

Klaus Wedlich



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 38 1
ISBN 978-3-95806-249-8

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltkathoden

Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in
Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien

Klaus Wedlich

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 381

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-249-8

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

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 38 1

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-249-8

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltkathoden

Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien

von Klaus Wedlich

Kurzfassung

Um die CO_2 -Emissionsziele der Bundesregierung erreichen zu können, ist es notwendig den CO_2 -Ausstoß von PKWs stark zu reduzieren. Die Substitution des herkömmlichen Verbrennungsmotors durch einen Batterieelektrischen Antrieb stellt hierfür eine geeignete Methode dar. Für einen ökonomischen Einsatz solcher Fahrzeuge sind eine hohe Reichweite und niedrige Kosten von hoher Bedeutung. Beide Kriterien können durch die Verwendung von Hochvoltkathodenmaterialien in den eingesetzten Lithium-Ionen-Batterien erreicht werden. Da diese allerdings noch eine starke Alterung aufweisen ist ihr kommerzieller Einsatz bisher nicht möglich.

Der dominierende Alterungsmechanismus in Hochvoltkathodenmaterialien ist in der Literatur noch nicht eindeutig beschrieben. In dieser Arbeit wurde am Beispiel des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltmaterials dieser Alterungsmechanismus identifiziert und sein Zusammenhang mit der Deckschichtbildung untersucht.

Zunächst wurden Messungen an Vollzellen durchgeführt, die unterschiedliche Lithiumbeladungen aufwiesen. Durch die gezielte Auswertung der Kapazitätsverläufe in Kombination mit der Methode der differentiellen Kapazität konnte der dominierende Alterungsmechanismus als der Verlust an frei zyklisierbarem Lithium in der Zelle eindeutig identifiziert werden. Dieses Lithium wird in der Zelle gebunden und steht für den weiteren Zellbetrieb nicht mehr zur Verfügung.

Für die Untersuchung, ob sich das gebundene Lithium als Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche ablagert, wurde ein neuartiges Verfahren zur Probenpräparation entwickelt. Dieses erzeugt sehr glatte Probenoberflächen und gestattet es Deckschichten auf den Batterieelektroden optimal zu charakterisieren. Visuelle Untersuchungen dieser Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigten die Bildung einer geschlossenen Deckschicht auf der Elektrode. Es gibt zudem Hinweise, dass sich die Deckschicht ladezustandsabhängig wieder von der Elektrodenoberfläche ablöst. Die Charakterisierung der Deckschicht mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigte, dass diese aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und aus Lithiumverbindungen besteht. Untersuchungen an Halb- und Vollzellen zeigten zudem, dass sich auf Halbzellen eine wesentlich dickere Deckschicht bildet, als auf Vollzellen. Das Ausmaß der Deckschichtbildung ist somit von dem in der Zelle verfügbaren Lithium abhängig.

Diese Untersuchungen bieten einen Ansatzpunkt um die starke Alterung der Hochvoltkathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien zu reduzieren und diese Technologie für den kommerziellen Einsatz nutzbar zu machen.

Investigation of the Formation of Surface Layers on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -High-Voltage-Cathodes

The Cathode/Electrolyte Interface of High-Voltage-Lithium-Ion-Batteries

by Klaus Wedlich

Abstract

In order to achieve the CO_2 emission targets of the German Government, it is necessary to significantly reduce the CO_2 emissions of passenger cars. The substitution of the conventional internal combustion engine by a battery electric drive is a suitable method for this purpose. For a high economical use of such vehicles, high range and low cost are of great importance. Both criteria can be achieved by the use of high-voltage cathode materials in the lithium ion batteries used. However, since these materials show a strong aging, their commercial use is not yet possible.

The dominant aging mechanism in high-voltage cathode materials is not yet clearly described in the literature. In this work, the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high-voltage material was used to identify this aging mechanism and to investigate its connection to the surface layer formation.

Firstly, measurements were carried out on full cells, which had different lithium loadings. By means of the evaluation of the capacity profiles in combination with the method of differential capacity, the dominant aging mechanism could be identified as the loss of free lithium. This lithium is bound in the cell and is no longer available for further cell operation.

In order to investigate whether the bound lithium is deposited as a topcoat on the electrode surface, a new method for sample preparation was developed. This results in very smooth sample surfaces and allows an optimal characterization of the surface layers on the battery electrodes. Visual examination of these samples by means of scanning electron microscopy showed the formation of a closed covering layer on the electrode. There are also indications that the surface layer is detached from the electrode surface again as a result of the state of charge. The characterization of the cover layer by means of X-ray photoelectron spectroscopy showed that this consists of decomposition products of the electrolyte and of lithium compounds. Studies on half and full cells showed, that the surface layers on electrodes of half-cells are significantly thicker than on electrodes of full cells. The magnitude of the surface layer formation thus depends on the lithium available in the cell.

These studies provide a starting point to reduce the strong aging of the high-voltage cathode materials in lithium ion batteries and make this technology usable for commercial use.

Reduziertes Inhaltsverzeichnis

(ein ausführliches befindet sich im Anhang)

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
I. Motivation	1
II. Stand der Forschung und Technik	5
III. Arbeitsansatz	7
IV. Theoretische Grundlagen	9
A. Lithium-Ionen-Batterien	9
1. Aufbau und Funktionsweise	9
2. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien	12
3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien	21
4. Degradationsprozesse in Lithium-Ionen-Batterien	26
5. Deckschichtbildung auf Elektroden	29
6. Zusammensetzung der anodischen Festelektrolytgrenzfläche (SEI)	34
7. Ausbalancieren von Vollzellen	36
B. Untersuchungsmethoden	38
8. Elektrochemische Charakterisierung	38
9. Spektroskopische Methoden	47
V. Probenpräparation und Experimente	53
1. Herstellung der benötigten Batteriebestandteile	53
2. Experimentdesign	56
3. Elektrochemische Charakterisierung	65
4. Spektroskopische Untersuchungen	71
VI. Ergebnisse und Diskussion	75
1. Referenzuntersuchungen	75
2. Charakterisierung von Halbzellen	87
3. Alterungsuntersuchungen an Vollzellen	103
4. Alterungsuntersuchungen an Schichtelektroden	119
5. Charakterisierung der Deckschicht	129
VII. Fazit	149
VIII. Zusammenfassung der Arbeit	155
Anhang	xvii
Literaturverzeichnis	xxix

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Ragone-Diagramm verschiedener Energiespeicher- und Energiewandler-technologien in der Elektromobilität; entlehnt aus [6, 10, 11].	2
Abbildung 2:	Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien der Lithium-Ionen-Batterie hinsichtlich ihrer Kapazität und ihres elektrochemischen Potentials; entlehnt aus [6].	3
Abbildung 3:	Schematischer Aufbau einer Zelle einer Lithium-Ionen-Batterie; entlehnt aus [43].	9
Abbildung 4:	Chemische Vorgänge in der Zelle einer Lithium-Ionen-Batterie, am Beispiel einer Graphitanode und einer Li_xCoO_2 Kathode; entlehnt aus [43].	11
Abbildung 5:	Schematische Aufspaltung der Besetzungszustände des $\text{Mn}^{\text{III}}-3d^5$ -Orbitals nach der Ligandenfeldtheorie; entlehnt aus [53].	12
Abbildung 6:	Links ist der reguläre MnO_6 -Oktaeder gezeigt, in der Mitte ist dieser in z-Richtung verzerrt und rechts ist er in x-y-Richtung verzerrt; entlehnt aus [54].	13
Abbildung 7:	Ungeordnete (links) und geordnete (rechts) Struktur einer Einheitszelle des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$; entlehnt aus [51].	14
Abbildung 8:	Spannungskennlinie des geordneten (schwarz) und ungeordneten (rot) $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$; entlehnt aus [13].	15
Abbildung 9:	Schematische Darstellung der Änderung der Zellspannung des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ in Abhängigkeit seiner Zusammensetzung. In rot ist die geordnete Modifikation des Elektrodenmaterials, in schwarz die ungeordnete Modifikation gezeigt; entlehnt aus [49].	16
Abbildung 10:	Spannungskennlinien verschiedener Kathodenmaterialien im Vergleich; entlehnt aus [13].	18
Abbildung 11:	Vergleich der Elektrodenpotentiale und Kapazitäten verschiedener Kathodenmaterialien. Elektrodenmaterialien mit Olivinstruktur in rot, mit Schichtstruktur in grün und mit Spinellstruktur in blau; entlehnt aus [49].	19
Abbildung 12:	Struktur der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Einheitszelle; entlehnt aus [51].	21
Abbildung 13:	Spannungskennlinie des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gegen den Lithierungsgrad, gemessen in einer Halbzelle vs. Li/Li^+ . Die einphasigen Gebiete sind grau hinterlegt, im Bereich zwischen den gestrichelten Linien findet die Phasenumwandlung des Materials statt.	23
Abbildung 14:	Spannungskennlinien verschiedener Anodenmaterialien im Vergleich. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in blau, Graphit in schwarz und metallisches Lithium in orange; entlehnt aus [13].	24
Abbildung 15:	Schutzmechanismus der SEI auf Graphit-Anoden; entlehnt aus [73].	27
Abbildung 16:	Rissbildung in Partikeln des Aktivmaterials; entlehnt aus [68].	27

Abbildung 17: Stabilitätsfenster des Elektrolyten mit Elektrodenkonfiguration innerhalb des Stabilitätsbereiches; entlehnt aus [77].	30
Abbildung 18: Einordnung verschiedener Elektrodenmaterialien in das Stabilitätsfenster des Elektrolyten. Anodenmaterialien außerhalb des Stabilitätsfensters sind in schwarz, Elektroden innerhalb des Stabilitätsfensters in grün und Kathoden außerhalb des Stabilitätsfensters in blau markiert; entlehnt aus [77].	31
Abbildung 19: Mechanismus der SEI-Bildung auf Lithium; entlehnt aus [42]. Die Lithium-Metall-Elektrode ist schraffiert dargestellt, die anorganische Schicht aus Lithium-Salzen in grau und die organischen Zersetzungsprodukte in orange.	32
Abbildung 20: Mechanismus der SEI-Bildung auf der Graphit-Anode; entlehnt aus [87].	33
Abbildung 21: Zwei mögliche Szenarien des Balancings mit einer Graphitanode. Bild a) zeigt den Fall, wenn die Menge des Lithiums in der Zelle die Kapazität der Graphitanode übersteigt. Bild b) zeigt den Fall, wenn die Menge des Lithiums in der Zelle viel niedriger ist als die Kapazität der Graphitanode. Die schraffierten Bereiche stellen die Lithiummenge dar.	37
Abbildung 22: Sägezahnspannung im Zyklovoltammogramm; entlehnt aus [97].	40
Abbildung 23: Beispiel eines Zyklovoltammogramms an dem System $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$.	41
Abbildung 24: Beispiel eines Diagramms der differentiellen Kapazität; entlehnt aus [102].	43
Abbildung 25: Ersatzschaltbild einer Elektrode in einem Elektrolyten.	44
Abbildung 26: Unten: Schematische Darstellung des Nyquist-Plots einer idealen (durchgezogene Linie) und realen (gestrichelte Linie) Lithium-Ionen-Batterie. Einschub: Mögliches Ersatzschaltbild der idealen Batterie; entlehnt aus [67].	46
Abbildung 27: Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops; entlehnt aus [108].	47
Abbildung 28: Anregungsbirne und relative Signaltiefe bei der Rasterelektronenmikroskopie; entlehnt aus [108].	48
Abbildung 29: Strahlengang eines Röntgenphotoelektronenspektroskops; entlehnt aus [111].	50
Abbildung 30: Schematischer Aufbau des verwendeten Ramanspektrometers; frei nach [111].	51
Abbildung 31: Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung von Licht. Im oberen Bereich der Abbildung sind die Schwingungszustände der Probe dargestellt. Im unteren Bereich ist die Verschiebung der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts zu sehen, die durch die Stokes- und Anti-Stokes-Streuung verursacht wird.	52
Abbildung 32: Schematische Darstellung (a) des Rakelprozesses, (b) der gerakelten Elektrode und (c) des Rakelspalts.	54
Abbildung 33: Schema zur Assemblierung von Elektroden nach einem selbstentwickelten Prozess.	56
Abbildung 34: Abbildung einer vorgeschliffenen Schichtelektrode, die nach dem zuvor beschriebenen Schema hergestellt wurde.	57

Abbildung 35: Abbildung einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode in einem Probenhalter a) vor und b) nach dem Ionenpolieren, darunter sind jeweils Lichtmikroskopaufnahmen ihrer Oberfläche gezeigt.	58
Abbildung 36: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vor der Alterung der Zellen, a) ausbalanciert, b) anodenlimitiert, c) kathodenlimitiert und d) kathodenlimitiert mit Vorladung.	60
Abbildung 37: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und Graphit vor der Alterung der Zellen, a) „klassisch“ kathodenlimitiert und b) kathodenlimitiert mit Vorladung.	61
Abbildung 38: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nachdem die Zellen gealtert wurden, a) ausbalanciert, b) anodenlimitiert, c) kathodenlimitiert und d) kathodenlimitiert mit Vorladung.	63
Abbildung 39: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und Graphit, nachdem die Zellen gealtert wurden, a) „klassisch“ kathodenlimitiert und b) kathodenlimitiert mit Vorladung.	64
Abbildung 40: Schematische Darstellung eines Schnitts durch eine Knopfzelle. In rot ist die Kathode dargestellt, in weiß der Separator, in blau die Anode und in grün die Feder.	65
Abbildung 41: Schematischer Aufbau der ECC-Ref. Messzelle; entlehnt aus [113].	66
Abbildung 42: Schematischer Schnitt durch ein ECC-Ref.-Gehäuse mit eingebauter Schichtelektrode. In rot ist die Gegen-elektrode zu sehen, in grün der gelochte Separator und in orange das Innengehäuse aus Kunststoff.	67
Abbildung 43: Schematische Darstellung der verwendeten Kontaktierungen für die Impedanzspektroskopie, a) quasi Vier-Elektroden-Anordnung ohne Referenz, b) mit Referenz und c) quasi Fünf-Elektroden-Anordnung.	69
Abbildung 44: Schematischer Aufbau der ECC-Opto-Std-Messzelle, links: Schnitt durch die Elektrolytzuführung, rechts: Schnitt durch die Referenzelektrode; entlehnt aus [114].	73
Abbildung 45: Schematischer Aufbau der ECC-Opto-Std-Messzelle im Falle von <i>in-situ</i> oder <i>in-operando</i> Messungen.	74
Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem Folienseparator von Celgard® in zwei verschiedenen Vergrößerungen.	76
Abbildung 47: Verlauf des SoH einer Halbzelle mit Folienseparator.	77
Abbildung 48: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem Zelluloseseparator von Whatman® in zwei verschiedenen Vergrößerungen.	78
Abbildung 49: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem getrockneten Zelluloseseparator von Whatman®.	78

Abbildung 50: Verlauf des SoH einer Halbzelle mit Zelluloseseparator.	79
Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem Glasfaserseparator von EL-CELL®.....	80
Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit einem Glasfaserseparator von EL-CELL®, der in dem Bereich des Polierkraters zuvor gelocht wurde.	80
Abbildung 53: Verlauf des SoH einer Halbzelle mit Glasfaserseparator.....	81
Abbildung 54: Bild a) zeigt die Oberfläche der Probe vor der zyklischen Alterung, Abbildung b) zeigt die Oberfläche der selben Probe im ungereinigten Zustand nach 53 Zyklen, auf Bild c) ist die Probenoberfläche nach der Reinigung mit EC/DMC und DMC zu sehen und auf Bild d) wurde die Schicht des Elektrodenmaterials der gereinigten Probe mit einer höheren Vergrößerung dargestellt.....	83
Abbildung 55: Widerstandsveränderung in einer symmetrischen Li-Metall-Zelle. Der Einschub zeigt das Ersatzschaltbild.....	85
Abbildung 56: Zyklovoltammogramme der Formierung der gerakelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Verbiegung der Grundlinie der Diagramme bei hohen Potentialen.....	87
Abbildung 57: Gemessene Spannungskennlinie des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Phasenumwandlungsgebiete des Kathodenmaterials.....	89
Abbildung 58: Vergleich des Kapazitätsverlaufs und der <i>Coulombschen Effizienz</i> von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen. Bei Zelle a) wurde alle 20 Zyklen ein Impedanzspektrum bei 0 % SoC aufgenommen. Bei Zelle b) wurde alle 20 Zyklen ein Impedanzspektrum bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC aufgenommen.....	89
Abbildung 59: Vergleich der Kapazitätsverläufe zweier $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen, bei Zelle a) (schwarze Kurve) wurde alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen. Bei Zelle b) (blaue Kurve) wurde die Impedanz alle 20 Zyklen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC gemessen.....	90
Abbildung 60: Gegenüberstellung der Widerstandsveränderung von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei a) 0 % SoC und b) 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC gemessen wurde.....	91
Abbildung 61: Vergleich der genormten Widerstandsverläufe bei 0 % SoC von Zelle a) (schwarz) und Zelle b) (orange).....	92
Abbildung 62: Veränderung der differentiellen Kapazität einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle über 300 Zyklen.....	93
Abbildung 63: Vergrößerte Darstellung der Veränderung der Nickel-Peaks der differentiellen Kapazität einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle über 300 Zyklen.....	93

Abbildung 64: Zykovoltammogramme der Formierung der gerakelten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt.....	95
Abbildung 65: Gemessene Spannungskennlinie des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	95
Abbildung 66: Kapazitätsverlauf und die <i>Coulombsche Effizienz</i> einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde.	96
Abbildung 67: Widerstandsveränderung der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde.	96
Abbildung 68: Veränderung der differentiellen Kapazität einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle über 200 Zyklen.....	97
Abbildung 69: Gemessene Spannungskennlinie der Graphit-Elektroden.....	99
Abbildung 70: Vergleich des Kapazitätsverlaufs und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer Graphit-Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde.....	100
Abbildung 71: Widerstandsverlauf der Graphit-Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde. Der Einschub zeigt das Ersatzschaltbild, die gestrichelte Linie die Tendenz der Messwerte.....	100
Abbildung 72: Veränderung der differentiellen Kapazität einer Graphit-Halbzelle über 100 Zyklen. Die mit A bis D gekennzeichnete Bereiche entsprechen den Interkalationsstufen des Graphit.....	101
Abbildung 73: Verlauf des Batteriezustandes und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ /Graphit-Vollzelle über 200 Zyklen.	104
Abbildung 74: Zykovoltammogramme der Formierung einer kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Zelle. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt.....	105
Abbildung 75: Verlauf des Batteriezustandes (SoH) und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle über 200 Zyklen.	106
Abbildung 76: Entwicklung der differentiellen Kapazität einer kathoden-limitierten Vollzelle mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden. Bild a) zeigt die ersten 20 Zyklen der Zelle, Bild b) die folgenden 120 Zyklen, Bilder c) bis e) die entsprechende Verschiebung der Spannungskennlinien der Elektroden zueinander. Die blaue Linie trennt die Bereiche der zwei Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Der graue Bereich zwischen den gestrichelten Linien markiert die Menge des in der Zelle verbliebenen Lithiums.....	108
Abbildung 77: Zykovoltammogramme der Formierung einer Anoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Zelle. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt.....	110
Abbildung 78: Verlauf des Batteriezustandes und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer Anoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle über 200 Zyklen.	111

Abbildung 79: Entwicklung der differentiellen Kapazität einer Anoden-limitierten Vollzelle mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden. Bild a) zeigt die ersten 14 Zyklen der Zelle, Bild b) die folgenden 90 Zyklen, Bilder c) bis e) die entsprechende Verschiebung der Spannungskennlinien der Elektroden zueinander. Die blaue Linie trennt die Bereiche der zwei Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	112
Abbildung 80: Verlauf des Batteriezustandes und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer Kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle über 200 Zyklen, wobei das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine Vorladung besitzt.....	114
Abbildung 81: Entwicklung der differentiellen Kapazität einer Kathoden-limitierten Vollzelle mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden. Die Anode wird teilgeladen in die Zelle eingebaut. Bild a) zeigt die ersten 90 Zyklen der Zelle, Bild b) die folgenden 70 Zyklen, Bilder c) bis e) die entsprechende Verschiebung der Spannungskennlinien der Elektroden zueinander. Die blaue Linie trennt die Bereiche der zwei Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	116
Abbildung 82: Rasterelektronenaufnahme des polierten Bereichs einer ‚frischen‘ Schichtelektrode. Links ist eine Übersicht des Kraters zu sehen, rechts der vergrößerte Bereich einer der Elektrodenschichten.....	119
Abbildung 83: Untersuchung der Probenoberfläche mittels <i>energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse</i> . In blau das Aluminiumsignal, grün das Kohlenstoffsignal und rot das Mangansignal.....	120
Abbildung 84: Abbildung der Topographie einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtkathode mittels Laserscanmikroskop. Oben ist das Topographiebild zu sehen, darunter eine lichtmikroskopische Abbildung desselben Bereiches.....	121
Abbildung 85: Verlauf des Batteriezustandes und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer Halbzelle (gegen Li-Metall) mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtkathode. Die grüne Kurve entspricht dem Verlauf der <i>Coulombschen Effizienz</i> , die schwarze dem Verlauf des Batteriezustandes (SoH).....	122
Abbildung 86: Verlauf des Batteriezustandes (SoH) und der <i>Coulombschen Effizienz</i> einer Halbzelle (gegen Li-Metall) mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtkathode. Die grüne Kurve entspricht dem Verlauf der <i>Coulombschen Effizienz</i> , die schwarze dem Verlauf des Batteriezustandes.....	123
Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bereiches der Elektrodenschicht einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode bei 0 % SoC. Auf der linken Seite ist der Zustand vor der zyklischen Alterung zu sehen, auf der rechten nach 172 Zyklen. Der Bereich wird in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.....	125
Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bereiches der Elektrodenschicht einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode bei 100 % SoC. Auf der linken Seite ist der Zustand vor der zyklischen Alterung zu sehen, auf der rechten nach 230 Zyklen. Der Bereich wird in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.....	126

Abbildung 89: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bereiches der Elektrodenschicht einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektrode bei 0 % SoC. Auf der linken Seite ist der Zustand vor der zyklischen Alterung zu sehen, auf der rechten nach 200 Zyklen. Der Bereich wird in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.	127
Abbildung 90: Vergleich der Röntgenphotoelektronenspektren einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode, die in einer Halbzelle zyklisch gealtert wurde (schwarze Linie) und einer ‚frischen‘ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode (grüne Linie). Dargestellt sind der F1s-, der O1s-, der P2p-, der Ni3p-, der Li1s- und der Mn3p-Bereich des Spektrums. Die Ni3p-, Li1s- und Mn3p-Bereiche sind hierbei in einem Diagramm dargestellt. Die dünnen blauen und roten Linien zeigen die Anpassungen mittels Voigt-Funktion. .	130
Abbildung 91: Vergleich der Röntgenphotoelektronenspektren einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode, die in einer Halbzelle zyklisch gealtert wurde (schwarze Linie) und einer ‚frischen‘ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (grüne Linie). Dargestellt sind der F1s, der O1s, der P2p, der Ti3s, und der Li1s Bereich des Spektrums. Der Ti3s und Li1s Bereich sind hierbei in einem Diagramm dargestellt. Die dünnen blauen und roten Linien zeigen die Anpassungen mittels Voigt-Funktion.	134
Abbildung 92: Vergleich der Röntgenphotoelektronenspektren einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (orangefarbene Linie) und einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode (schwarze Linie), die in einer Vollzelle zusammen zyklisch gealtert wurden. Dargestellt sind der F1s, der O1s, der P2p, der Ni3p, der Ti3s, der Li1s, und der Mn3p Bereich des Spektrums. Der Ni3p, der Ti3s, der Li1s, und der Mn3p Bereich sind hierbei in einem Diagramm dargestellt. Die dünnen blauen und roten Linien zeigen die Anpassungen mittels <i>Voigt-Funktion</i>	137
Abbildung 93: Vergleich der Ramanspektren einer unbehandelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode und einer Elektrode, die für 48 h in einer Elektrolytlösung gelagert wurde. Das Spektrum der unbehandelten Probe ist in schwarz, das der Probe, die in der Elektrolytlösung gelagert wurde in grau dargestellt.	142
Abbildung 94: Vergleich der Ramanspektren verschieden lange zyklisierter $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden nach ihrem Ladezustand. Es werden die Ladezustände 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC jeder Probe verglichen. Die Messungen wurden dabei a) nach 10 Zyklen, b) 30 Zyklen, c) 60 Zyklen und d) 120 Zyklen durchgeführt.	144
Abbildung 95: Vergleich der Ramanspektren unterschiedlich lange zyklisierter Proben. Es werden Proben mit 10 Zyklen, 30 Zyklen, 60 Zyklen und 120 Zyklen miteinander verglichen. Die Grafik oben links zeigt hierbei die Proben mit einem Ladezustand von 0 %, die Grafik oben rechts zeigt Proben mit einem Ladezustand von 50 %. Unten in der Mitte sind die Spektren der Proben mit einem Ladezustand von 100 % verglichen.....	146
Abbildung 96: Schematische Darstellung der Arbeitsweise des Ionenpolierers.	xx
Abbildung 97: Verlauf der Impedanzkurven mit steigender Zyklenzahl aus Kapitel VI.1.3 Bewertung der Referenzelektrode bei Impedanzmessungen.	xxi
Abbildung 98: Ersatzschaltbild für die Kurvenanpassung der Impedanzmessungen zur Bewertung der Referenzelektrode bei Impedanzmessungen.	xxii

Abbildung 99: Verlauf der Impedanzkurven des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ mit steigender Zyklenzahl und nur einer Impedanzmessung bei 0 % SoC aus Kapitel VI.2.1 Charakterisierung von Halbzellen.	xxiii
Abbildung 100: Ersatzschaltbild für die Kurvenanpassung der Impedanzmessungen von Halbzellen in Kapitel VI.2.	xxiv
Abbildung 101: Verlauf der Impedanzkurven des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ aus Kapitel VI.2.1 mit steigender Zyklenzahl. Es wurden Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC durchgeführt.	xxiv
Abbildung 102: Verlauf der Impedanzkurven des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit steigender Zyklenzahl bei 0 % SoC aus Kapitel VI.2.2 Charakterisierung von Halbzellen.	xxvii
Abbildung 103: Zyklovoltammogramm einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle. Die gestrichelten Linien geben die charakteristische Verbiegung der Grundlinien an.	xxviii
Abbildung 104: Lineares Voltammogramm des Systems LiPF_6/PC ; entlehnt aus [135].	xxviii

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Bewertung der verschiedenen Separatormaterialien.	82
Tabelle 2:	Zusammenfassung der XPS-Untersuchung der ‘frischen’ und ‘gealterten’ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle. Die möglichen Verbindungen sind gegen ihre jeweiligen Peaklagen in eV aufgetragen.	132
Tabelle 3:	Zusammenfassung der XPS-Untersuchung der ‘frischen’ und ‘gealterten’ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle. Die möglichen Verbindungen sind gegen ihre jeweiligen Peaklagen in eV aufgetragen.....	136
Tabelle 4:	Zusammenfassung der XPS-Untersuchung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle. Die möglichen Verbindungen sind gegen ihre jeweiligen Peaklagen in eV aufgetragen.....	139
Tabelle 5:	Zuordnung der Ramanbanden in cm^{-1} einer unbehandelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode und einer Elektrode, die für 48 h in Elektrolytlösung gelagert wurde.	143
Tabelle 6:	Zuordnung der Ramanbanden in cm^{-1} der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden in Abhängigkeit ihres Ladezustandes.....	145
Tabelle 7:	Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen aus Kapitel VI.1.3	xxii
Tabelle 8:	Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen aus Kapitel VI.2.1 der Zelle mit nur einer Impedanzmessung bei 0 % SoC.....	xxiii
Tabelle 9:	Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 0 % SoC der Zelle aus Kapitel VI.2.1 mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC.	xxv
Tabelle 10:	Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 50 % SoC der Zelle aus Kapitel VI.2.1 mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC.	xxv
Tabelle 11:	Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 100 % SoC der Zelle aus Kapitel VI.2.1 mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC.	xxvi
Tabelle 12:	Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 0 % SoC der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode aus Kapitel VI.2.2.	xxvi

Abkürzungsverzeichnis

Akronyme:

BEV	Batterieelektrisches Fahrzeug (engl.: battery electric vehicle)
BSE	Rückstreuungselektronen (engl.: back scattered electrons)
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
EMC	Ethylmethylcarbonat
GA	Glutarsäureanhydrid
HEV	Hybridelektrisches Fahrzeug (engl.: hybrid electric vehicle)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecule orbital)
IPCC	Weltklimarat der <i>Vereinten Nationen</i> (engl.: Intergovernmental Panel on Climate Change)
LNMO	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecule orbital)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PKW	Personenkraftwagen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: small angle neutron scattering)
SE	Sekundärelektronen
SEI	Festelektrolytgrenzschicht (engl.: solid electrolyte interface)
SoC	Ladezustand (engl.: state of charge)
SoH	Batterizustand (engl.: state of health)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
ToF-SIMS	Zeitaufgelöste (engl.: time of flight) Sekundärionenmassenspektroskopie
USABC	U.S. Advanced Battery Consortium
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Formelzeichen:

$\tilde{\mu}_{\text{Li}}$	elektrochemisches Potential von Li
μ_{Li}^0	Standardpotential von Li
$\Delta U_{\text{Elektroden}}$	Potentialdifferenz der Elektroden
$\Delta\Phi$	Phasenverschiebungswinkel
μ_{Li}	chemisches Potential von Li
a_{Li}	Aktivität von Li

C_{ct}	Kapazität des Ladungsübertritts (engl.: charge transfer)
CPE	Constant phase element
F	Faraday Konstante (96485,34 C/mol)
$h\nu_A$	Energie des eingestrahnten Lichts
$h\nu_{Antistokes}$	Energie des durch Antistokesstreuung reflektierten Lichts
$h\nu_{Reileigh}$	Energie des durch Reileighstreuung reflektierten Lichts
$h\nu_{Stokes}$	Energie des durch Stokesstreuung reflektierten Lichts
i	Imaginäre Einheit
I	Stromstärke
I(t)	Wechselstromstärke
I_0	Amplitude Wechselstrom
$I_{Entlade}$	Entladestrom
I_{Lade}	Ladestrom
I_{Mess}	Messstrom
m	Masse
M	Molar
n_i	Ladungsträgeranzahl
P_{Zelle}	Leistung der Zelle
Q	Kapazität
Q(t)	aktuelle Kapazität
Q(t_0)	Anfangskapazität
$Q_{Entlade}$	Entladekapazität
$Q_{entnommen}$	Entnommene Ladung
$Q_{geladen}$	Eingebrachte Ladung
Q_{Lade}	Ladekapazität
Q_{Zelle}	Kapazität der Zelle
R	Universelle Gaskonstante ($8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$)
R(t)	aktueller Widerstand
R(t_0)	Anfangswiderstand
R_{ct}	Widerstand des Ladungsübertritts (engl.: charge transfer)
R_{el}	Widerstand des Elektrolyten
R_{sl}	Widerstand der Deckschicht (engl.: surface layer)
R_{Zelle}	Zellwiderstand insgesamt
T	Temperatur
t	Zeit
U(t)	Wechselspannung
U_0	Amplitude der Wechselspannung
$U_{Entladeschluss}$	Entladeschlussspannung
$U_{Ladeschluss}$	Ladeschlussspannung
U_{Zelle}	Zellspannung
$v_{Vorschub}$	Vorschubgeschwindigkeit
W	Warburgimpedanz
Z(ω)	Wechselstromwiderstand
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz

Z_i	Ladungszahl
v	Schwingungszustand
ρ_{Energie}	Energiedichte
φ	elektrisches Potential
Φ_A	Anodenpotential
Φ_I	Phasenwinkel Wechselstrom
Φ_K	Kathodenpotential
Φ_U	Phasenwinkel Wechselspannung
ω	Kreisfrequenz

I. Motivation

Einer neuen Studie in der Fachzeitschrift *Nature climate change* zufolge könnten bei gleichbleibender Klimaerwärmung einige Gebiete der Erde bis zum Ende dieses Jahrhunderts für den Menschen unbewohnbar werden [1]. Die Eindämmung der Erderwärmung ist somit eine wichtige Aufgabe, die global umgesetzt werden muss. Daher wurde im Jahr 2015 von den *Vereinten Nationen* im Rahmen der *21. UN-Klimakonferenz* beschlossen, die globale Klimaerwärmung durch Reduktion der Treibhausgas-Emissionen zu bremsen [2]. Ziel ist es eine gefährliche, vom Menschen verursachte Störung des Klimasystems zu verhindern. Der Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur soll hierzu auf unter 1,5 °C gegenüber der vorindustriellen Zeit begrenzt werden. Einer Berechnung des Weltklimarates IPCC zufolge müssen die Industrieländer hierfür ihre Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2050 um 80 – 95 % gegenüber dem Jahre 1990 reduzieren [3].

Der durch PKW verursachte CO₂-Ausstoß ist eine der Hauptursachen für die hohen Treibhausgasemissionen der Bundesrepublik Deutschland. Bundeskanzlerin Angela Merkel hat daher in einer Rede zur *Nationalen Konferenz* den Einstieg in die Elektromobilität als einen zentralen Punkt zur Umsetzung der IPCC-Ziele genannt [4]. Die Bundesregierung plant bis zum Jahr 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf die Straße zu bringen [5]. Ein Elektrofahrzeug wird durch eine Batterie oder eine Brennstoffzelle angetrieben. Es produziert beim Fahren keinen Schadstoffausstoß und somit keine Treibhausgase. Allerdings ist es bisher noch nicht möglich, genug Energie sicher in einer Batterie zu speichern, um die Reichweite von PKW zu erreichen, die durch einen Verbrennungsmotor angetrieben werden. Auch die Ladezeiten der batteriebetriebenen Elektroautos sind mit mindestens 30 Minuten noch zu lange. Die Lösung der Energiespeicherproblematik in batterieelektrisch angetriebenen Fahrzeugen ist somit ein grundlegender Faktor für die Umsetzung der Elektromobilität. Fahrzeuge, die durch Brennstoffzellen angetrieben werden, besitzen hingegen eine höhere Reichweite und können schneller betankt werden. Bei diesen ist allerdings bisher die fehlende Infrastruktur eine Hürde.

Für den Einsatz in batterieelektrischen Fahrzeugen eignen sich Lithium-Ionen-Batterien sehr gut. Sie besitzen eine hohe Energiedichte und ihre Bauform ist flexibel [6]. In **Abbildung 1** sind verschiedene Energiespeicher- und Wandlertechnologien, die aktuell in Elektrofahrzeugen (BEVs, englisch: Battery Electric Vehicle) und hybridelektrischen Fahrzeugen (HEVs, engl.: Hybrid Electric Vehicle) eingesetzt werden, in einem Ragone-Diagramm verglichen. Lithium-Ionen-Batterien besitzen im Gegensatz zu den übrigen Batterietechnologien gleichzeitig eine hohe Energie- und Leistungsdichte. Die Leistungsdichte bestimmt, wie viel Strom maximal pro Zeit aus dem Energiespeicher gezogen werden kann. Im Falle von Kondensatoren oder Batterien bestimmt sie auch, mit welcher Stromstärke diese maximal geladen werden können. Die Energiedichte beschreibt den Energieinhalt des Energiespeichers. Trotz der hohen Energiedichte eignen sich Batterien mit Lithiummetall-Elektroden nicht als Speicher für BEVs, da sie bei der Verwendung als Sekundärbatterie erhebliche Sicherheitsprobleme aufweisen [7]. Die Energiedichte von Kondensatoren ist zu niedrig für einen Einsatz in Elektrofahrzeugen.

Um gegenüber Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor konkurrenzfähig zu sein, hat das *U.S. Advanced Battery Consortium* (USABC) Zielwerte für Energiespeicher in Elektrofahrzeugen herausgegeben. Der geforderte Bereich der Betriebstemperatur von -40 °C bis 50 °C, die geforderte Energiedichte von

150 Wh/kg und der Verkaufspreis von 150 \$/kWh werden hierbei von aktuellen Batteriepacks noch nicht erfüllt. Diese müssen für den erfolgreichen Einsatz in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen noch erheblich verbessert werden [8]. Neben diesen Punkten stellt allerdings auch die Sicherheit und die Alterung der Batterien eine Herausforderung dar. Die Alterung bewirkt eine schleichende Leistungsabnahme und somit eine Reduzierung der Reichweite bis zu einem Grad, ab dem die Batterie im Fahrzeug nicht mehr betrieben werden kann [9].

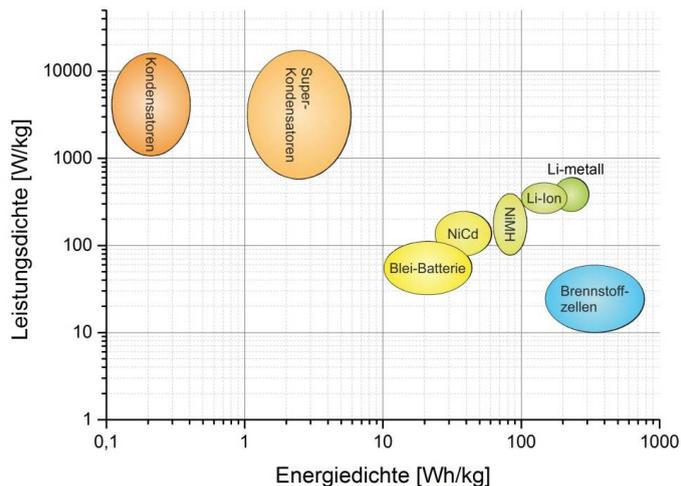


Abbildung 1: Ragone-Diagramm verschiedener Energiespeicher- und Energiewandlungs-technologien in der Elektromobilität; entlehnt aus [6, 10, 11].

Wie zuvor erwähnt, ist die Reichweite eines Elektrofahrzeugs ein wichtiger Faktor in der Elektromobilität. Diese hängt von der Energiedichte des eingesetzten Energiespeichers ab. Wird die Spannung einer Batterie erhöht, steigt auch deren Energiedichte an. Die Erhöhung der Zellspannung stellt somit einen eleganten Weg dar, die Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterie zu steigern. Die Potentialdifferenz der eingesetzten Elektrodenmaterialien bestimmt die Spannung der Zelle. Um eine möglichst hohe Zellspannung zu erhalten, ist es also wichtig ein Anodenmaterial mit möglichst geringem Anodenpotential einer Kathode mit möglichst hohem Kathodenpotential gegenüber zu stellen. Mögliche Elektrodenpaarungen sind in **Abbildung 2** nach Elektrodenpotentialen und Kapazitäten aufgetragen. Abgesehen von metallischem Lithium besitzen anodenseitig Graphitelektroden das geringste Potential. Diese kommen in aktuellen Batteriesystemen zum Einsatz. Kathodenseitig sind $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ -Spinelle sehr interessante Kandidaten mit hohem elektrochemischem Potential.

Spinelförmiges $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) zählt zu den sogenannten Hochvoltkathodenmaterialien und bietet aufgrund seines hohen Spannungsplateaus von 4,7 V vs. Li/Li^+ eine gute Energiedichte. Zudem weist es eine gute Ratenstabilität auf [12]. Die Ratenstabilität ist ein Maß für die Höhe der möglichen Lade- und Entladeraten. Diese Eigenschaften machen LNMO zu einem idealen Kandidaten für den Einsatz in Elektrofahrzeugen. Zusätzlich zeigt das Kathodenmaterial bei vollständiger Delithierung

keine Zersetzung und bleibt somit bei Überladung einer Zelle stabil, wodurch deren Sicherheit erhöht wird [13]. Die Steigerung der Sicherheit der eingesetzten Batterien ist ein wichtiger Aspekt in Bezug auf den Einsatz in der Elektromobilität.

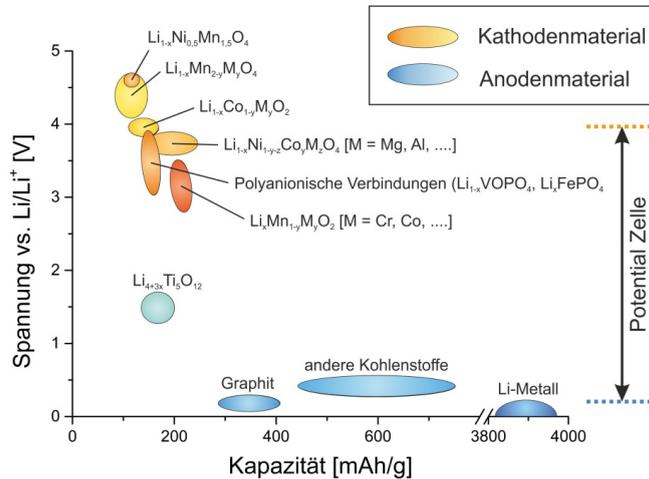


Abbildung 2: Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien der Lithium-Ionen-Batterie hinsichtlich ihrer Kapazität und ihres elektrochemischen Potentials; entlehnt aus [6].

Die gute Ratenstabilität des Spinells beruht auf der dreidimensional stattfindenden Lithiumdiffusion. Zusammen mit dem hohen Elektrodenpotential macht diese Eigenschaft das Material interessant für die Anwendung in Hochleistungsbatterien. Hier ist eine Kombination mit dem Anodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) möglich. Dieses zeichnet sich durch seine Zyklenstabilität und seine gute Ratenstabilität aus [7, 14]. Ein Nachteil ist allerdings sein, für ein Anodenmaterial, sehr hohes Spannungsplateau von 1,5 V vs. Li/Li^+ . Aus diesem Grund ist lediglich die Kombination mit einem Hochvoltkathodenmaterial sinnvoll. Eine Kombination mit LNMO führt zu einer Hochleistungsbatterie mit exzellentem Ratenverhalten [14]. Diese Art von Zellen könnte innerhalb von wenigen Minuten auf 80 % ihrer Kapazität aufgeladen und ebenso schnell wieder entladen werden. Gleichzeitig ist LTO anodenseitig sicherer als Graphit [15].

Der Einsatz von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ in kommerziellen Batterien ist bislang allerdings noch nicht denkbar. Die hohen Potentiale an der Kathode bewirken bei dem Einsatz des Hochvoltspinells in herkömmlichen Zellen die Zersetzung des Elektrolyten [12]. Dies führt zu der Bildung einer lithiumhaltigen Deckschicht auf der Elektrode und der starken Degradation der Zelle. Die Mechanismen, die zu der Zersetzung des Elektrolyten und zu der Bildung der Deckschicht führen, sind bis heute noch nicht vollständig erforscht. Eine Untersuchung der Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche und eine Erklärung der Deckschichtbildung ist für den kommerziellen Einsatz von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ somit essentiell.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung des bestimmenden Alterungsmechanismus in Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien an dem Beispiel von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden. Es wird eine

Analysemethode entwickelt um die Deckschichtbildung auf Elektrodenmaterialien optisch und spektroskopisch einfach untersuchen zu können. Anschließend werden die Deckschichten charakterisiert.

II. Stand der Forschung und Technik

Die Alterung von Lithium-Ionen-Batterien und die damit verbundene Kapazitätsabnahme wurden in der Literatur schon weitreichend diskutiert. Die anodenseitigen Mechanismen, die zu der Degradation einer Lithium-Ionen-Batterie führen, sind hierbei schon gut bekannt. *Eddahech et al.* [16] beschreiben das Wachstum einer Deckschicht (SEI, engl.: Solid Electrolyte Interface) auf der Anode als bestimmenden Faktor der Batteriealterung. *Kassem et al.* [17] und *Safari et al.* [18] beschreiben die Bildung einer SEI und den damit verbundenen Lithiumverlust als Hauptursache für den Kapazitätsverlust kommerzieller Batterien. *Kim et al.* [19] beschreibt die Bildung einer SEI auf Graphitelektroden und diskutiert die Möglichkeit, dass die Kapazitätsabnahme in diesen Zellen an der Immobilisierung des aktiven Lithiums liegt. Die anodenseitige Deckschichtbildung ist vor allem auf Graphitanoden schon intensiv untersucht und beschrieben [9].

Kathodenseitig wurde eine mögliche Deckschichtbildung erst mit der Entwicklung immer leistungsfähigerer Elektrodenmaterialien mit höheren Elektrodenpotentialen als eine Ursache für die Zellalterung identifiziert. Die Bildung von organischen und anorganischen Zersetzungsprodukten beim Kontakt von Batteriekathoden mit nichtwässrigen Elektrolytlösungen wurde von *Ostrovskii et al.* [20] untersucht. Schon im Jahre 2006 entdeckten *Aurbach et al.* [21], dass die Oberfläche von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ mit dem Batterieelektrolyten reagiert. Diese Elektrolytdegradation wird von *Demeaux et al.* [22] als der Hauptdegradationsmechanismus in LNMO-Halbzellen und als Grund für die hohe Selbstentladung beschrieben. Untersuchungen von *Dedryvere et al.* [23] zeigen, dass die Reaktion des Elektrolyten an der Elektrode aufgrund der dort herrschenden hohen Potentiale verstärkt wird. Die Verweilzeit der Zelle bei hohen Elektrodenpotentialen ist hierbei ausschlaggebend für das Maß der Deckschichtbildung. Diese wird nicht nur auf den $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden, sondern ebenso auf den $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden der Vollzellen beschrieben. In der Literatur wird LTO als Elektrodenmaterial diskutiert, auf dem sich keine Deckschichten bilden. Als Begründung wird ein Bildungsmechanismus genannt, bei dem sich Zersetzungsprodukte auf der Kathodenseite bilden, anschließend auf die Anodenseite diffundieren und sich auf deren Oberfläche ablagern. Diese Theorie wird von *Li et al.* [24] unterstützt.

Insgesamt sind die Bildungsmechanismen und die Zusammensetzung der Deckschichten auf den Kathodenoberflächen noch nicht hinreichend beschrieben. Gerade bei der Verwendung von Hochvoltkathoden ist ein Verständnis dieser Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche wegen ihres großen Beitrags zur Kapazitätsabnahme, zum Impedanzanstieg und somit zur Zellalterung jedoch unbedingt notwendig. Parallel werden Wege gesucht, die Zersetzung des Elektrolyten an der Kathode zu reduzieren. *Kim et al.* [25] beschreiben zu diesem Zweck die Beschichtung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode mit einer amorphen Schicht aus dem Festelektrolyten Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON). Auch die Beschichtung mit AlPO_4 [26], LiAlO_2 [27], $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [28] und ZnO [29] wurden untersucht. Die Oxidation des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche konnte jedoch durch keine dieser Maßnahmen so weit reduziert werden, dass ein Einsatz in kommerziellen Zellen möglich wird.

Eine weitere Möglichkeit, die Elektrolytdegradation zu vermeiden, bietet die Stabilisierung der sich bildenden Deckschicht. Diese schirmt das Elektrodenmaterial vom Elektrolyten ab und verhindert seine fortschreitende Zersetzung. Hierzu beschreiben *Ha et al.* [30] die Zugabe des Additiv $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB) in den Elektrolyten. Auch die Zugabe von modifiziertem Ethylencarbonat (EC) [31] oder

Glutarsäureanhydrid (GA) [32] wurde untersucht. *Tarnopolskiy et al.* [33] beschreiben sogar eine Testreihe mit über 40 verschiedenen Elektrolytzusätzen, um die Deckschichtbildung zu stabilisieren.

Zudem wurde die Verwendung eines Elektrolyten, der besser auf die hohen Elektrodenpotentiale angepasst ist, untersucht. *Hu et al.* [34] benutzten einen Elektrolyten mit Ethylencarbonat und Ethyl-Methyl-Carbonat (EMC) als Lösungsmittel. Dieser bleibt kurzzeitig bei Spannungen von bis zu 4,8 V stabil. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Batterieelektrolyt wird von *Mun et al.* [35] diskutiert. Keine dieser Modifikationen konnte die Zellalterung bisher in dem erhofften Maße unterdrücken. Laut *Li et al.* [36] ist der in dieser Arbeit beschriebene und auch verwendete Standardelektrolyt, nach momentanem Kenntnisstand, die beste Wahl für die Verwendung von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden.

Die vielseitig unternommenen Versuche, die Zersetzung des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche zu verhindern, zeigen, wie wichtig dieses Thema für die Anwendbarkeit der Hochvoltkathoden in Batterien ist. Um die Alterungsgeschwindigkeit dieser Zellen dauerhaft zu reduzieren, ist es essentiell, die Vorgänge an der Grenzfläche der Elektrode zu dem Elektrolyten und damit die Prozesse, die zur Bildung einer Deckschicht führen, zu verstehen. *Zeng et al.* [37] verwendeten Goldanoden um das SEI-Wachstum mittels TEM-Analysen zu beschreiben. Des Weiteren wurden In-Situ-Untersuchungen des SEI-Wachstums auf speziellen Graphitanoden von *Bridges et al.* [38] mittels SANS (Kleinwinkel-Neutronenstreuung) und von *Owejan et al.* [39] mittels Neutronenreflektometrie durchgeführt. Trotzdem ist die genaue Struktur der SEI nach wie vor nicht vollständig geklärt. Oft muss für diese Untersuchungen auch auf ein spezielles Probenesign zurückgegriffen werden. *Gellert et al.* [40] beschreiben die Durchführung von Analysen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden mittels ToF-SIMS (zeitaufgelöste Sekundärionenmassenspektrometrie) und REM (Rasterelektronenmikroskopie) an aufwendig präparierten LNMO-Dünnschichtelektroden. Bei Untersuchungen der Deckschichtzusammensetzung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigt diese starke Ähnlichkeiten zu der Anoden-SEI auf Graphit [23, 32].

Trotz weitreichender Untersuchungen der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche und der dort stattfindenden Deckschichtbildung sind die vorherrschenden Mechanismen, speziell auf der Oberfläche von Hochvoltkathoden, noch nicht vollständig verstanden. *Wohlfahrt-Mehrens et al.* [41] beschreiben beispielsweise die kathodenseitige Manganauflösung und anodenseitige Wiederabscheidung als Grund für den starken Kapazitätsverlust der Mangan-Spinelle. *Aurbach et al.* [42] beschreiben hingegen die gesteigerte Deckschichtbildung in solchen Zellen als Grund für den Kapazitätsverlust.

III. Arbeitsansatz

Die nachfolgende Arbeit trägt dazu bei, den Mechanismus der Deckschichtbildung auf Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien besser zu verstehen. Die Bildung einer Deckschicht auf Anoden kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien ist schon lange bekannt, jedoch immer noch Gegenstand aktueller Untersuchungen. Sie gilt als der gravierendste Degradationsmechanismus dieser Batterien. Bisher war es nicht möglich den Mechanismus, der zur Bildung dieser sogenannten SEI führt eindeutig zu beschreiben. Auf der Oberfläche von Hochvoltkathoden bildet sich zudem eine ähnliche Deckschicht aus. Das Ziel dieser Arbeit ist es die Bildung solcher Deckschichten auf den Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien am Modell der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltkathoden genauer zu untersuchen.

- In einem ersten Schritt werden Halbzellen der verwendeten Elektrodenmaterialien untersucht, um diese elektrochemisch zu charakterisieren.
- Anschließend wird untersucht, ob die starke Alterung der Hochvoltelektroden auf die Immobilisierung des frei verfügbaren Lithiums in der Zelle zurückzuführen ist. Hierzu werden Vollzellen betrachtet, deren Lithiumgehalt anodenseitig oder kathodenseitig limitiert ist. Für die Untersuchungen wird zudem die Methode der differentiellen Kapazität eingesetzt. Diese erlaubt es die Phasenumwandlungen in den Elektrodenmaterialien abhängig von deren Lithierungsgrad detailliert darzustellen.
- In einem zweiten Schritt wird die Bildung der Deckschicht ex-situ untersucht. Hierfür wurde ein neuartiges Probandesign entwickelt, wodurch es möglich ist die Deckschichten auf den jeweiligen Elektrodenmaterialien mittels Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Raman-Spektroskopie detailliert zu untersuchen.

IV. Theoretische Grundlagen

A. Lithium-Ionen-Batterien

1. Aufbau und Funktionsweise

Allgemein lassen sich Batterien in Primär- und Sekundärzellen aufteilen. In Primärzellen finden während des Entladevorgangs laut Definition lediglich irreversible Redoxprozesse statt. Somit können diese nur einmal entladen werden. In Sekundärzellen finden hingegen reversible Prozesse statt. Sie können nach dem Entladevorgang wieder aufgeladen werden.

Der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen-Sekundärzelle ist in **Abbildung 3** gezeigt.

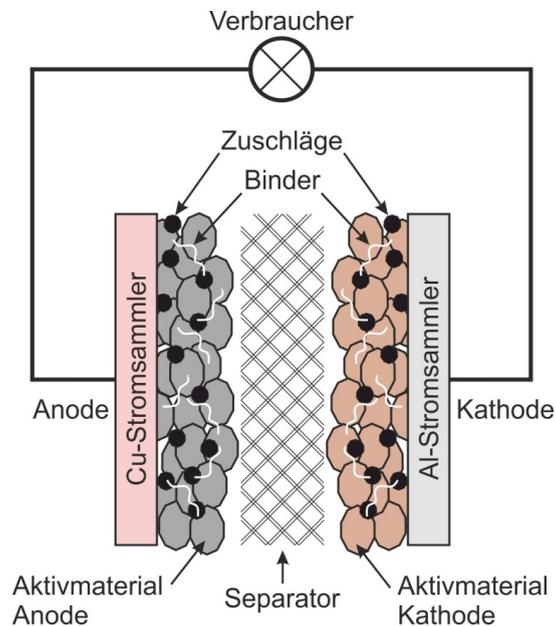


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Zelle einer Lithium-Ionen-Batterie; entlehnt aus [43].

Die Anode (links) ist durch einen Separator von der Kathode (rechts) getrennt. Der Separator isoliert die beiden Elektroden elektronisch voneinander, um einen inneren Kurzschluss der Zelle zu vermeiden. Damit die Batterie geladen bzw. entladen werden kann, müssen Lithium-Ionen von einer Elektrode zur Anderen diffundieren können. Hierzu ist der Separator mit einem Li-Ionenleitenden Elektrolyt getränkt. Werden die beiden Pole der geladenen Batterie an einen Verbraucher wie zum Beispiel einen Elektromotor angeschlossen, beginnen die Lithium-Ionen durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode zu diffundieren. Gleichzeitig fließen Elektronen über den geschlossenen Stromkreis von der Anode zur Kathode. Die Batterie wird entladen. Wird der Verbraucher durch eine

Stromquelle ersetzt und der Stromfluss umgekehrt, wird die Batterie geladen. Die Lithium-Ionen diffundieren dann von der Kathode zur Anode [8].

Die Elektroden eines Lithium-Ionen-Akkumulators bestehen, wie in **Abbildung 3** gezeigt, aus einem metallischen Stromsammelr, Aktivmaterial, Zuschlägen und Binder:

Der Stromsammelr ist ein elektronischer Leiter. Er verbindet das Aktivmaterial der Elektrode elektronisch mit den Kontakten der Batterie. Das für den Stromsammelr verwendete Material ist je nach Elektrode verschieden. Dies hängt mit dem Potentialbereich der jeweiligen Elektrode zusammen. Auf der Anodenseite liegt das Potential, je nach eingesetztem Anodenmaterial, im Bereich von 0,1 V – 1,5 V vs. Li/Li⁺. Hier wird in der Regel Kupfer als Ableitermaterial eingesetzt. Cu besitzt eine gute elektronische Leitfähigkeit und ist bei den niedrigen Anodenpotentialen im eingesetzten Elektrolyt stabil. Des Weiteren bildet es mit Lithium keine Legierung. Das Elektrodenpotential an der Kathode liegt je nach eingesetztem Material im Bereich von 3,5 V – 4,7 V. Da sich Kupfer in den nichtwässrigen Batterieelektrolyten allerdings ab einem Potential von 3,4 V vs. Li/Li⁺ auflöst, ist es als Stromsammelr auf der Kathodenseite ungeeignet. Hier wird Aluminium eingesetzt. Dieses bleibt bis zu einer Spannung von 5 V vs. Li/Li⁺, aufgrund einer Passivschichtbildung mit den fluor-haltigen Leitsalzen, stabil. Fällt das Potential jedoch unter einen Wert von 1 V vs. Li/Li⁺ bildet Aluminium eine Legierung mit Lithium [44, 45].

Die elektronische Leitfähigkeit des Aktivmaterials ist meist sehr gering (beispielsweise 10⁻¹³ S/cm bei LTO [46]). Elektronisch leitfähige Zuschläge in den Elektroden vernetzen die Aktivmaterialpartikel mit den Stromsammlern, um die elektronische Gesamtleitfähigkeit der Elektroden zu erhöhen. Die Zuschläge bestehen meistens aus verschiedenen Rußsorten. Sie steigern zudem die offene Porosität der Elektroden. Der Elektrolyt kann somit besser in die Elektrode eindringen und eine größere Oberfläche benetzen. Da hierdurch eine größere Oberfläche für die Redoxreaktionen in der Zelle zur Verfügung steht, steigt deren Leistungsfähigkeit. Ein weiterer Bestandteil der Elektroden ist der Binder. Er besteht in der Regel aus einem Polymer und vernetzt die Rußpartikel, das Aktivmaterial und den Stromsammelr. Seine Aufgabe ist es, eine mechanische Haftung zwischen den verschiedenen Elektrodenbestandteilen herzustellen. Da sowohl die Zuschläge als auch der Binder keinen direkten Einfluss auf die elektrochemischen Prozesse in der Zelle haben, werden sie als Passivmaterialien bezeichnet.

Eingebettet in diese Ruß-Binder-Matrix ist das Aktivmaterial. Je nach Stromrichtung werden Lithium-Ionen in das Kristallgitter des Aktivmaterials eingelagert oder daraus entfernt. Bei Schichtstrukturen wird dieser Effekt als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet und ist in **Abbildung 4** am Beispiel einer Li_xCoO₂-Kathode und einer Graphitanode dargestellt. Wird diese Zelle aufgeladen, werden Li-Ionen aus dem Kristallgitter der Kathode entfernt. Das Übergangsmetall wird hierdurch oxidiert (Co^{III} → Co^{IV}). Im Elektrolyt bildet sich um die ausgebauten Ionen eine Solvathülle. Durch das anliegende Potential diffundieren die solvatisierten Li-Ionen in Richtung Anode und interkalieren dort in das Kristallgitter des Graphits. Die Graphenschichten werden reduziert und die Elektronen füllen das Leitungsband auf. Wird die Zelle geladen, so läuft dieser Prozess in umgekehrter Richtung ab. Das Lithium liegt während des gesamten Prozesses in ionischer Form vor, wodurch dieser Batterietyp den Namen Lithium-Ionen-Batterie bekommen hat. Die Spannung einer solchen Zelle wird von dem Potentialunterschied der Elektroden bestimmt. Durch die Einlagerung bzw. den Ausbau der Li-Ionen durchläuft das jeweilige Elektrodenmaterial eine Phasenumwandlung und sein jeweiliges Elektrodenpotential ändert sich. Die Kapazität einer Elektrode wird durch die Menge an

Lithium-Ionen bestimmt, die in das Elektrodenmaterial interkaliert werden können, ohne es zu zerstören [6].

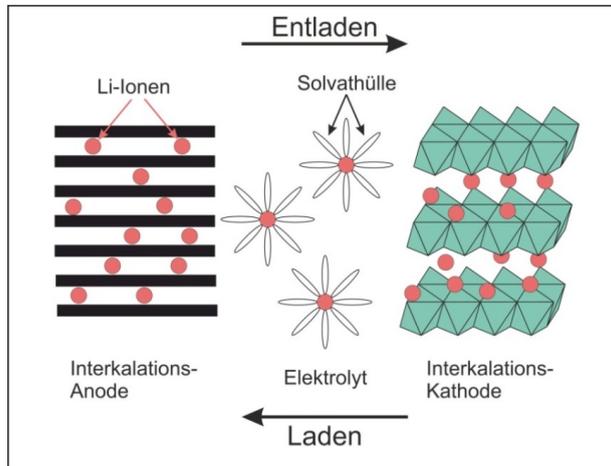


Abbildung 4: Chemische Vorgänge in der Zelle einer Lithium-Ionen-Batterie, am Beispiel einer Graphitanode und einer Li_xCoO₂ Kathode; entlehnt aus [43].

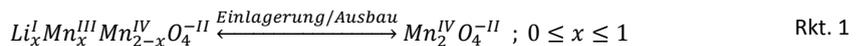
Sowohl das dargestellte Li_xCoO₂ als auch das Graphit besitzen eine Schichtstruktur und gehören zu der Klasse der Interkalationselektroden. Die Li-Ionen können sich hier zwischen den Schichten zweidimensional durch das Elektrodenmaterial bewegen [47]. Eine weitere Klasse von Elektrodenmaterialien sind Olivine. Zu ihnen zählt das LiFePO₄. In der Olivinstruktur lagern sich die Li-Ionen in Kanälen ein. Ihre Bewegung kann somit nur eindimensional durch das Material erfolgen [48]. Die dritte Struktur, die für Elektroden verwendet wird, ist die Spinellstruktur. Hier können sich die Li-Ionen dreidimensional durch das Material bewegen [49]. Das in dieser Arbeit behandelte LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ sowie das Li₄Ti₅O₁₂ sind Vertreter dieser Materialklasse. Auf der dreidimensionalen Struktur begründet sich auch das in **Kapitel I** erwähnte gute Ratenverhalten und die Stabilität bei Delithierung. Diese beiden Spinelle werden in den folgenden Kapiteln besprochen.

2. LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Das spinell-förmige LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ ist als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien sehr interessant. Es gehört zur Klasse der 5 V-Hochvoltmaterialien und zeigt bei seiner Zyklierung eine hohe Stabilität bis hin zu sehr hohen Lade- und Entladeraten [50]. Neben den guten elektrochemischen Eigenschaften ist der Spinell weniger ökologisch bedenklich als kobalt-haltige Verbindungen, verbessert die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien und kann kostengünstig hergestellt werden [49, 51]. Dies ist eine enorme Verbesserung gegenüber den kommerziell eingesetzten Kathodenmaterialien, die meist eine große Menge Kobalt enthalten und daher teuer, umweltschädlich und bedenklich hinsichtlich der Sicherheit sind.

2.1. Struktur und Funktionsweise

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ ist ein Ni-substituiertes Derivat der Stammverbindung LiMn₂O₄, die ebenfalls eine Spinellstruktur besitzt. Dieses wurde ursprünglich als kostengünstige und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen Kathodenmaterialien entwickelt. Der Ausbau der Li-Ionen aus der LiMn₂O₄-Struktur während des Ladevorganges und die Einlagerung während des Entladens laufen nach dem Schema in Rkt. 1 ab.



Hierbei ändert sich der Oxidationszustand des Mangan mit zunehmender Lithiierung von Mn^{IV} zu Mn^{III}. Erreicht dieser gemittelt einen Wert von +3,5, so beginnt sich die kubische Phase des $Li_x^I Mn_x^{III} Mn_{2-x}^{IV} O_4^{-II}$ teilweise in die stabilere, tetragonale Phase $Li_2^I Mn_2^{III} O_4^{-II}$ umzuwandeln. Nach der Ligandenfeldtheorie spalten sich die entarteten Besetzungszustände des Mn^{III} -3d⁵-Orbitales, wie in **Abbildung 5** gezeigt, auf [52].

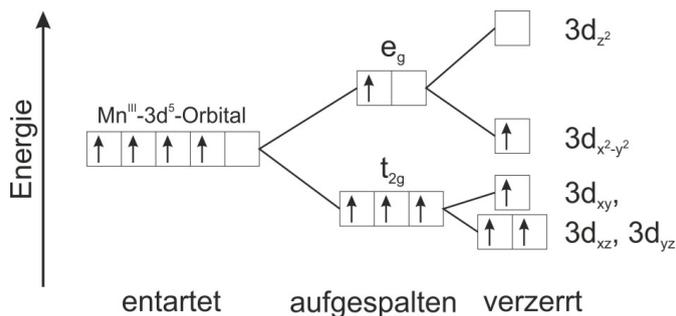


Abbildung 5: Schematische Aufspaltung der Besetzungszustände des Mn^{III}-3d⁵-Orbitals nach der Ligandenfeldtheorie; entlehnt aus [53].

Das $3d^5$ -Orbital spaltet sich in die energetisch unterschiedlichen Zustände e_g und t_{2g} auf. In der Modifikation $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ sitzt das Mangan in den Oktaedern eines kubisch flächenzentrierten Gitters aus Sauerstoffionen. Die weitere Aufspaltung des e_g - und t_{2g} -Niveaus, die auf der rechten Seite von **Abbildung 5** zu sehen ist, kommt durch eine Verzerrung des MnO_6 -Oktaeders zustande. Diese ist in **Abbildung 6** dargestellt.

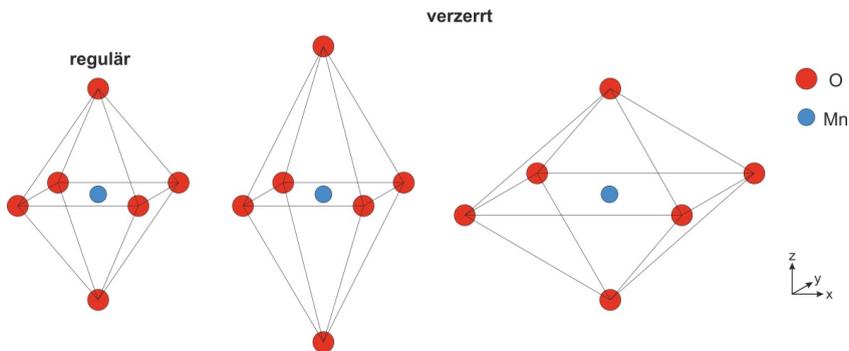
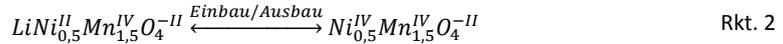


Abbildung 6: Links ist der reguläre MnO_6 -Oktaeder gezeigt, in der Mitte ist dieser in z-Richtung verzerrt und rechts ist er in x-y-Richtung verzerrt; entlehnt aus [54].

Links im Bild ist der reguläre Oktaeder zu sehen. In der Mitte ist er in z-Richtung verzerrt dargestellt und auf der rechten Seite ist er in x-y-Richtung verzerrt. Die roten Atome symbolisieren das Sauerstoffgitter, die blauen Atome das Mangan. Eine derartige Verzerrung des Sauerstoffoktaeders tritt auf, wenn das $3d^5$ -Orbital des Zentralatoms mit vier oder neun Elektronen besetzt ist. In diesem Fall besitzt die in **Abbildung 5** gezeigte e_g -Gruppe der aufgespaltenen Besetzungszustände des Kristalls eine ungerade Anzahl an Elektronen. Diese verursacht aufgrund ihrer elektrostatischen Wechselwirkung mit den sechs Liganden eine Verzerrung des Oktaeders. Die Energie eines der Orbitale der e_g -Gruppe wird hierdurch abgesenkt. In **Abbildung 5** wurde das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit einem Elektronenüberschuss besetzt und in Folge energetisch abgesenkt. Die Verzerrung des Oktaeders erfolgt dann in x-y-Richtung. Wird hingegen das $3d_{z^2}$ -Orbital mit einem Elektronenüberschuss besetzt und daraufhin energetisch abgesenkt, erfolgt die Verzerrung in z-Richtung. Die aufgespaltenen Besetzungszustände des t_{2g} -Niveaus unterscheiden sich energetisch kaum voneinander. Der Effekt der Gitterverzerrung auf die t_{2g} -Gruppe ist somit zu vernachlässigen. Eine derartige Stabilisierung eines verzerrten Kristallgitters wird Jahn-Teller-Effekt genannt. Ein zunehmender Anteil der tetragonalen $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Kristallite in dem kubischen Kristallgitter erzeugt mechanische Spannungen in den Partikeln des Kathodenmaterials. Zusätzlich neigt das Mn^{III} zur Disproportionierung in Mn^{II} und Mn^{IV} . Mn^{II} -Spezies lösen sich sehr gut in dem verwendeten Batterieelektrolyten. Diese Mechanismen führen zu der zunehmenden Zersetzung des Elektrodenmaterials [52, 55, 56].

Aufgrund dieser Zersetzungsmechanismen ist LiMn_2O_4 nicht als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien geeignet. Eine Möglichkeit den Jahn-Teller-Effekt und die resultierende Zersetzung zu vermeiden, besteht in der Stabilisierung des Oxidationszustandes Mn^{IV} des Mangans. Da Mn^{IV} ein Valenzelektron weniger besitzt als Mn^{III} , ist das $3d^5$ -Orbital mit drei Elektronen besetzt. Das e_g -Niveau

wird somit nicht besetzt, es tritt kein Jahn-Teller-Effekt auf und das Kristallgitter wird nicht verzerrt. Das Material wird somit nicht zersetzt. Die Substitution eines Teils der Mn-Atome durch Ni-Atome führt zu dieser Stabilisierung. In $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ variiert bei dem Einbau und dem Ausbau von Lithium nur das Nickel seine Oxidationsstufe. Dies geschieht nach dem in Rkt. 2 gezeigten Schema.



Somit bleibt dieses Elektrodenmaterial während des Lithium-Einbaus stabil. Des Weiteren steigert das Nickel das Elektrodenpotential, wodurch das $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ erst zu den Hochvoltkathodenmaterialien zählt [13, 49, 50, 57, 58].

Es existieren zwei Modifikationen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Eine ungeordnete Struktur mit der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, die der Spinellstruktur entspricht und eine geordnete Struktur mit der Raumgruppe $\text{P4}_3\text{32}$. Die ungeordnete Struktur entspricht hierbei der klassischen Spinellstruktur. Beide Modifikationen sind in **Abbildung 7** dargestellt.

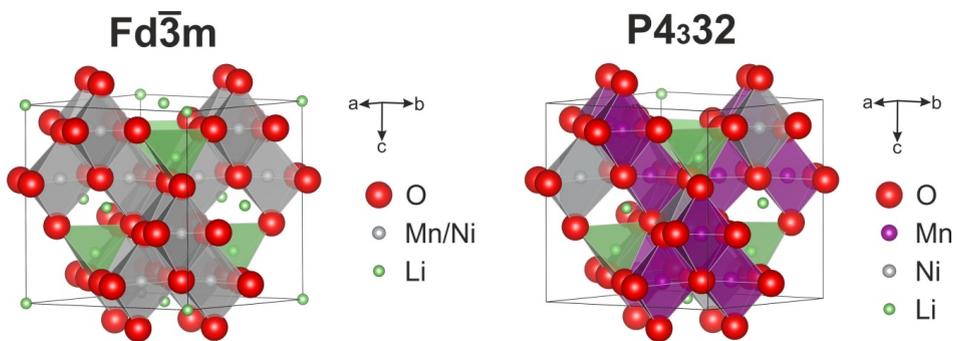
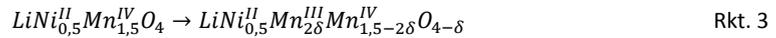


Abbildung 7: Ungeordnete (links) und geordnete (rechts) Struktur einer Einheitszelle des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$; entlehnt aus [51].

Nimmt das $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ die Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ein, sind die Lithium-Atome in den Tetraederlücken des Sauerstoffgitters koordiniert (Wyckoff-Position 8a). Die Atome des Nickel und Mangan teilen sich die Oktaederlücken des Gitters (Wyckoff-Position 16d). Der Oktaederplatz ist dabei statistisch besetzt (Ni:Mn 1:3). Nimmt die Verbindung hingegen die Raumgruppe $\text{P4}_3\text{32}$ an, so sitzen die Lithium-Atome zwar weiterhin in Tetraederlücken des Sauerstoffgitters, allerdings auf anderen Positionen (Wyckoff-Position 4c). Die Nickel- und Mangan-Atome sind nun nicht mehr zufällig auf die Oktaederlücken verteilt. Die Nickel-Atome belegen die Oktaederlücken mit der Wyckoff-Position 4a, die Manganatome die Position 12d. Diese Modifikation wird oft als ‚geordneter Spinell‘ bezeichnet [13, 49, 51, 59].

Welche der beiden Modifikationen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sich ausbildet wird durch die Herstellungsparameter bestimmt. Wird hier ein Sauerstoffdefizit δ in dem Elektrodenmaterial erzeugt, stabilisiert sich die ungeordnete Phase $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Werden die Parameter hingegen so gewählt, dass sich der Sauerstoff äquilibrieren kann, wird das Sauerstoffdefizit verringert und die geordnete

Phase $P4_332$ wird stabilisiert [59]. Dieses Sauerstoffdefizit in der ungeordneten (Spinell-) Phase bewirkt, dass ein Teil des Mangans nicht als Mn^{IV} sondern als Mn^{III} vorliegt. Der Zusammenhang wird durch Rkt. 3 beschrieben.



Das aufgrund des Sauerstoffdefizits vorliegende Mn^{III} nimmt an dem elektrochemischen Redoxprozess beim Laden bzw. Entladen der Zelle teil. In einer Strom-Spannungskurve (Zyklovoltammogramm) findet man die entsprechende Mn^{III}/Mn^{IV} -Redoxreaktion im Bereich von 4 V vs. Li/Li^+ . Durch die Entstehung von Mn^{III} wird die ungeordnete Phase gegenüber der Zersetzung durch Disproportionierung destabilisiert ($Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}, Mn^{IV}$). Die Sauerstofffehlstellen beschleunigen allerdings auch die Lithiumdiffusion durch das Kristallgitter. Elektroden mit der ungeordneten Phase besitzen somit eine höhere Leistungsfähigkeit und werden häufiger in der Literatur beschrieben [13, 49, 51, 59].

Die Lithium-Ionen sind, wie in **Abbildung 7** gezeigt, dreidimensional in der Einheitszelle des Spinells verteilt. Ihre Diffusion kann somit in alle Raumrichtungen durch das Kathodenmaterial erfolgen [49, 57]. Der ermittelte Li-Diffusionskoeffizient beträgt $10^{-11} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [60]. Diese Eigenschaft ermöglicht es $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ mit sehr hoher Geschwindigkeit zu entladen, aber auch aufzuladen. *Zhang et al.* zeigen beispielsweise das Entladen einer solchen Zelle in 1,5 Minuten, was einer Rate von 40 C entspricht [51].

In **Abbildung 8** sind die Spannungskennlinien der beiden Kristallmodifikationen in Abhängigkeit von ihrem Lithierungsgrad gegenübergestellt. Die Kennlinie der geordneten $P4_332$ -Phase ist schwarz gestrichelt, die der ungeordneten $Fd\bar{3}m$ -Phase rot. Die obere Kurve beschreibt jeweils die Delithierung des Elektrodenmaterials, die untere Kurve seine Lithiierung

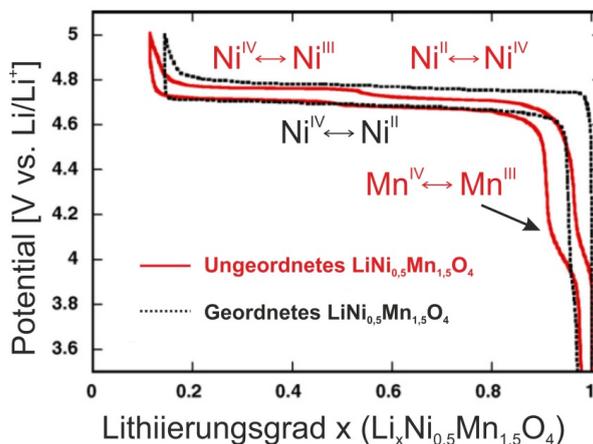


Abbildung 8: Spannungskennlinie des geordneten (schwarz) und ungeordneten (rot) $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$; entlehnt aus [13].

Beide Varianten zeichnen sich durch einen Spannungssprung im vollständig lithiierten und vollständig delithiierten Zustand aus. Zwischen diesen Spannungssprüngen liegt ein flaches Spannungsplateau bei 4,7 V vs. Li/Li⁺. Im Fall der ungeordneten Kristallmodifikation besitzt die Spannungskennlinie einen weiteren, kleinen Sprung bei einem Lithierungsgrad von 0,5. Zu Beginn der Lithierung liegen beide Konfigurationen des Elektrodenmaterials in der kubischen Phase $Li_{0,04}Ni_{0,5}^{IV}Mn_{1,5}O_4$ vor. Der geringe Restanteil an Lithium stabilisiert die Phase, da das Material allerdings nicht weiter delithiiert werden kann wird es als vollständig delithiiert angenommen [59]. Der Spannungssprung zu Beginn der Lithierung wird durch eine minimale Konzentrationsänderung des Lithiums in der Elektrode hervorgerufen. Hierbei findet allerdings noch keine Phasenumwandlung statt. Hat der Lithierungsgrad einen bestimmten Wert erreicht, so beginnt sich die vollständig delithiierte Phase in eine weitere, kubische Phase umzuwandeln. Während dieser Phasenumwandlung bleibt das Elektrodenpotential weitestgehend konstant, wodurch das Spannungsplateau zustande kommt, das in **Abbildung 8** zu sehen ist. Wird die geordnete Variante des Elektrodenmaterials verwendet erfolgt diese Phasenumwandlung direkt in die volllithiierte, kubische Phase $LiNi_{0,5}^{II}Mn_{1,5}O_4$. Bei Verwendung des ungeordneten Spinells erfolgt diese Phasenumwandlung allerdings zunächst in die teillithiierte, kubische Phase $Li_{0,5}Ni_{0,5}^{III}Mn_{1,5}O_4$. Erst nachdem sich die vollständig delithiierte Phase komplett in die teillithiierte umgewandelt hat beginnt sich die teillithiierte Phase ihrerseits in die vollständig lithiierte Phase umzuwandeln. Durch diese zweite Phasenumwandlung entsteht der kleine Potentialsprung bei einem Lithierungsgrad von 0,5. Der starke Potentialsprung im Bereich des Lithierungsgrads von 1 hingegen hängt bei beiden Kristallmodifikationen wieder mit einer minimalen Änderung des Lithiumgehaltes der vollständig lithiierten Phase zusammen. Die Spannungskennlinie des ungeordneten $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ besitzt noch einen weiteren Sprung bei einem Potential von 4 V vs. Li/Li⁺. Bei dieser Materialmodifikation nimmt ein kleiner Anteil des Mangans ebenfalls an den elektrochemischen Redoxprozessen in der Zelle teil. Im Bereich von 4 V vs. Li/Li⁺ ist dann die Umwandlung zwischen Mn^{III} und Mn^{IV} zu sehen. Der Zusammenhang zwischen der Phasenzusammensetzung des Kathodenmaterials und der Zellspannung ist in **Abbildung 9** für den geordneten (rote Linie) und den ungeordneten (schwarze Linie) Spinell nochmals schematisch dargestellt.

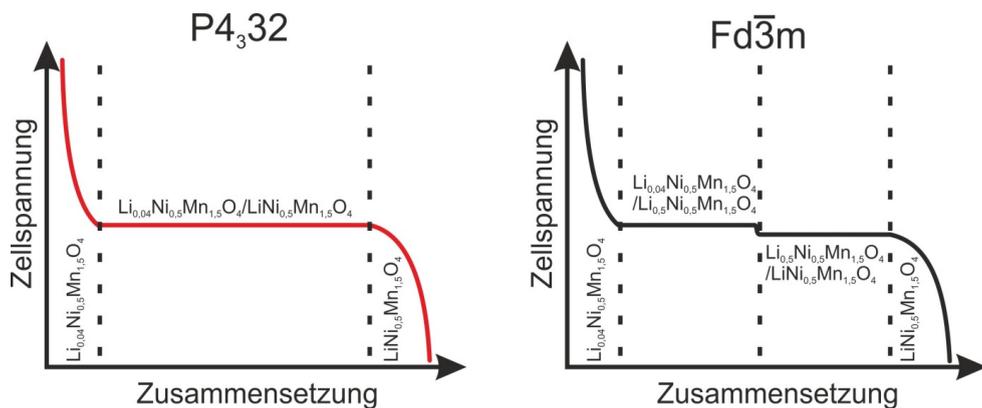


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Änderung der Zellspannung des $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ in Abhängigkeit seiner Zusammensetzung. In rot ist die geordnete Modifikation des Elektrodenmaterials, in schwarz die ungeordnete Modifikation gezeigt; entlehnt aus [49].

Wird die delithiierte Phase $\text{Li}_{0,04}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ des Elektrodenmaterials lithiiert, so ändert sich zunächst das Elektrodenpotential bis zu einer Spannung von 4,7 V vs. Li/Li^+ . Ab diesem Potential setzt die Phasenumwandlung ein. Wie zuvor beschrieben verläuft diese bei dem geordneten Material einstufig, wohingegen sich bei dem ungeordneten Material zunächst eine teillithiierte Phase und anschließend die vollständig lithiierte Phase ausbildet. Da sich die Potentiale der beiden Phasenumwandlungen kaum unterscheiden, besitzt sowohl die geordnete als auch die ungeordnete Variante des Hochvoltmaterials ein sehr flaches Spannungsplateau bei einer Spannung von etwa 4,7 V vs. Li/Li^+ [49, 50, 57, 60, 61].

Die Kapazität einer Batterie wird durch die Anzahl an Lithium-Ionen bestimmt, die während eines vollständigen Entlade- bzw. Ladezyklus in das Elektrodenmaterial interkaliert bzw. deinterkaliert werden können, und die Anzahl der Elektronen, die jedes Ion aufnimmt bzw. abgibt. Im Falle des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ wird eine Formeleinheit Lithium pro Einheitszelle ein- oder ausgebaut. Seine theoretische Kapazität errechnet sich somit zu 146,6 mAh/g [13, 49, 50]. Wird die Kapazität des Elektrodenmaterials mit dem Elektrodenpotential multipliziert, so ergibt dies eine spezifische Energiedichte von bis zu 689 Wh/kg [49]. Es besitzt damit eine der höchsten Energiedichten unter den Kathodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien.

Wie zuvor in Rkt. 2 gezeigt, kann der Hochvoltspinell während des Ladevorganges seine gesamten Lithium-Ionen abgeben. Es findet hierbei keine Zersetzung des Elektrodenmaterials statt [13]. Wird der Spinell tiefentladen, steigt der Lithierungsgrad über ein Li-Ion pro Einheitszelle und es bildet sich eine $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phase aus. Wie zuvor beschrieben verzerrt sich nun das Kristallgitter aufgrund des Jahn-Teller-Effekts, was zu der Zersetzung des Elektrodenmaterials führen kann [57]. Dies reduziert zwar die Kapazität der Elektrode, ist für die Sicherheit der Batterie allerdings nicht relevant. Unsachgemäßes Laden bzw. Entladen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ist somit, im Gegensatz zu anderen Hochenergiematerialien, sicherheitstechnisch unkritisch.

2.2. Einordnung des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ unter den gebräuchlichen Kathodenmaterialien

In **Kapitel I** wurde beschrieben wie die Erhöhung der Zellspannung einer Batterie ihre Energiedichte steigert. Dies ist zum einen ein großer Vorteil des Hochvoltspinells, schränkt seinen Einsatz zum anderen allerdings wieder ein. Es zeigt, verglichen mit anderen Elektrodenmaterialien, eines der höchsten Elektrodenpotentiale in Lithium-Ionen-Batterien. Die Spannungskennlinien ausgewählter Kathodenmaterialien sind in **Abbildung 10** verglichen.

Alle dargestellten Spannungskurven zeigen ein relativ flaches Plateau über einen großen Kapazitätsbereich. Dieser ist für den Gebrauch der Batterie wichtig, um in der Anwendung eine konstante Entladespannung zu gewährleisten. Auf der rechten Seite des Bildes sind die lithiierten und delithiierten Zusammensetzungen der zugehörigen Kathodenmaterialien dargestellt. Von diesen besitzt das LiFePO_4 das geringste Spannungsplateau von 3,4 V [62]. Das Plateau des LiCoO_2 liegt hingegen, zusammen mit dem LiMn_2O_4 , bei einem Wert von 4 V. Das Plateau von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ hebt sich mit einem Wert von 4,7 V erheblich von den anderen ab.

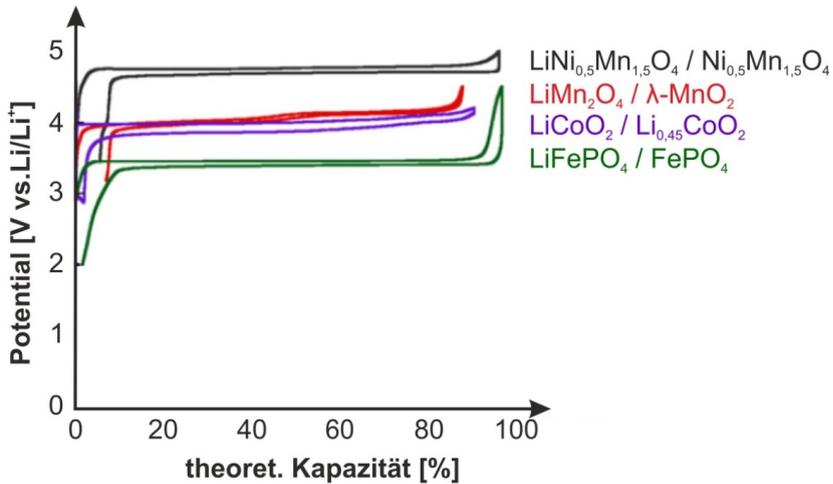


Abbildung 10: Spannungskennlinien verschiedener Kathodenmaterialien im Vergleich; entlehnt aus [13].

Um die Energiedichte ρ_{Energie} einer Lithium-Ionen-Zelle zu erhöhen ist nach Gl. 1 außer der Zellspannung U_{Zelle} noch ihre Kapazität Q_{Zelle} wichtig. m bezeichnet die Masse der Batterie. Besitzt das Hochvoltkathodenmaterial eine zu geringe Kapazität bringt sein Einsatz keine Verbesserung gegenüber Elektroden mit niedrigem Potential aber hoher Kapazität.

$$\rho_{\text{Energie}} [\text{Wh/kg}] = (Q_{\text{Zelle}} \times U_{\text{Zelle}}) / m \quad \text{Gl. 1}$$

Ein Vergleich verschiedener Kathodenmaterialien hinsichtlich ihrer jeweiligen Spannung und Kapazität ist in **Abbildung 11** dargestellt. Hier sind verschiedene gebräuchliche Elektrodenmaterialien gegeneinander aufgetragen. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen sind hierbei farblich gekennzeichnet. Rote Materialien besitzen eine Olivin-Struktur, wodurch, wie in **Kapitel IV.1** besprochen, die Diffusion der Lithium-Ionen in dem Material nur sehr langsam von statten geht. Grün markierte Materialien besitzen eine Schichtstruktur, wodurch die Lithiumdiffusion durch das Gitter verbessert ist. Durch die blau markierten Spinelle können die Lithium-Ionen dreidimensional diffundieren. Diese zeichnen sich durch sehr hohen Lade- bzw. Entladeraten aus.

Die Gruppe der Olivine scheidet somit für Hochenergieanwendungen und insbesondere für den Einsatz in der Elektromobilität aus. Das LiMn₂O₄ scheidet aufgrund der starken Zersetzung durch den Jahn-Teller-Effekt ebenfalls aus. LiCoO₂ besitzt eine Energiedichte von 560 Wh/kg. Fällt der Lithiumanteil dieses Materials allerdings unter einen Wert von 0,45 pro Formeleinheit, so zersetzt es sich unter starker Sauerstofffreisetzung. Dies stellt ein signifikantes Problem hinsichtlich der Sicherheit solcher Zellen dar. Das LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ wird dagegen häufig in Hochenergiebatterien eingesetzt. Es besitzt eine Energiedichte von 576 Wh/kg und eine hinreichende Sicherheit. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ besitzt mit 690 Wh/kg im Vergleich die höchste, gravimetrische Energiedichte unter den Kathodenmaterialien. Durch seine Robustheit gegen Überladung oder Unterentladung bietet es zudem eine gute Sicherheit [49].

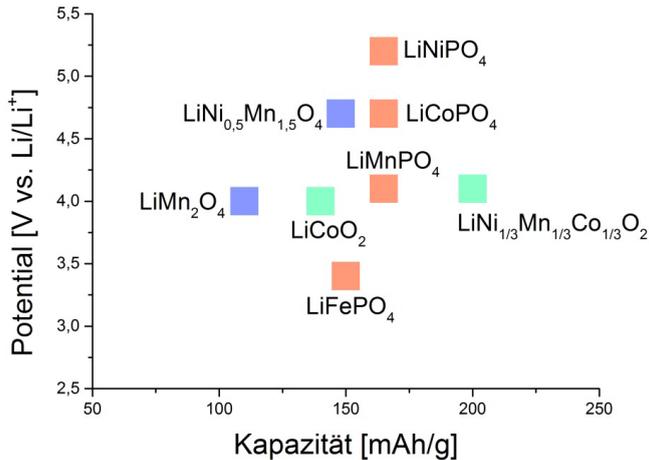
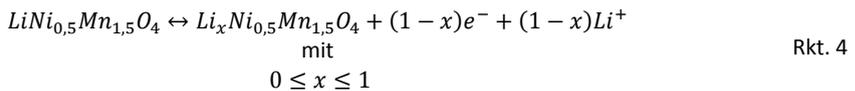


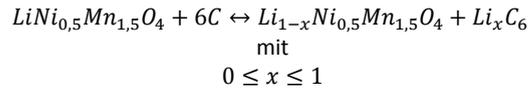
Abbildung 11: Vergleich der Elektrodenpotentiale und Kapazitäten verschiedener Kathodenmaterialien. Elektrodenmaterialien mit Olivinstruktur in rot, mit Schichtstruktur in grün und mit Spinellstruktur in blau; entlehnt aus [49].

Bei der Verwendung des Hochvoltspinells mit herkömmlichen Batteriekomponenten zeigt dieser allerdings eine starke Kapazitätsabnahme während der Zyklierung. Der Grund hierfür wird in der Zersetzung des flüssigen Batterieelektrolyten durch die hohen Elektrodenpotentiale vermutet [12, 49].

Die endgültige Spannung einer elektrochemischen Zelle hängt auch von dem gewählten Anodenmaterial und dessen Elektrodenpotential ab. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode bestimmt erst die Zellspannung. Für Laborversuche werden Elektroden in sogenannten ‚Halbzellen‘ gegen metallisches Lithium verbaut. Dieses besitzt theoretisch ein konstantes Spannungsplateau bei 0 V vs. Li/Li⁺ und eine Kapazität von über 3800 mAh/g [6]. Die Kennlinie der Kathode kann somit ohne die Überlagerung mit einer Anodenkennlinie gemessen werden. Die Redoxreaktion dieser Zelle ist in Rkt. 4 dargestellt [13].



Klassischerweise wird Graphit als das Standardanodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Dieses besitzt eine hohe Zyklenstabilität und eine spezifische Kapazität von ca. 350 mAh/g [6]. Da das Spannungsplateau des Graphits mit 0,1 V vs. Li/Li⁺ sehr nahe bei dem Potential von metallischem Lithium liegt, bietet es zudem fast die größtmögliche Potentialdifferenz. Eine Zelle mit einer LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ Kathode und einer Graphitanode hätte somit eine Zellspannung von 4,69 V. Die Reaktionsgleichung dieser Zelle ist in Rkt. 5 dargestellt [13].



Rkt. 5

Allerdings ist es bekannt, dass sich auf Graphit während der Zyklisierung der Zelle ebenfalls Zersetzungsprodukte des Elektrolyten ablagern. Eine elektrochemische Untersuchung der Prozesse auf der Kathodenoberfläche könnte durch diese beeinflusst werden. Ein weiteres Anodenmaterial, das in dieser Arbeit verwendet wird, ist der $Li_4Ti_5O_{12}$ -Spinell. Im Folgenden wird dieses Material genauer beschrieben.

3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

In dieser Arbeit sollen die elektrochemischen Prozesse auf der Oberfläche des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ untersucht werden. Die Messungen werden dabei ebenfalls in kompletten Lithium-Ionen-Zellen durchgeführt, die eine Einlagerungskathode und eine Einlagerungsanode enthalten, sogenannten ‚Vollzellen‘. Wie zuvor erwähnt und in **Kapitel IV.5** besprochen, zersetzt sich der Elektrolyt aufgrund des niedrigen Elektrodenpotentials an der Oberfläche der herkömmlichen Graphitanoden. Dies führt zu einer Deckschichtbildung auf dem Graphit. Die Effekte der anodischen Deckschichtbildung überlagern sich in den elektrochemischen Messungen mit den Effekten der kathodischen Deckschichtbildung. Um dies bei Vollzellmessungen auszuschließen, werden Zellen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial verwendet. Das Elektrodenpotential von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist hoch genug, um keine maßgebliche Zersetzung des Elektrolyten hervorzurufen [63]. Zudem wird dadurch die Bildung von Lithiumdendriten auf der Oberfläche ausgeschlossen, die bei der Überladung von graphitischen Zellen eines der gravierendsten Sicherheitsprobleme darstellen [46].

3.1. Struktur und Funktionsweise

Das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ besitzt, ähnlich zu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, ebenfalls eine Spinellstruktur mit der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Die Einheitszelle ist in **Abbildung 12** dargestellt. Das Gitter wird durch eine kubisch dichtest gepackte Struktur von Sauerstoff-Ionen aufgespannt (rote Kugeln), Wyckoff-Position 32e. 75 % der Lithium-Ionen sitzen in den Tetraederlücken des Gitters (grüne Kugeln), Wyckoff-Position 8a. Die restlichen Lithium-Ionen teilen sich mit den Titan-Ionen die Oktaederlücken (blaue Kugeln), Wyckoff-Position 16c [64].

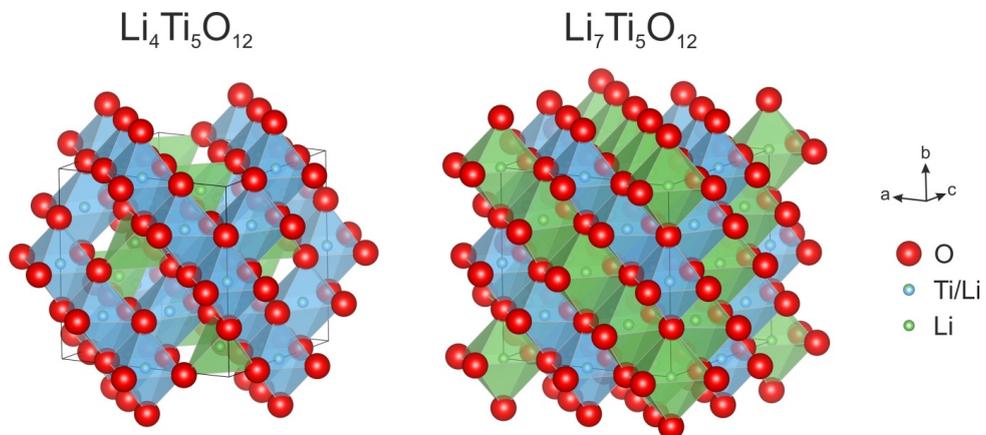
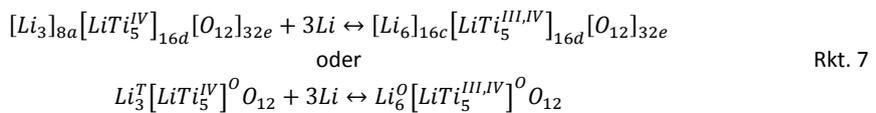


Abbildung 12: Struktur der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Einheitszelle; entlehnt aus [51].

Unter Berücksichtigung der Besetzung der Kationenuntergitter der Spinellstruktur kann die Summenformel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ auch wie in Rkt. 6 angegeben werden, wobei T für Tetraederlücken und O für Oktaederlücken steht [46]:



Bei der Lithiierung des Anodenmaterials werden die zusätzlichen Lithium-Ionen und die ursprünglich auf Tetraederplätzen (Wyckoff-Position 8a) sitzenden Lithium-Ionen auf die noch unbesetzten Oktaederplätze (Wyckoff-Position 16c) eingelagert. Dabei geht die Spinellstruktur nach Rkt. 7 in eine mit dem NaCl-Typ verwandte ABX_2 -Struktur über.



In der lithiierten Struktur liegen zwei oktaedrisch koordinierte Kationenuntergitter vor. Sie gehören weiterhin zu der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [65].

Die Lithium-Ionen können in dem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dreidimensional über die 8a-16c-8a Pfade diffundieren. Wie in Rkt. 7 zu sehen, beeinflusst eine Lithiierung oder Delithiierung des Anodenmaterials lediglich das Li-Ionen Untergitter. Die Atome des $[\text{LiTi}_5]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$ -Untergitters verändern ihre Position hierbei nicht. Es bildet ein stabiles Grundgerüst. Aus diesem Grund beträgt die Volumendehnung des Materials während des Lade- bzw. Entladevorgangs nur 0,1%. Durch Volumendehnungsinduzierte Spannungen können Elektrodenmaterialien beschädigt werden und zur Alterung der Zelle beitragen. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeichnet sich aufgrund seiner sehr hohen Strukturstabilität durch eine sehr gute Zyklenstabilität aus [46, 66].

Bei der Umwandlung der $\text{Li}_3^T[\text{LiTi}_5]^O\text{O}_{12}$ -Phase in die Phase $\text{Li}_6^O[\text{LiTi}_5]^O\text{O}_{12}$ liegt, analog zu der Phasenumwandlung bei $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, ein Zwei-Phasen-Gleichgewicht vor. Die resultierende Spannungskennlinie des Anodenmaterials besitzt demzufolge ein Spannungsplateau. Dieses stellt sich bei einem Elektrodenpotential von 1,55 V vs. Li/Li^+ ein. Die Spannungskennlinie ist in **Abbildung 13** aufgetragen [46, 66].

Das Gebiet der Phasenumwandlung befindet sich zwischen den beiden gestrichelten Linien. Das Elektrodenpotential beträgt hier 1,55 V vs. Li/Li^+ . Die Bereiche in denen die reinen Phasen vorliegen sind grau hinterlegt. Der starke Potentialabfall bei einem Lithiierungsgrad im Bereich von 0 ist durch eine minimale Änderung des Lithiumgehaltes der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phase bedingt. Die Phasenumwandlung beginnt allerdings erst, wenn das Elektrodenpotential hierdurch auf einen Wert von 1,55 V vs. Li/Li^+ gefallen ist. Der Potentialabfall bei einem Lithiierungsgrad im Bereich von 3 ist analog auf eine minimale Änderung des Lithiumgehaltes der $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phase zurückzuführen [67].

Aufgrund der guten Strukturstabilität und seiner hervorragenden Zyklenstabilität wäre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ein guter Ersatz für die bisher verwendeten Graphitanoden. Zudem können sich aufgrund des hohen

Elektrodenpotentials auf der Oberfläche keine Lithiumdendriten bilden, was die Sicherheit solcher Zellen stark verbessert [46].

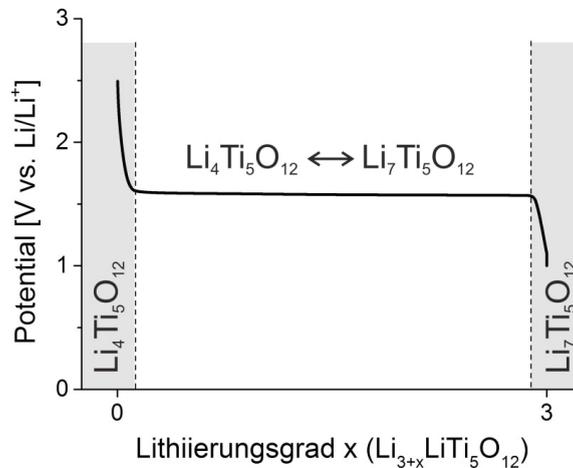
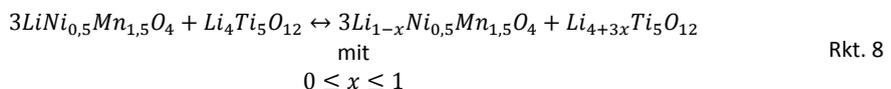


Abbildung 13: Spannungskennlinie des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gegen den Lithiierungsgrad, gemessen in einer Halbzelle vs. Li/Li^+ . Die einphasigen Gebiete sind grau hinterlegt, im Bereich zwischen den gestrichelten Linien findet die Phasenumwandlung des Materials statt.

Die definierten Spannungsänderungen des Anodenmaterials beim Erreichen der Ladeschluss- bzw. der Entladeschlussspannung erlauben, im Gegensatz zu graphitischen Anoden, das Zelldesign von einem kathodenlimitierten zu einem anodenlimitierten zu ändern. Die Vorteile eines solchen Designs werden im Laufe dieser Arbeit diskutiert. Der Spinell besitzt allerdings für Anodenmaterialien eine sehr geringe spezifische Kapazität von 175 mAh/g. Die Elektrode mit der niedrigsten Kapazität bestimmt die Gesamtkapazität einer Lithium-Ionen-Zelle. Es muss also mehr Anodenmaterial in einer Zelle verwendet werden. Da sich die Spannung einer Zelle zudem durch den Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode definiert, wird durch das hohe Elektrodenpotential die Energiedichte der Zellen stark reduziert [64].

Durch die Kombination des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einem Hochvoltkathodenmaterial wie dem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ erhält man daher wieder Energiedichten, die mit zur Zeit technisch verwendeten, herkömmlichen Zellen vergleichbar sind. Die Reaktionsgleichung ist in Rkt. 8 dargestellt [13].



Das Potential einer solchen Zelle liegt bei 3,2 V vs. Li/Li^+ . Dies ist vergleichbar mit dem Potential einer gebräuchlichen Lithium-Ionen-Zelle mit einer LiFePO_4 -Kathode. Deren Potential liegt bei 3,4 V vs. Li/Li^+ . Zudem zeichnen sich die verwendeten Elektrodenmaterialien durch eine sehr gute Zyklenstabilität und sehr hohe Lade- bzw. Entladeraten aus. Diese Batterien würden sich gut für Hochleistungsanwendungen eignen.

3.2. Vergleich mit weiteren Anodenmaterialien

Um $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial einzuordnen wird es im Folgenden mit Graphit und metallischem Lithium verglichen. Letzteres dient als Referenzpunkt in allen elektrochemischen Messungen an Lithium-Ionen-Batterien. Aufgrund seiner hohen Sicherheitsrisiken wird es nicht in kommerziellen Sekundärbatterien eingesetzt. Graphit hingegen ist das gebräuchlichste Anodenmaterial in kommerziellen Lithium-Ionen-Sekundärbatterien. Die Spannungskennlinien dieser drei Materialien sind in **Abbildung 14** dargestellt. Die blaue Kennlinie zeigt die Redoxreaktion zwischen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. In schwarz ist die Kennlinie der Reaktion zwischen C_6 und Li_xC_6 dargestellt. Die Kennlinie des metallischen Lithiums ist in orange aufgetragen.

Metallisches Lithium hat in den betrachteten, nichtwässrigen Elektrolyten das niedrigste Elektrodenpotential. Die Redoxreaktion $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + e^-$ wird somit für die Untersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen als Referenzpunkt gesetzt. Zusammen mit einer Kapazität von 3800 mAh/g stellt es sozusagen das ideale Anodenmaterial dar. Seine Kennlinie verläuft genau auf der *x-Achse* des Diagramms in **Abbildung 14**.

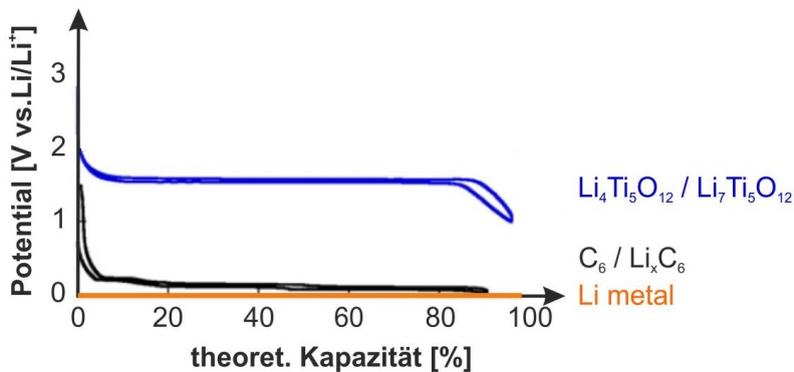


Abbildung 14: Spannungskennlinien verschiedener Anodenmaterialien im Vergleich. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in blau, Graphit in schwarz und metallisches Lithium in orange; entlehnt aus [13].

Die Spannungskennlinie des Graphits verläuft sehr nahe an der des metallischen Lithiums. Das Spannungsplateau liegt hierbei bei 0,1 V vs. Li/Li^+ . Nähert sich das Material allerdings seinem delithiierten Zustand, steigt die Spannung sprunghaft an. Die Entladeschlussspannung graphitischer Anoden beträgt 1,5 V vs. Li/Li^+ . Wird eine Zelle mit einer Graphitelektrode geladen, so ändert sich das Anodenpotential nur sehr wenig. Es nähert sich mit zunehmender Lithiierung immer mehr einem Potential von 0 V vs. Li/Li^+ an, wodurch es auf der Oberfläche der Anode zur Ablagerung von metallischem Lithium kommen kann. Ein sprunghafter Abfall der Spannung fehlt hier, um eine Ladeschlussspannung eindeutig festzulegen.

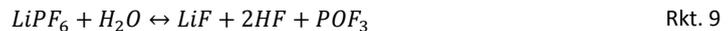
Die Spannungskennlinie des Lithiumtitanats liegt hingegen bei einem Elektrodenpotential von 1,55 V vs. Li/Li^+ . Nähert sich das Material seiner vollständig delithiierten Zusammensetzung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, so steigt das Potential der Elektrode sprunghaft an. Nähert es sich dahingegen seinem vollständig

lithiierten Zustand von $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, so fällt das Elektrodenpotential steil ab. Die Entladeschlussspannung dieser Anoden kann somit auf 2,5 V vs. Li/Li^+ und die Ladeschlussspannung auf 1 V vs. Li/Li^+ gesetzt werden. Die Gefahr einer Überladung und der damit verbundenen Bildung von Dendriten, wie bei graphitischen Anoden, besteht hier nicht.

4. Degradationsprozesse in Lithium-Ionen-Batterien

In den bisher vorangestellten Kapiteln wurden die Vorteile einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Batterie aufgezeigt. Diese Zellen zeigen allerdings noch einen starken Kapazitätsverlust und eine hohe Selbstentladung. Alterung tritt in jeder Batterie auf und kann verschiedene Ursachen haben. Die ‚normale‘ Verwendung der Batterie beschleunigt diese Alterung. Eine unsachgemäße Handhabung der Batterie kann die Alterung so stark beschleunigen, dass sie unbrauchbar wird. Um sowohl die zyklische als auch die kalendarische Lebensdauer einer Lithium-Ionen-Batterie, die für einen kommerziellen Einsatz gefordert wird, zu garantieren ist es wichtig, die Degradationsprozesse zu kennen. Im Folgenden sind die Alterungsmechanismen, die in sachgemäß betriebenen Lithium-Ionen-Batterien auftreten können, dargestellt.

Degradationsprozesse in Lithium-Ionen-Batterien sind stark davon abhängig, welche Materialpaarungen in der Zelle eingesetzt werden. Verschiedene Elektrodenmaterialien zeigen unterschiedliche Anfälligkeiten für den jeweiligen Alterungsmechanismus. Das in **Kapitel IV.2** beschriebene LiMn_2O_4 ist hierfür ein gutes Beispiel. Der Jahn-Teller-Effekt des entstehenden Mn^{III} bewirkt eine Gitterverzerrung während der Zyklisierung, die die Bildung tetragonaler Phasen begünstigt und so zu der Zersetzung des Kathodenmaterials führt. Daraus resultiert ein starker Kapazitätsverlust [68, 69]. Das Kathodenmaterial kann chemisch durch andere Bestandteile (oder Verunreinigungen) der Zelle angegriffen werden. Ist der Elektrolyt zum Beispiel mit einer geringen Menge Wasser verunreinigt, so bildet sich nach Rkt. 9 Flusssäure in der Zelle [70]. Diese greift das Elektrodenmaterial an und löst es auf.



Darüberhinaus werden auch Deckschichten gebildet. Nimmt das Elektrodenpotential einen Wert an, der außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt, so kann auch dieser sich zersetzen. Dies ist beispielsweise auf Graphitanoden der Fall. Die Zersetzungsprodukte lagern sich als Schicht auf der Anodenoberfläche ab. Diese Deckschicht wird SEI (engl. Solid Electrolyte Interface) genannt. Ihre Entstehung wird ausführlich in **Kapitel IV.5** besprochen. Die SEI besteht teilweise aus anorganischen Lithiumverbindungen sowie organischen Verbindungen. Bei ihrer Bildung wird elektrochemisch aktives Lithium irreversibel gebunden. Dies hat eine Abnahme der Kapazität in der Zelle zur Folge. Allerdings schützt sie das verbleibende Anodenmaterial vor weiterer Zersetzung, da sie das Lösungsmittel nicht durchlässt und auch nicht elektronisch leitfähig ist. Die SEI-Schicht ist aber für den Betrieb der Zelle ausreichend lithium-Ionenleitend. Dieser Schutzmechanismus ist in **Abbildung 15** dargestellt [68].

In schwarz sind hier die einzelnen Graphenlagen einer Graphitelektrode gezeigt. Rot sind die Lithium-Ionen und gelb die SEI. In dem Batterieelektrolyten sind Lithium-Ionen stets von einer Solvathülle aus Lösemittelbestandteilen umgeben. Treffen diese nun auf eine freie Graphit-Oberfläche, kann das Lithium-Ion mit seiner Solvathülle zwischen die Graphenlagen interkalieren. Da der Radius des solvatisierten Ions größer ist als der des reinen Lithium-Ions, ist die Gitterdehnung zu groß und die Graphenlagen blättern von der Elektrode ab. Bildet sich nun eine SEI auf der Graphitoberfläche, so übernimmt sie die Aufgabe eines Ionensiebs. Lithium-Ionen können durch sie hindurch diffundieren, müssen ihre Solvathülle allerdings zuvor ablegen. Somit schützt die SEI das Anodenmaterial vor einer

weiteren Degradation. Die SEI reduziert allerdings auch die Li-Diffusion in der Zelle, wodurch der Innenwiderstand steigt [69, 71, 72].

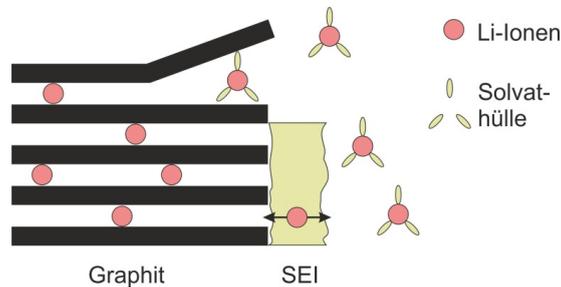


Abbildung 15: Schutzmechanismus der SEI auf Graphit-Anoden; entlehnt aus [73].

Ein Effekt, der in allen Elektrodenmaterialien auftreten kann, ist die durch den Lithium-Ionen-Einbau/Ausbau induzierte Rissbildung. Der Ein- und Ausbau von Lithium-Ionen verursacht eine materialabhängige Dehnung und Stauchung der Einheitszelle der Elektrodenmaterialien. Dieser Effekt wird Volumendehnung genannt und beträgt beispielsweise bei LiCoO_2 2 % [74], bei LiFePO_4 6,8 % [75] und bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 0,1 % [46]. Hierdurch werden Spannungen in dem Material verursacht. Werden diese zu groß, bilden sich Risse. Dieser Vorgang ist in **Abbildung 16** gezeigt.

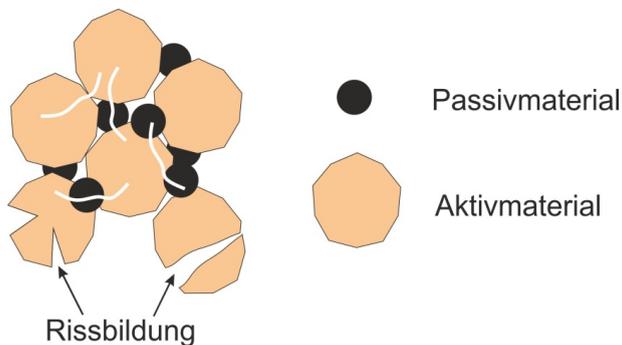


Abbildung 16: Rissbildung in Partikeln des Aktivmaterials; entlehnt aus [68].

Das Aktivmaterial ist hierbei orange dargestellt, das Passivmaterial schwarz und der Binder weiß. Im unteren Bereich der Abbildung sind zwei mögliche Szenarien der Rissbildung zu sehen. Auf der linken Seite bilden sich Risse in einem Partikel des Aktivmaterials. Hierdurch wird mehr Elektrodenmaterial mit Elektrolyt benetzt. Auf diesen ‚frischen‘ Oberflächen bildet sich wieder eine SEI. Ist die Rissbildung ein kontinuierlicher Prozess, so findet ständig neue SEI-Bildung auf der Elektrode statt. Wie zuvor beschrieben wird hierdurch aktives Lithium gebunden und die Kapazität der Zelle nimmt ab. Zudem steigt durch die Bildung von Rissen in dem Elektrodenmaterial der Innenwiderstand der

Zelle. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Bildung eines Risses dargestellt, der einen Teil des Partikels abtrennt. Hierdurch entstehen nicht nur neue Oberflächen für weitere SEI-Bildung, das abgetrennte Aktivmaterial ist für den Betrieb der Zelle verloren. Das gilt auch für die Lithium-Ionen, die noch in diesem Teil des Partikels interkaliert sind. Die Bildung von Rissen in den Elektrodenmaterialien einer Zelle während deren Zyklisierung führt somit zu ständigem Kapazitätsverlust [68, 76].

Wie zuvor beschrieben, bewirken die beschriebenen Alterungsprozesse der Zelle auch einen Anstieg ihres Innenwiderstandes R_{Zelle} . Nach dem *ohmschen Gesetz* in Gl. 2 steigt somit die gemessene Spannung der Zelle U_{Zelle} an. Die Elektrodenpotentiale ändern sich hierdurch jedoch nicht. Der Messstrom I_{Mess} bleibt für die stromlose Spannungsmessung konstant [68].

$$R_{Zelle} = \frac{U_{Zelle}}{I_{Mess}} \quad \text{Gl. 2}$$

Der Anstieg des Zellwiderstandes hat zur Folge, dass die gemessene Zellspannung von der Potentialdifferenz der Elektroden zu höheren Spannungen hin abweicht. Die Ladeschlussspannung der Batterie wird somit erreicht, obwohl die Elektroden noch nicht vollständig lithiiert (Anode) bzw. delithiiert (Kathode) sind. Die Zelle wird also unterladen, wodurch nur ein Teil ihrer Kapazität für die Anwendung zur Verfügung steht. Auf der anderen Seite bewirkt ein Anstieg des Innenwiderstandes bei gleichbleibender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden eine Abnahme des Entladestromes. Da die Leistung P_{Zelle} einer Batterie, wie in Gl. 3 gezeigt, durch den maximalen Entladestrom $I_{Entlade}$ und die Potentialdifferenz der Elektroden $\Delta U_{Elektroden}$ bestimmt wird, nimmt diese somit ebenfalls ab.

$$P_{Zelle} = \Delta U_{Elektroden} \times I_{Entlade} \quad \text{Gl. 3}$$

Die Abweichung der Zellspannung von der tatsächlichen Elektrodenpotentialdifferenz hat auch zur Folge, dass die Entladeschlussspannung unterschritten wird. Die Zelle wird hierdurch unterentladen, wodurch das Anodenpotential steigt. Dies kann zur Korrosion der Stromsammler und somit zur weiteren Erhöhung des Innenwiderstandes der Batterie führen [71, 72].

Die Bildung einer SEI auf den Anoden ist ein wichtiger Degradationsmechanismus in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien. Die Ursache hierfür ist die reduktive Zersetzung des eingesetzten Elektrolyten. Enthält dieser organische Lösungsmittel, ist er meist nur in dem Bereich von 1 V – 4,7 V vs. Li/Li⁺ stabil. Da das Elektrodenpotential von graphitischen Anoden unterhalb dieses Bereiches liegt, zersetzt sich der Elektrolyt an der Anodenoberfläche. Es bildet sich eine SEI, die die Anodenoberfläche passiviert und den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung schützt [77]. Das Elektrodenpotential von Hochvoltkathoden befindet sich teilweise ebenfalls außerhalb des Stabilitätsbereiches des Elektrolyten. Hier wird ein ähnlicher Alterungsmechanismus vermutet, der zu einer starken Kapazitätsabnahme in LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Vollzellen führt [77, 78]. Bislang sind die genauen Mechanismen dieser stark beschleunigten Zellalterung allerdings noch nicht ausreichend verstanden.

5. Deckschichtbildung auf Elektroden

Wie zuvor beschrieben gehört die Bildung einer Deckschicht auf der Oberfläche der Elektroden zu den wichtigsten Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien. Die Deckschichtbildung findet in der Regel an der Grenzfläche der Elektrode zum Elektrolyten statt. Sie bildet sich aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und anorganischen Lithiumsalzen. Dies führt zu der Immobilisierung eines Teils des freien Lithiums in der Zelle. Die Kapazität der Batterie nimmt somit ab [79]. Aus diesem Grund wird die Bildung einer Deckschicht als Degradationsmechanismus betrachtet. Wie im Falle von Graphitanoden gezeigt kann sie aber auch ein weiterer, wichtiger Batteriebestandteil sein. Dort passiviert sie die Anodenoberfläche und verhindert so eine weitere Zersetzung des Elektrolyten. Zudem schützt sie, durch ihre Eigenschaft als Ionensieb, Graphitanoden davor in den karbonat-haltigen Lösungsmitteln des Elektrolyten zu korrodieren [80]. Von der Deckschichtbildung hängen zudem die Batterieleistung, das Ratenverhalten, die Zyklierbarkeit, und die Sicherheit der Batterie ab [81]. Wie schon beschrieben kann es in manchen Fällen zu einer fortschreitenden Neubildung der Deckschicht kommen. Dies ist der eigentliche Alterungsmechanismus [82].

Um eine fortschreitende Deckschichtbildung auf Elektroden zu reduzieren wurden viele Versuche unternommen den Elektrolyten zu stabilisieren. Die kritischen Bestandteile der Elektrolytlösung sind hierbei die verwendeten Lösungsmittel. Eine Elektrolytmischung von 1 M LiPF₆ in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat zu gleichen Masseverhältnissen zeigt das größte Stabilitätsfenster unter den Flüssigelektrolyten [79]. Weitere Ansätze zielen auf die Zugabe von Zusätzen um die gebildete Deckschicht zu stabilisieren, die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten oder den Einsatz von Festelektrolyten. Der erwähnte Flüssigelektrolyt wird in den Untersuchungen dieser Arbeit eingesetzt. Die verschiedenen Mechanismen, die zu der Bildung einer Deckschicht in diesem Elektrolyten führen, werden im Folgenden besprochen.

Elektrolytzersetzung

Jeder Elektrolyt hat ein spezifisches elektrochemisches Stabilitätsfenster. Dieses wird von dem niedrigsten, unbesetzten Molekülorbital (LUMO, engl.: lowest unoccupied molecular orbital) und dem höchsten noch besetzten Molekülorbital (HOMO, engl.: highest occupied molecular orbital) der in dem Elektrolyten eingesetzten Lösungsmittel bestimmt [83]. Entsprechend der Lithiumkonzentration und somit abhängig von dem Ladezustand der Elektrode kann man den Kathoden- und Anodenmaterialien eine Lithiumaktivität a_{Li} zuordnen. Diese bestimmt nach Gl. 4 das chemische Potential μ_{Li} der jeweiligen Elektrode. μ_{Li}^0 steht hierbei für das Standardpotential von Lithium, R bezeichnet die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

$$\mu_{Li} - \mu_{Li}^0 = RT \ln a_{Li} \quad \text{Gl. 4}$$

Befindet sich die Elektrode in einem elektrischen Potential φ , so gibt Gl. 5 das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_{Li}$ der Elektrode an. F beschreibt hier die Faraday-Konstante.

$$\tilde{\mu}_{Li} = \mu_{Li} - F\varphi$$

Gl. 5

Die Differenz des elektrochemischen Potentials einer Anode oder Kathode zu dem elektrochemischen Potential eines Bezugspunktes ergibt das Anodenpotential Φ_A bzw. das Kathodenpotential Φ_K . Im Falle von Lithium-Ionen-Batterien ist dieser Bezugspunkt das elektrochemische Potential von metallischem Lithium. Die Differenz des Anoden- und Kathodenpotentials ergibt die Spannung der betrachteten Zelle. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 17** dargestellt.

Unterschreitet das Elektrodenpotential das LUMO des Elektrolyten, wird dieser reduziert. Überschreitet es dagegen das HOMO des Elektrolyten, findet eine Oxidation statt. In beiden Fällen beginnt der Elektrolyt sich zu zersetzen. Bildet sich nun auf der Elektrode eine passivierende Deckschicht, wird der Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt blockiert und es kann keine weitere Reduktion oder Oxidation stattfinden [84]. Der Elektrolyt bleibt dann auch außerhalb seines elektrochemischen Stabilitätsfensters stabil. Damit die Zelle weiterhin geladen und entladen werden kann, muss diese Deckschicht gleichzeitig permeabel für Lithium-Ionen sein [77].

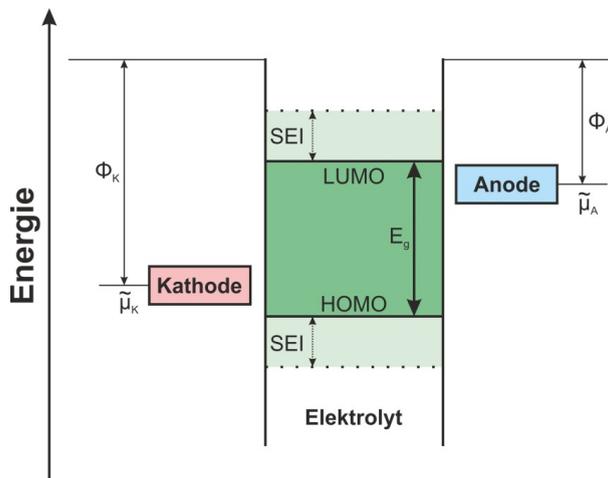


Abbildung 17: Stabilitätsfenster des Elektrolyten mit Elektrodenkonfiguration innerhalb des Stabilitätsbereiches; entlehnt aus [77].

Für die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterien ist eine möglichst hohe Zellspannung wichtig. Sie ist definiert durch die Differenz des Anodenpotentials Φ_A und des Kathodenpotentials Φ_K . Wird diese Differenz durch geeignete Materialpaarungen in der Zelle vergrößert, so wird es immer wahrscheinlicher, dass die Anode oder Kathode das Stabilitätsfenster des Elektrolyten verlässt. Die Elektrodenpotentiale verschiedener Elektrodenmaterialien sind in **Abbildung 18** in dem Stabilitätsfenster des verwendeten Elektrolyten aufgetragen.

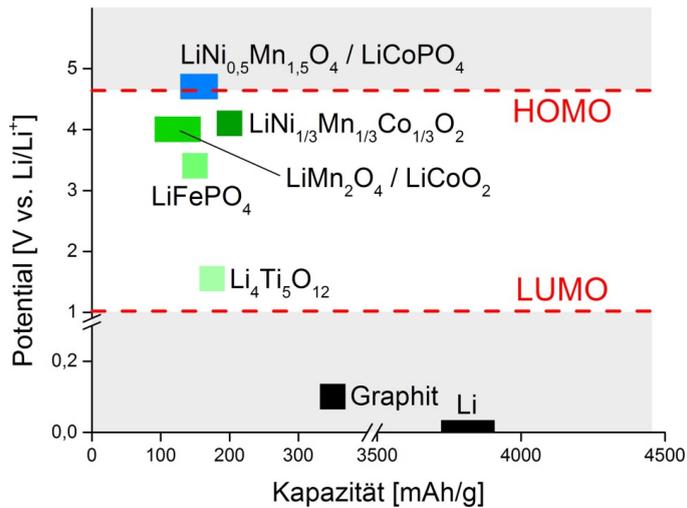


Abbildung 18: Einordnung verschiedener Elektrodenmaterialien in das Stabilitätsfenster des Elektrolyten. Anodenmaterialien außerhalb des Stabilitätsfensters sind in schwarz, Elektroden innerhalb des Stabilitätsfensters in grün und Kathoden außerhalb des Stabilitätsfensters in blau markiert; entlehnt aus [77].

Hier ist zu sehen, dass die Redox-Potentiale des Lithiums und der lithiierten Graphitinterkalationsverbindung unterhalb 1 V vs. Li/Li^+ und somit unterhalb des LUMO des Elektrolyten liegen. Er wird durch den Einsatz an diesen Anoden reduziert [79]. Die Elektrodenpotentiale des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 und $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ liegen innerhalb des Stabilitätsfensters. An ihren Oberflächen findet damit keine Reduktion oder Oxidation des Elektrolyten statt. Die Spannungsplateaus des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und des LiCoPO_4 hingegen liegen mit 4,7 V vs. Li/Li^+ in der Nähe des HOMO des Elektrolyten [81]. Dieser oxidiert somit an den Kathodenoberflächen [69]. Sowohl auf metallischem Lithium, als auch auf Graphit und auf dem Hochvoltspinell findet demzufolge eine Zersetzung des Elektrolyten statt.

Anodische Deckschichtbildung auf Lithiummetall

Die Elektrolytlösung zersetzt sich an der Oberfläche der Lithium-Anode. Die Zersetzungsprodukte lagern sich daraufhin auf der Oberfläche des Metalls als dichte Schicht ab. Dieser Mechanismus ist schematisch in **Abbildung 19** dargestellt.

Das Elektrodenpotential des metallischen Lithiums liegt immer bei 0 V vs. Li/Li^+ . Die Zersetzung des Batterieelektrolyten findet somit kontinuierlich und unabhängig von dem Ladezustand oder dem Betriebsmodus der Batterie statt. In der Abbildung links ist der ‚frische‘ Zustand einer Li-Anode zu sehen. Auf der Oberfläche des Lithiums lagert sich, wie in der Mitte der Abbildung zu sehen, eine dünne Schicht aus anorganischen Lithium-Salzen ab (grau). Ihre Dicke beträgt wenige Nanometer. Darüber bildet sich eine dickere Schicht aus organischen Zersetzungsprodukten (orange). Ihre genauen Zusammensetzungen werden in **Kapitel IV.6** beschrieben.

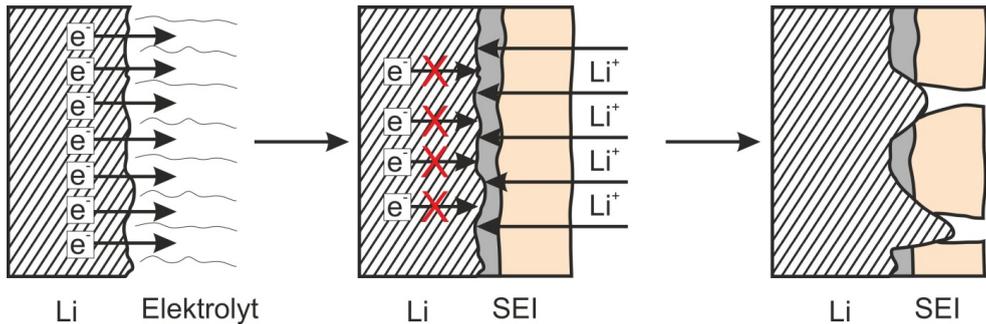


Abbildung 19: Mechanismus der SEI-Bildung auf Lithium; entlehnt aus [42]. Die Lithium-Metall-Elektrode ist schraffiert dargestellt, die anorganische Schicht aus Lithium-Salzen in grau und die organischen Zersetzungsprodukte in orange.

Die Deckschicht, die sich auf der Oberfläche des Lithiums bildet, ist elektronisch isolierend [69]. Sie verhindert somit den Übergang von Elektronen aus der Anode in den Elektrolyten und dessen weitere Reduzierung. Gleichzeitig können Lithium-Ionen durch sie hindurch diffundieren. Sie fungiert damit als SEI. Diese Lithium-Ionen lagern sich auf der Metalloberfläche bevorzugt an Erhebungen ab. Wird beim Entladen der Batterie das Lithium auf der Anodenoberfläche aufgelöst, so geschieht dies bevorzugt in Tälern. Die Folge ist eine zunehmende Rauigkeit der Elektrodenoberfläche [85]. Dieser Vorgang ist in der Abbildung rechts gezeigt und kann zu den vorab beschriebenen Rissen in der SEI führen. Ein kontinuierliches SEI-Wachstum ist die Folge. Außerdem wachsen die Erhebungen auf dem Material mit jedem Zyklus an, bis sich dünne Lithiummetall-Spitzen bilden, die von der Anodenoberfläche hervorragen. Diese werden Dendriten genannt und können zu einem Kurzschluss und somit zu einem Batteriebrand führen. Dies ist einer der Gründe, weswegen Li-Metall-Anoden nicht in Sekundärbatterien eingesetzt werden [42, 67, 86].

Anodische Deckschichtbildung auf Graphit

Das Spannungsplateau von Graphit-Anoden befindet sich bei 0,1 V vs. Li/Li⁺. Ihr Potential steigt erst über 1 V vs. Li/Li⁺ an, wenn sie vollständig delithiiert sind. Somit bewegen sie sich die meiste Zeit eines Batteriezklus in einem Spannungsbereich, der unterhalb des LUMO des Elektrolyten liegt. Durch dessen Reduktion bildet sich analog zu den Prozessen auf Lithium-Anoden eine SEI auf den Partikeln der Graphit-Anode [42]. In **Abbildung 20** ist ein Partikel einer Graphit-Anode schematisch dargestellt [84].

In **Kapitel IV.4** wurde bereits gezeigt, wie die SEI den Graphit vor der Korrosion durch den Elektrolyten schützt. Grundlegend hierfür ist die Eigenschaft der SEI undurchlässig für Lösungsmittelbestandteile zu sein. Lithium-Ionen können allerdings durch sie hindurchdringen. Dies ist im oberen Teil der Abbildung zu sehen. Zudem passiviert sie die Anodenoberfläche elektrisch, wodurch eine weitere Reduktion des Elektrolyten verhindert wird (in der Abbildung rechts zu sehen) [82].

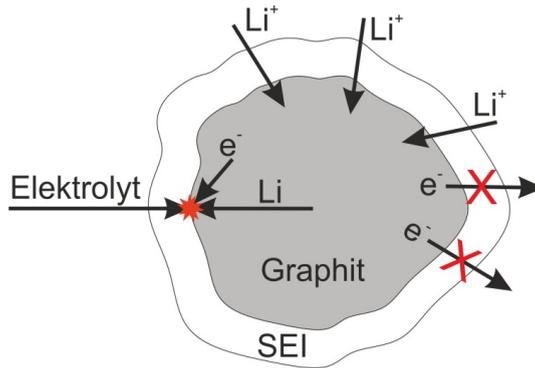


Abbildung 20: Mechanismus der SEI-Bildung auf der Graphit-Anode; entlehnt aus [87].

Trotzdem findet eine geringe Diffusion der Elektrolytbestandteile durch die SEI statt. Dies ist links in der Abbildung zu sehen. Die SEI auf Graphitanoden kann somit weiter wachsen. Hierzu laufen mehrere Prozesse in der Elektrode ab. Der Elektrolyt diffundiert durch die SEI zu der Partikeloberfläche. Dort wird er unter Aufnahme von Elektronen reduziert. Lithium diffundiert aus dem Inneren des Partikels ebenfalls an dessen Oberfläche und reagiert dort sofort mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten. Durch diesen Vorgang wird kontinuierlich neue SEI auf der Partikeloberfläche gebildet und dabei Lithium-Ionen verbraucht. Da die Diffusion des Elektrolyten durch die SEI sehr langsam abläuft, ist diese hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das SEI-Wachstum ist ein wesentlicher Alterungsmechanismus der Graphit-Elektroden [87].

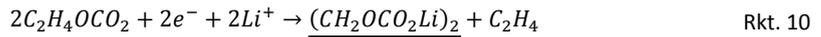
Kathodische Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Anodenmaterialien ist die Bildung einer Deckschicht auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden noch nicht gut erforscht. Die Oxidation des Elektrolyten auf der Kathode kann ab einem Elektrodenpotential von 4,7 V vs. Li/Li^+ beobachtet werden [88]. Diese findet kontinuierlich mit derselben Intensität statt [89]. Die Oberfläche der Elektrode wird nicht durch eine Deckschicht passiviert. Wahrscheinlich wird der Kontakt der Elektrodenoberfläche mit dem Elektrolyten nicht verhindert. Es lagern sich Zersetzungsprodukte auf der Kathode ab. Untersuchungen zeigen trotz oxidativer Zersetzung gewisse Ähnlichkeiten mit der anodischen SEI, die durch reduktive Zersetzung gebildet wird [90]. Die Alterung von Vollzellen mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden ist sehr hoch. Ein Grund hierfür könnte der Lithium-Verlust durch die kontinuierliche Elektrolytzersetzung sein [91].

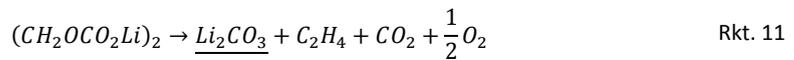
Bei den drei besprochenen Materialien hängen die Bildung und das Wachstum der Deckschichten nicht von der Anzahl der Zyklen ab, die eine Zelle durchläuft. Viel ausschlaggebender ist die Dauer, die sich eine Elektrode in einem Potentialbereich außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten befindet [92].

6. Zusammensetzung der anodischen Festelektrolytgrenzfläche (SEI)

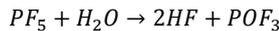
In der Lithium-Ionen-Batterie laufen während ihres Betriebes eine Vielzahl von Nebenreaktionen ab. Diese sind in der Literatur allerdings meist nur teilweise und nicht explizit nachgewiesen. Viele davon sind irreversibel und ihre Produkte lagern sich auf den Elektrodenoberflächen ab. Dies führt, wie zuvor beschrieben, zu der Bildung von Deckschichten. Die Zersetzungsprodukte des Ethylencarbonats und des Dimethylcarbonats sind wichtig für die SEI-Bildung auf den besprochenen Anodenmaterialien. Ethylencarbonat ($C_2H_4OCO_2$) zersetzt sich an der Elektrodenoberfläche nach dem in Rkt. 10 gezeigten Schema [42, 69].



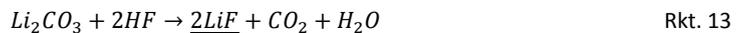
Das Polycarbonat ($(CH_2OCO_2Li)_2$) kann anschließend nach Rkt. 11 zu Li_2CO_3 zerfallen [42, 69].



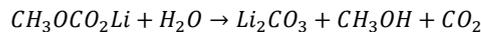
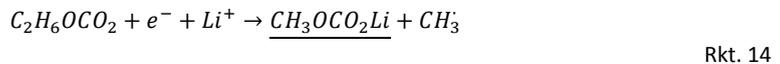
Parallel zu der Zersetzung des Ethylencarbonats kann das Leitsalz $LiPF_6$ spontan nach Rkt. 12 zu PF_5 zerfallen und mit Restwasser in der Zelle Flusssäure (HF) bilden [69].



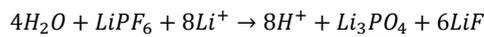
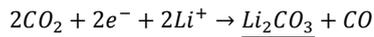
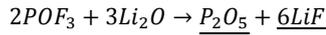
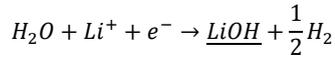
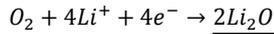
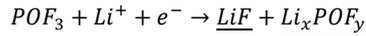
Das zuvor gebildete Li_2CO_3 reagiert mit der Flusssäure nach Rkt. 13 zu LiF und Wasser [69].



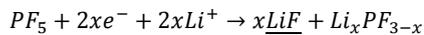
Dieser Reaktionsmechanismus ist selbsterhaltend, solange das Ethylencarbonat weiter zersetzt wird. Das entstandene LiF ist eine der wichtigsten Komponenten der SEI. Es ist ein elektrischer Isolator und trägt grundlegend zu der Passivierung der Anodenoberfläche bei. Somit gilt das Ethylencarbonat als Verantwortlich für die Bildung einer stabilen SEI [77]. Auch die Zersetzung des Dimethylcarbonat ($C_2H_6OCO_2$) führt nach Rkt. 14 zu der Bildung von Li_2CO_3 und damit zu der Bildung von LiF [42, 69].



Hierbei wird allerdings Wasser benötigt, welches sich meist direkt durch das PF_5 zu Flusssäure umsetzt. Die Reaktionsprodukte POF_3 , O_2 , CO_2 und H_2O reagieren nach den in Rkt. 15 gezeigten Schemata weiter [42, 69, 92].

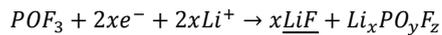


Außerdem finden noch die Reaktionen



und

Rkt. 16



statt [42]. Sowohl das Alkylcarbonat CH_3OCO_2Li , das Polycarbonat $(CH_2OCO_2Li)_2$, die Salze LiF , Li_2O , Li_2CO_3 , $LiOH$, als auch die Phosphate Li_xPOF_y , Li_3PO_4 , Li_xPF_{3-x} und P_2O_5 können in der SEI nachgewiesen werden [81, 87]. In den Reaktionsgleichungen sind diese unterstrichen.

Im Zuge der SEI-Bildung lagern sich die anorganischen Verbindungen LiF , Li_2O , Li_2CO_3 und $LiOH$ vorwiegend direkt auf der Anodenoberfläche ab [67]. Organische Verbindungen wie die Poly- und Alkylcarbonate werden dahingegen eher an der Grenzfläche zu dem Elektrolyten gefunden [67]. Die Struktur der Deckschicht ist somit heterogen [93]. Die anorganischen Bestandteile bilden eine dichte Schicht und fungieren als reiner Lithiumionenleiter [80]. Als Grund für diesen heterogenen Aufbau der SEI wird die zyklische Auflösung der organischen Bestandteile im Elektrolyten und deren Wiederabscheidung auf der Elektrodenoberfläche während des Zellbetriebes beschrieben [42, 94].

7. Ausbalancieren von Vollzellen

Bei kommerziellen Zellen ist ein richtiges ‚Balancing‘ der Batterie sehr wichtig. Hierunter versteht man die Abstimmung der Kapazitäten der Anode und der Kathode aufeinander. Werden diese nicht korrekt gewählt, kann es zu Leistungseinbußen oder zum Kurzschluss der Batterie kommen. Die Zellen einer Lithium-Ionen-Batterie bestehen üblicherweise aus einer Kathode und einer Graphitanode. Die Kathode ist beim Zusammenbau der Batterie voll lithiiert, das Graphit vollständig delithiiert. Grund hierfür sind Sicherheitsrisiken aufgrund der hohen Reaktivität von lithiiertem Graphit. Die Kapazität der Kathode bestimmt somit die Menge Lithium, die in der Zelle zur Verfügung steht. Während der ersten Zyklen einer Lithium-Ionen-Batterie finden die in **Kapitel IV.6** beschriebenen Nebenreaktionen statt. Diese führen zu der Bildung einer SEI auf den Anoden, die für den Betrieb der Batterie essentiell ist (vgl. **Kapitel IV.4**). Sie werden ‚Formierung‘ genannt. Da die Nebenreaktionen einen großen Anteil des freien Lithiums binden, reduziert die Formierung die Kapazität der Zelle. Um eine möglichst hohe Kapazität für den Gebrauch der Batterie zu garantieren, ist es üblich die Menge des eingebrachten Lithiums so groß wie möglich zu wählen. Hierbei kann es nun zu verschiedenen Szenarien kommen [95]:

- **Die Menge des in die Zelle eingebrachten Lithiums übersteigt die Kapazität der Anode:**
In **Kapitel IV.3.2** wurde bereits die Spannungskennlinie des Graphits beschrieben. Im voll lithiierten Zustand nähert diese sich asymptotisch an 0 V vs. Li/Li⁺ an. Es gibt somit keinen Spannungssprung, der die vollständige Lithiierung anzeigt. Ist nun mehr Lithium in der Zelle vorhanden als in die Graphitanode interkalieren kann, so lagert sich dieses beim Laden der Batterie auf der Oberfläche der Anode als metallisches Lithium ab. Dies kann zu der Bildung von Dendriten und dem Kurzschluss der Zelle führen [96].
- **Die Menge des in die Zelle eingebrachten Lithiums liegt unter der Kapazität der Anode:**
Die Formierung immobilisiert einen erheblichen Teil des frei verfügbaren Lithiums in der Zelle. Dies hat zur Folge, dass die Kathode während des Entladevorgangs nicht mehr vollständig lithiiert werden kann. Der Spannungsknick, der dies kathodenseitig anzeigt, wird nicht erreicht. Da die Zellspannung durch die Differenz der Elektrodenpotentiale gegeben ist, wird die Anode nun über ihre Entladeschlussspannung entladen. Neben der geringeren Kapazität der Batterie kann dies zu der Zersetzung des Anodenmaterials und zur Korrosion des Stromsammlers führen [45].

In **Abbildung 21** sind diese beiden Szenarien skizziert. Die Rechtecke im oberen Bereich der Abbildungen symbolisieren die Verhältnisse der Elektroden zueinander. Der schraffierte Bereich gibt dabei die Menge des Lithiums an, das in der Zelle vorhanden ist. Im unteren Bereich der Abbildungen sind die Spannungskennlinien der Elektroden für den jeweiligen Fall gegeneinander aufgetragen. Auf **Abbildung a)** ist der erste Fall dargestellt, wenn die Menge des in die Zelle eingebrachten Lithiums die Kapazität der Anode übersteigt. Die Ladeschlussspannung unterscheidet sich von der Spannung zwischen den Spannungsplateaus der Elektroden nur um 0,1 V. Der Bereich in dem die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Elektrodenoberfläche stattfindet ist rot hinterlegt. Auf **Abbildung b)** ist hingegen der Fall dargestellt, bei dem die Menge des in die Zelle eingebrachten Lithiums unter der Kapazität der Anode liegt. Die Situation in einer frischen Zelle ist hier durch die schwarzen Linien dargestellt. Wird während des Betriebs Lithium in der Zelle verbraucht kann das Kathodenmaterial nicht mehr vollständig lithiiert werden. Die Spannungskennlinien verschieben sich dann

gegeneinander. Dieser Fall ist durch die orangefarbenen Kurven dargestellt. Um die Entladeschlussspannung von 2 V zu erreichen wird die Graphitanode, wie durch die orangefarbene gestrichelte Linie dargestellt, tiefentladen.

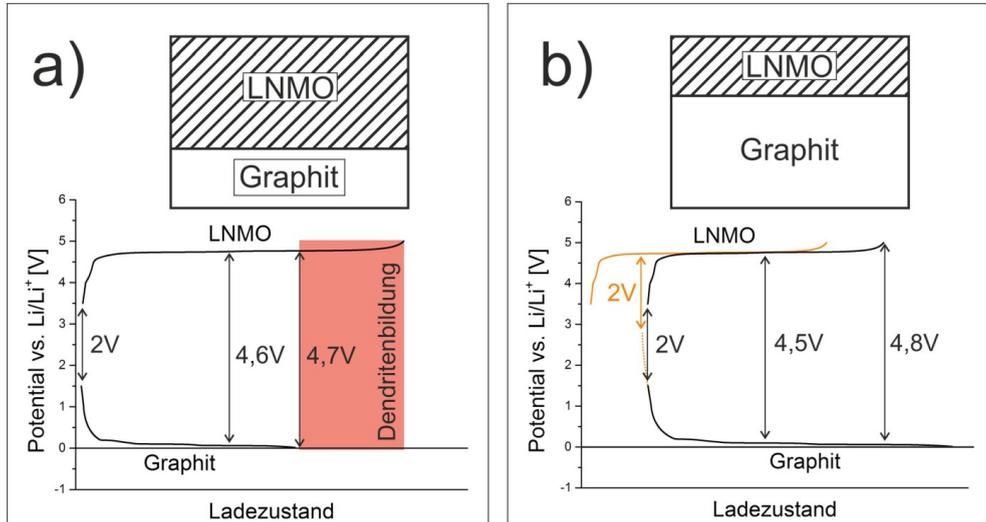


Abbildung 21: Zwei mögliche Szenarien des Balancings mit einer Graphitanode. Bild a) zeigt den Fall, wenn die Menge des Lithiums in der Zelle die Kapazität der Graphitanode übersteigt. Bild b) zeigt den Fall, wenn die Menge des Lithiums in der Zelle viel niedriger ist als die Kapazität der Graphitanode. Die schraffierten Bereiche stellen die Lithiummenge dar.

Idealerweise muss die Kapazität der Kathode somit um die Menge Lithium überdimensioniert werden, den die Formierung verbraucht. Zudem muss die Entladeschlussspannung auf der Kathodenkennlinie um diesen Betrag verschoben werden. Es ist somit sehr wichtig die Prozesse in der Zelle genau zu kennen.

Die Spannungskennlinie des in dieser Arbeit eingesetzten Anodenmaterials $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ besitzt sowohl im vollständig lithiierten als auch im vollständig delithiierten Zustand einen Potentialsprung. Dies erleichtert das Balancing der Vollzellen und lässt Paarungen zu, die mit Graphitanoden nicht möglich sind. Das Balancing der in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenpaarungen wird in **Kapitel V.2.2** ausführlich besprochen.

B. Untersuchungsmethoden

8. Elektrochemische Charakterisierung

Elektrochemische Charakterisierungen können *in-situ* oder *in-operando* durchgeführt werden. *In-situ* Untersuchungen finden in der elektrochemischen Zelle statt, deren Betrieb hierfür allerdings kurz unterbrochen werden muss. *In-operando* Messungen hingegen können in der Messzelle, während des Betriebs der Zelle stattfinden. Dies ist ein entscheidender Vorteil und stellt somit eine geeignete Methode dar, um die Vorgänge in der Zelle während des Betriebs zu untersuchen. Die Kapazität der elektrochemischen Zelle wird beim Zyklisieren durch den Kapazitätstest bestimmt. Die Ermittlung des Batteriezustandes (SoH) der Zelle ermöglicht einen Rückschluss auf den Grad der Zellalterung. Der Ladezustand ist wichtig, um die Zelle für die Untersuchung zu charakterisieren. Durch die Zyklovoltammetrie lassen sich die Reaktionen im Zellinneren *in-situ* spannungsabhängig beobachten, wobei die Vorschubspannung variiert werden kann. Die Methode der differentiellen Kapazitätsanalyse ermöglicht es ebenfalls die Reaktionen im Zellinneren, spannungsabhängig zu beobachten. Diese Untersuchungen können *in-operando*, für jeden einzelnen Zyklus durchgeführt werden. Durch die Impedanzspektroskopie kann der Widerstand der Zelle bestimmt werden und die Nebenreaktionen, die dazu beitragen.

8.1. Kapazitätstest

Die Kapazität Q einer Batterie ist eine ihrer wichtigsten charakteristischen Größen. Sie beschreibt die Menge an Ladung, die in der Batterie gespeichert werden kann. Ihre Definition ist in Gl. 6 angegeben.

$$Q = n_i z_i F \quad \text{Gl. 6}$$

Somit ist die Kapazität Q das Produkt aus den geflossenen Ladungsträgern n_i , deren Ladungszahl z_i und der *Faraday-Konstante* F . Sie wird ermittelt, indem die angelegte Stromstärke I nach Gl. 7 über die Zeit Δt integriert wird.

$$Q = \int_{\Delta t} I dt \quad \text{Gl. 7}$$

Der Kapazitätstest erfolgt durch Zyklisierung der Batterie zwischen Lade- und Entladeschlussspannung. Aus der verstrichenen Zeit und dem angelegten Strom eines vollständigen Lade- bzw. Entladezyklus kann die Lade- bzw. Entladekapazität der Messzelle ermittelt werden. Wenn die Batterien mit einem konstanten Strom ge- und entladen werden, reduziert sich Gl. 8 zu:

$$Q = I \Delta t \quad \text{Gl. 8}$$

Ein weiterer wichtiger elektrochemischer Kennwert ist die *coulombsche Effizienz* der Batterie. Diese gibt in Prozent an, welche Menge der in die Batterie geflossenen Ladung wieder abgerufen werden kann. Ihre Ermittlung erfolgt wie in Gl. 9 dargestellt durch den Quotienten der Entladekapazität $Q_{Entlade}$ und der Ladekapazität Q_{Lade} .

$$\text{coulombsche Effizienz} = \frac{Q_{Entlade}}{Q_{Lade}} \times 100 \% \quad \text{Gl. 9}$$

Sowohl die Kapazität als auch die *coulombsche Effizienz* einer Zelle können für jeden einzelnen Zyklus berechnet werden. Die Abnahme der Kapazität mit der Zyklenzahl gibt Aufschluss über das Maß und die Geschwindigkeit der Zellalterung. Eine Veränderung der *coulombschen Effizienz* mit den Zyklen gibt Hinweis darauf, ob und in welchem Maße Nebenreaktionen in der Zelle stattfinden.

8.2. Batteriezustand (SoH)

Um den aktuellen Grad der Alterung einer Batterie zu bestimmen, wurde der sogenannte Batteriezustand SoH (engl. State of Health) eingeführt. Dieser kann auf zwei verschiedene Arten definiert werden. Entweder berechnet er sich aus dem Quotienten der aktuellen Kapazität $Q(t)$ und der Kapazität der Zelle zu Beginn ihrer Lebenszeit $Q(t_0)$ (Gl. 10) oder aus dem Quotienten des aktuellen Innenwiderstandes der Zelle $R(t)$ und des Innenwiderstandes zu Beginn ihrer Lebenszeit $R(t_0)$ (Gl. 11).

$$\text{SoH}_Q(t) = \frac{Q(t)}{Q(t_0)} \times 100 \% \quad \text{Gl. 10}$$

$$\text{SoH}_R(t) = \frac{R(t)}{R(t_0)} \times 100 \% \quad \text{Gl. 11}$$

In dieser Arbeit wird der SoH_Q verwendet, da er sich einfach aus Zyklierungsexperimenten ermitteln lässt. Der SoH_Q gibt prozentual die Kapazitätsmenge $Q(t)$ an, die auf die Anfangskapazität $Q(t_0)$ bezogen noch aus der Zelle entladen werden kann. Da dieser Wert relativ ist, können Batteriezustände verschiedener Zellen mit unterschiedlichen Anfangskapazitäten miteinander verglichen werden.

8.3. Ladezustand (SoC)

Der Ladezustand einer Zelle wird mit SoC (engl. State of Charge) abgekürzt. Er gibt prozentual die Menge Ladung an, die sich auf ihre aktuelle Gesamtkapazität bezogen in der Zelle befindet. Er bezeichnet also den „Füllstand“ der Batterie. Es gibt verschiedene Möglichkeiten ihn zu bestimmen, die zwei für diese Arbeit relevanten sind in Gl. 12 und Gl. 13 angegeben.

$$SoC = \frac{Q_{geladen}}{Q(t)} \times 100 \% \quad \text{Gl. 12}$$

$$SoC = \left(1 - \frac{Q_{entnommen}}{Q(t)}\right) \times 100 \% \quad \text{Gl. 13}$$

Wird der Ladezustand, wie in Gl. 12 gezeigt, beim Laden einer Batterie ermittelt, so ergibt er sich aus dem Quotienten der eingebrachten Ladungsmenge $Q_{geladen}$ und der aktuellen Gesamtkapazität der Zelle $Q(t)$. In Gl. 13 hingegen wird der Ladezustand beim Entladen der Zelle ermittelt. $Q_{entnommen}$ ist dann die aus der Zelle entnommene Ladung. Zur Einstellung eines bestimmten Ladezustandes wurde in dieser Arbeit die Bestimmung nach Gl. 12 verwendet.

8.4. Zyklovoltammetrie

Die Methode der Zyklovoltammetrie wird eingesetzt, um Prozesse in einer elektrochemischen Zelle spannungsabhängig (potentiostatisch) zu untersuchen. Bei diesen Messungen wird das Zellpotential variiert und gleichzeitig der Stromfluss gemessen. Bei einem Zyklovoltammogramm wird das Potential im allgemeinen Sägezahnförmig zwischen dem gewählten Start- und Endpunkt verändert. In **Abbildung 22** ist dies beispielhaft dargestellt [97].

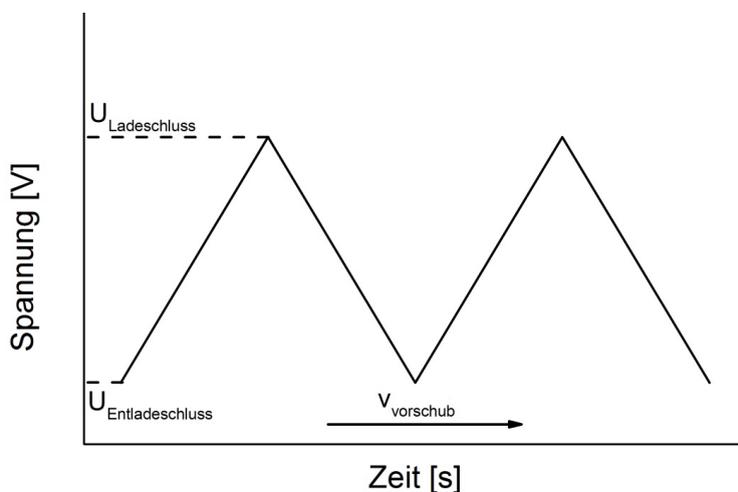


Abbildung 22: Sägezahnspannung im Zyklovoltammogramm; entlehnt aus [97].

Im Falle der Batteriecharakterisierung ist der Start- bzw. Endpunkt in der Regel durch die Entladeschlussspannung $U_{Entladeschluss}$ bzw. die Ladeschlussspannung $U_{Ladeschluss}$ gegeben. Ein

Zyklovoltammogramm entspricht somit einem vollständigen Zyklus der Batterie. Die Vorschubgeschwindigkeit $v_{Vorschub}$ ist nach Gl. 14 definiert als die Änderung der Spannung dU mit der Zeit dt .

$$v_{Vorschub} = \frac{dU}{dt} \quad \text{Gl. 14}$$

In der Zelle finden während eines Zyklus verschiedene elektrochemische Prozesse statt. Steigt das Zellpotential an, werden einige Zellkomponenten oxidiert. Ist die Reaktion reversibel, werden diese Komponenten wieder reduziert, wenn das Potential abnimmt. Dabei markiert ein Anstieg des Stromflusses durch die Zelle den Beginn und die Abnahme des Stromflusses das Ende eines solchen Prozesses. Eine Auftragung des gemessenen Stromes gegen die angelegte Spannung ermöglicht somit die elektrochemischen Prozesse in der Zelle nach dem Zellpotential zu trennen. Ein exemplarisches Zyklovoltammogramm ist in **Abbildung 23** am Beispiel einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ Halbzelle gezeigt [97].

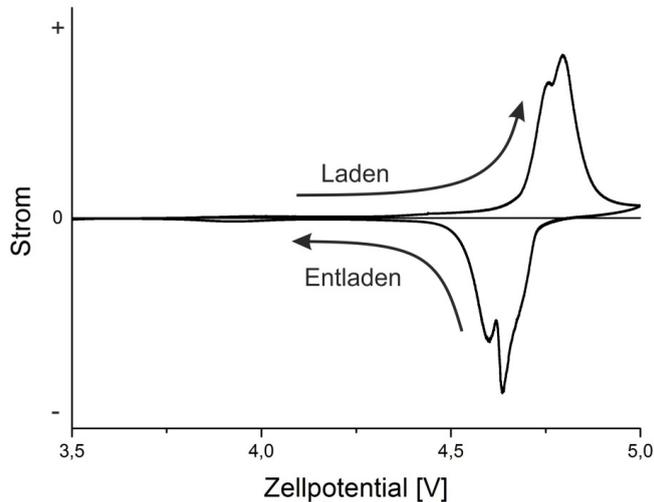


Abbildung 23: Beispiel eines Zyklovoltammogramms an dem System $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$.

Ein positiver Strom in **Abbildung 23** ist mit dem Ladevorgang, ein negativer mit dem Entladevorgang des Akkumulators verbunden. In beiden Stromrichtungen finden sich dominante Peaks, welche dem Ausbau (laden) bzw. der Einlagerung (entladen) der Lithium-Ionen in das Kathodenmaterial und der dabei stattfindenden Phasenumwandlungen entsprechen. Bei irreversiblen Nebenreaktionen findet keine Rückreaktion statt und der entsprechende Peak fehlt im Diagramm [98].

Ein wichtiger Faktor bei der Aufnahme eines Zyklovoltammogramms ist die Vorschubgeschwindigkeit. Je schneller diese gewählt wird, umso wahrscheinlicher ist es, dass die verschiedenen elektrochemischen Prozesse in der Zelle zeitgleich ablaufen und sich überlappen. Eine Trennung ist dann nicht mehr möglich. Zudem können durch zu schnelles Laden oder Entladen Zerstörungen in der Zelle auftreten. Je langsamer sie gewählt wird, umso näher kommt man den

Bedingungen einer coulometrischen Titration. Hier ändert man das Potential in möglichst kleinen Schritten und wartet vor jedem weiteren Schritt auf die Gleichgewichtseinstellung in der Zelle (Strom = 0), bevor der nächste beginnt. Die Zelle stellt somit bei jeder Spannungsstufe ihr Gleichgewicht ein. Finden in der Zelle irreversible Zersetzungsprozesse statt, würden diese erst enden, wenn sich der Ausgangsstoff vollständig zersetzt hat oder eine Sättigung eintritt [99].

Wenn in einem Zyklovoltammogramm ein kompletter Lade/Entlade-Zyklus der Batterie abgebildet wird, lässt sich die Vorschubgeschwindigkeit mit der sogenannten C-Rate vergleichen. Die C-Rate gibt nach Gl. 15 an, mit welcher Geschwindigkeit eine Batterie geladen oder entladen wird.

$$C - Rate = \frac{I_{Lade/Entlade}}{Q_{Zelle}} \quad \text{Gl. 15}$$

Hierzu wird der konstante Lade- bzw. Entladestrom $I_{Lade/Entlade}$ durch die Zellkapazität Q_{Zelle} dividiert. Das Ergebnis ist die entsprechende C-Rate mit der Einheit $[h^{-1}]$. Diese Einheit wird üblicherweise durch den Buchstaben ‚C‘ ersetzt. Der Kehrwert der C-Rate gibt somit die benötigte Zeit an, um die Batterie mit dem angelegten Strom zu laden oder zu entladen.

Über die C-Rate lässt sich eine geeignete Vorschubgeschwindigkeit abschätzen, um Zerstörungen im Elektrodenmaterial zu vermeiden. Diese sollte, je nach Elektrodenmaterial, in dem Bereich von 0,1 - 1 C gewählt werden. Die Einstellbarkeit der Vorschubgeschwindigkeit ist gleichzeitig auch der große Vorteil dieser Methode, da somit die elektrochemischen Prozesse in der Zelle getrennt voneinander betrachtet werden können.

8.5. Differentielle Kapazität

Die Methode der differentiellen Kapazität ist komplementär zur Zyklovoltammetrie. Sie wird speziell für die Untersuchung von Batterien eingesetzt. Bei dieser Methode wird nach Gl. 16 die Änderung der Ladung der Batterie dQ mit einer Spannungsänderung dU gegen die Spannung U_{Zelle} , bei der diese Änderung erfolgt, aufgetragen [100].

$$y = \frac{dQ}{dU} \quad \text{Gl. 16}$$

$$x = U_{Zelle}$$

Bei der Zyklovoltammetrie findet die Untersuchung der Zelle potentiostatisch statt. Die Spannung wird für die Messung variiert und die Stromantwort gemessen. Die Zyklisierung einer Zelle erfolgt hingegen galvanostatisch. Der Strom wird hierbei konstant gehalten und die Spannungsantwort der Zelle gemessen. Aus diesem Grund muss die Zyklisierung der Zelle für eine Impedanzmessung unterbrochen werden, die Berechnung der differentiellen Kapazität kann jedoch direkt aus den Messdaten während einer Zellzyklisierung (*in-operando*) erfolgen. Finden in der Zelle Phasenumwandlungen statt, nimmt sie viel Ladung auf. Die Spannung bleibt während dieser Reaktion allerdings nahezu konstant. Somit ändert sich die aufgenommene Ladung stark und die

Spannung kaum. In dem Diagramm der differentiellen Kapazität zeichnet sich in diesem Fall ein Peak ab. Ein solches Diagramm ist in **Abbildung 24** beispielhaft gezeigt [101].

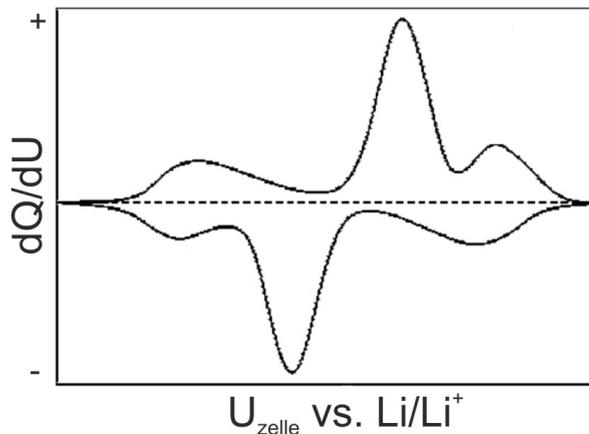


Abbildung 24: Beispiel eines Diagramms der differentiellen Kapazität; entlehnt aus [102].

Im oberen Bereich der Abbildung ($dQ/dU > 0$) ist die Ladekurve, im unteren Bereich ($dQ/dU < 0$) die Entladekurve dargestellt. Die verschiedenen Prozesse, die zur Alterung einer Batterie beitragen, wirken sich unterschiedlich auf die differentielle Kapazität aus. Mögliche Veränderungen und die damit verbundenen Prozesse sind:

- Gleichmäßiger Intensitätsverlust aller Peaks. Dies weist auf den Verlust von Aktivmaterial in der Zelle hin. Sowohl der Verlust von elektrochemisch aktivem Lithium als auch der Kontaktverlust von Kathodenpartikeln können Gründe dafür sein [102].
- Änderung der Intensität einzelner Peaks oder Auftauchen neuer Peaks im Diagramm. Dies weist auf eine Änderung in der Zellchemie hin. Das Auftreten von Nebenreaktionen oder Zersetzungsreaktionen in der Zelle können dies verursachen [102].
- Gleichmäßige Verschiebung aller Peaks zu höheren Potentialen auf der Ladekurve und zu niedrigeren Potentialen auf der Entladekurve. Dies deutet auf einen Anstieg des *ohmschen Widerstandes* in der Zelle hin. Grund hierfür kann die Bildung von Deckschichten, aber auch die Zersetzung des Elektrolyten oder des Elektrodenmaterials sein [102].

Somit lassen sich bereits durch diese Methode Untersuchungen hinsichtlich der Zellalterung, der Deckschichtbildung, der Elektrolytoxidation und des Kapazitätsverlustes der Elektroden während der Zyklierung der Batterie durchführen [103]. Da keine Referenzelektrode benötigt wird, eignen sich diese Messungen besonders für die Untersuchung kommerzieller Zellen. Hierdurch lassen sich aber auch einfach Untersuchungen *in-operando* an Laborzellen durchführen, ohne extra eine Referenzelektrode in das Gehäuse einbringen zu müssen [104].

Anders als bei der Zyklovoltammetrie muss die Zyklisierung der Zelle für die Messung der differentiellen Kapazität nicht unterbrochen werden. Gleichzeitig ist es möglich die differentielle Kapazität für jeden einzelnen Zyklus der Zelle auszuwerten. Veränderungen in der Zelle können somit sehr gut aufgelöst betrachtet werden.

8.6. Elektrochemische Impedanzmessungen

Die Impedanzspektroskopie stellt eine Standardmethode bei der elektrochemischen Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien dar. Durch sie kann die Entwicklung der chemischen Prozesse in der Batterie mit zunehmender Zellalterung untersucht werden. Die Methode arbeitet dabei, wie alle elektrochemischen Methoden, zerstörungsfrei und kann *in-situ* eingesetzt werden. Die verschiedenen elektrochemischen Prozesse in einer Zelle lassen sich hinsichtlich ihres kapazitiven, induktiven oder resistiven Verhaltens beschreiben. Phasengrenzen haben im Allgemeinen einen kapazitiven Anteil und einen resistiven Anteil. Ersterer bildet die Doppelschichtphänomene ab und letzterer den Ladungstransfer. Reine elektrische Transportprozesse in der Volumenphase haben nur einen resistiven Anteil. Gemeinsamer ionischer und elektronischer Ladungstransport, der als Diffusionsprozess einer neutralen Komponente zu (langsamen) Konzentrationsänderungen führt, zeigt sich als sogenannte Warburg-Impedanz bei niedrigen Anregungsfrequenzen. Prozesse an Grenzflächen treten bei höheren Anregungsfrequenzen auf. Eine Zelle aus Elektroden und Elektrolyt lässt sich im einfachen Falle durch folgende ‚Ersatzschaltung‘ beschreiben.

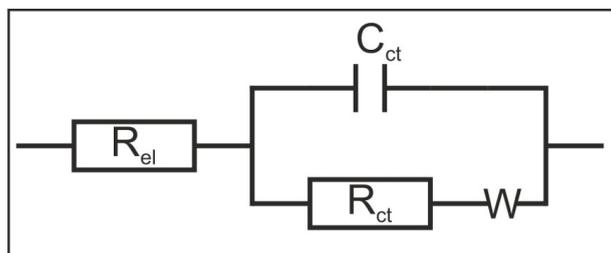


Abbildung 25: Ersatzschaltbild einer Elektrode in einem Elektrolyten.

Für die Messung wird eine elektrochemische Zelle mit einer sinusförmigen Spannung aus ihrem Gleichgewichtszustand ausgelenkt und die Stromantwort des Systems gemessen. Aus der Stromantwort (Amplitude und Phasenverschiebung) lässt sich (analog zum Gleichspannungswiderstand) ein komplexer Wechselspannungswiderstand (Impedanz) errechnen. Der typische Frequenzbereich liegt zwischen 100 kHz und 10 mHz. Wird das System ausgelenkt, beginnen die Elektronen und Ionen in der Zelle ihre Position zu ändern [105, 106].

Die Bestimmung des Wechselstromwiderstandes $Z(\omega)$ erfolgt analog nach dem ohmschen Gesetz in Gl. 17 durch Division der Wechselspannung $U(t)$ durch den Wechselstrom $I(t)$.

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad \text{Gl. 17}$$

Das System wird durch eine Wechselspannung angeregt. Die Antwort des Systems ist ein Wechselstrom, der gegen die Spannungskurve um den Winkel $\Delta\Phi$ Phasenverschoben ist. Diese können durch Gl. 18 ausgedrückt werden [97].

$$\begin{aligned} U(t) &= U_0 \sin(\omega t + \Phi_U) = U_0 e^{i(\omega t + \Phi_U)} \\ I(t) &= I_0 \sin(\omega t + \Phi_I) = I_0 e^{i(\omega t + \Phi_I)} \end{aligned} \quad \text{Gl. 18}$$

Die Wechselspannung setzt sich also aus der Amplitude U_0 , der Kreisfrequenz ω , dem Phasenwinkel Φ_U und der Zeit t zusammen. i beschreibt die imaginäre Zahl $\sqrt{-1}$. Im Falle des Wechselstroms wird die Amplitude durch I_0 und der Phasenwinkel mit Φ_I bezeichnet. Sie hängen vom gemessenen System und der Messfrequenz ab [97].

Der Wechselstromwiderstand (Impedanz) der Zelle ist dann durch Gleichung Gl. 19 gegeben.

$$Z(\omega) = \frac{U_0 e^{i(\omega t + \Phi_U)}}{I_0 e^{i(\omega t + \Phi_I)}} = Z_0 e^{i\Delta\Phi} = Z_0 (\cos \Delta\Phi + i \sin \Delta\Phi) \quad \text{Gl. 19}$$

Z_0 beschreibt den Quotienten der Spannungsamplitude U_0 und der Stromamplitude I_0 und $\Delta\Phi$ den Phasenverschiebungswinkel der beiden Kurven. Die komplexe Größe Impedanz setzt sich aus einem Realteil Z' und einem Imaginärteil Z'' zusammen. Diese sind in Gl. 20 aufgeführt [97].

$$\begin{aligned} Z' &= Z_0 \cos \Delta\Phi \\ Z'' &= -Z_0 \sin \Delta\Phi \end{aligned} \quad \text{Gl. 20}$$

Zur Analyse der Impedanzspektren wird der Realteil gegen den Imaginärteil in einem *Nyquist-Plot* aufgetragen. Diese Auftragung ist hilfreich bei der Erstellung des Ersatzschaltbildes. Dennoch können bei komplizierteren Prozessen verschiedene Schaltbilder dasselbe Ergebnis liefern. Ihre korrekte Interpretation ist somit für das Resultat der Messung sehr wichtig. Ein solches Diagramm ist schematisch in **Abbildung 26** zu sehen.

Der hier dargestellte *Nyquist-Plot* zeigt ein charakteristisches Verhalten für eine Elektrode einer Lithium-Ionen-Batterie. Die Verschiebung der Kurve in Z' -Richtung, der Halbkreis und die Gerade stellen unterschiedliche Prozesse in der Zelle dar. Jeder dieser Prozesse und somit auch jedes Element des Diagramms kann durch ein elektronisches Bauteil in einem Ersatzschaltbild abgebildet werden. Das Ersatzschaltbild dieses *Nyquist-Diagramms* entspricht dem zuvor in **Abbildung 25** gezeigten und ist nochmals im oberen Teil der Abbildung eingefügt. Durch die Zuordnung der Messwerte zu den Bauteilen erhält man gleichzeitig die Kenngrößen der Prozesse.

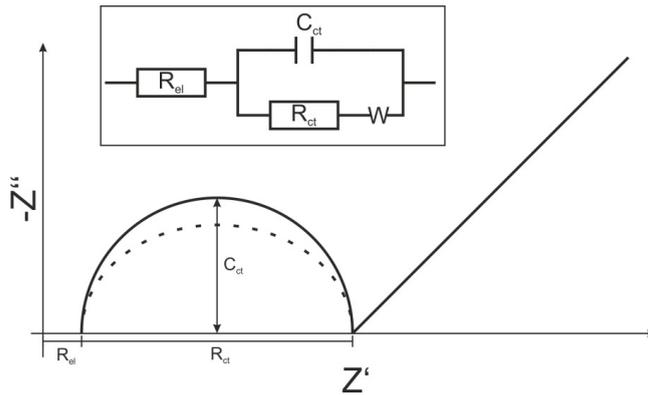


Abbildung 26: Unten: Schematische Darstellung des Nyquist-Plots einer idealen (durchgezogene Linie) und realen (gestrichelte Linie) Lithium-Ionen-Batterie. Einschub: Mögliches Ersatzschaltbild der idealen Batterie; entlehnt aus [67].

In **Abbildung 26** stellt die Verschiebung der Kurve den *ohmschen Widerstand* R_{el} in der Zelle dar. Dieser wird durch den Widerstand des Elektrolyten und die Kontaktwiderstände der Messleitungen hervorgerufen. Der Halbkreis bildet die Elektrodenoberfläche ab. Diese besitzt einen Widerstand gegen den Ladungsaustausch zwischen der festen Elektrode und dem flüssigen Elektrolyten. Der sogenannte *charge transfer Resistance* R_{ct} . Außerdem bildet sich über der Elektrode eine elektrische Doppelschicht C_{ct} . Diese kann theoretisch als Kondensator betrachtet werden. Im Ersatzschaltbild wird diese Kombination mit einem Widerstand R_{ct} dargestellt, der parallel zu einem Kondensator C_{ct} angeordnet ist. Der Durchmesser des Halbkreises auf der Z' -Achse wird hierbei von der Größe des Widerstands bestimmt, die Höhe in Z'' -Richtung durch die Kapazität des Kondensators. Dies gilt allerdings nur bei einer idealen Elektrode. In der Praxis sind Elektroden allerdings oft porös und inhomogen. Der Halbkreis wird dadurch, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet, gestaucht. Um dieses Verhalten anzunähern, wird der Kondensator durch ein sogenanntes *constant phase element* CPE_{ct} ersetzt. Die Gerade beschreibt die Diffusion der Ionen in den Elektroden und wird über ein Warburg-Element W angenähert [105, 107].

9. Spektroskopische Methoden

Neben den oben beschriebenen elektrochemischen Methoden werden in dieser Arbeit verschiedene spektroskopische Analysen durchgeführt. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) bildet die Probenoberfläche visuell ab und erlaubt es, bei geeigneter Probenpräparation, Deckschichten auf der Probe zu beobachten. Die *energiedispersive Röntgenstrahlanalyse* (EDX) erlaubt es die Elemente der Probenoberfläche zu bestimmen. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) liefert Informationen über die Zusammensetzung der Verbindungen auf der Probenoberfläche. Die Ramanspektroskopie liefert Informationen über die Struktur und den Bindungszustand der Moleküle an der Probenoberfläche. Diese Methode eignet sich besonders für *in-situ*-Untersuchungen und kann somit zur Beobachtung der Probenoberfläche während der Zyklisierung eingesetzt werden.

9.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)/EDX-Analyse

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe visuell abgebildet. Hierzu wird ein Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Dieser kann auf verschiedene Arten erzeugt werden. Die einfachste Methode ist die Verwendung einer Glühkathode. Ein zu einem Filament gebogener Wolframdraht wird erhitzt und emittiert daraufhin Elektronen. Komplizierter ist die Erzeugung der Elektronen mittels Feldemission. An einer sehr feinen Spitze wird eine hohe elektrische Feldstärke angelegt. Die Elektronen tunneln daraufhin aus der Kathodenspitze. Die Emission findet im Gegensatz zum Filament nur an der Spitze statt. Die Emissionsquelle ist hierdurch ‚quasi‘-Punktförmig und der resultierende Elektronenstrahl kann bei der Feldemission besser fokussiert werden als bei der Erzeugung durch eine Glühkathode. In **Abbildung 27** ist der Strahlengang in einem klassischen Rasterelektronenmikroskop dargestellt [108].

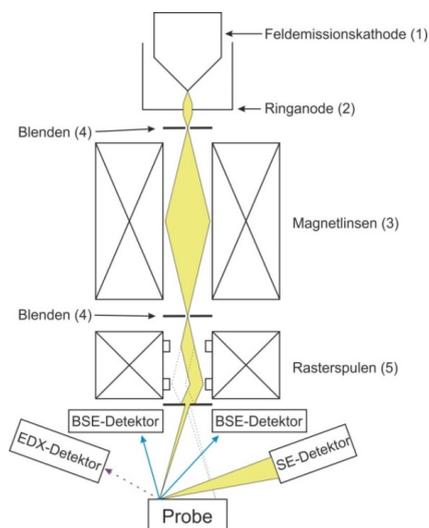


Abbildung 27: Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops; entlehnt aus [108].

Die aus der Feldemissionskathode (1) emittierten Elektronen werden durch Anlegen eines definierten elektrischen Feldes (Beschleunigungsspannung) zwischen der Kathode und einer Ringanode (2) beschleunigt. Dort treten sie als Elektronenstrahl aus. Dieser wird nun mittels verschiedener magnetischer und elektrostatischer Linsen (3) und Blenden (4) auf die Probenoberfläche fokussiert. Ein Satz Rastererspulen (5) bewegt den Strahl zeilenförmig über die Probenoberfläche. Durch die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe werden Augerelektronen, Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE, engl. Back Scattered Electrons) und Röntgenstrahlung erzeugt. Diese treten aus der Probenoberfläche aus und können dort detektiert werden. Überschüssige Elektronen werden über den Probenhalter abgeleitet. Um eine Wechselwirkung der Elektronen mit Atomen in der Gasphase zu vermeiden, finden die Messungen unter Hochvakuum statt. Der Entstehungsort der einzelnen Spezies in der Probe ist in **Abbildung 28** dargestellt [108].

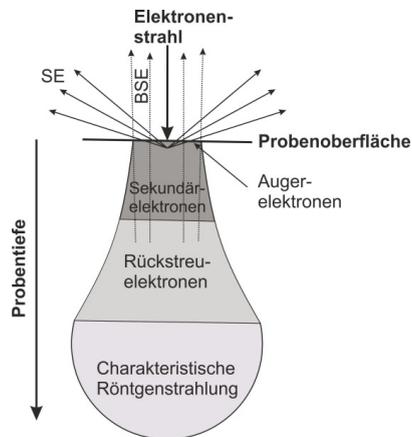


Abbildung 28: Anregungsbirne und relative Signaltiefe bei der Rasterelektronenmikroskopie; entlehnt aus [108].

Hier ist zu sehen, dass Sekundär- und Augerelektronen aus den obersten Atomlagen der Probe stammen, Rückstreuelektronen und die charakteristische Röntgenstrahlung können hingegen auch aus einer größeren Probentiefe stammen.

Sekundärelektronen entstehen durch elastische Stöße der eingestrahnten Elektronen mit den Elektronen der äußeren Atomschalen der Probelemente. Aufgrund ihrer niedrigen Energie werden sie schon nach einigen Nanometern in der Probe wieder absorbiert. Ihre Austrittstiefe beträgt 5 - 50 nm. Sie eignen sich besonders gut dazu, die Topographie der Oberfläche abzubilden. Ihre Analyse findet durch den SE-Detektor statt [109].

Durch elastische Stöße mit den Atomen des Probenmaterials werden auch die Elektronen des Elektronenstrahls wieder aus der Probe geschleudert. Diese heißen Rückstreuelektronen BSE und das Maß ihrer Rückstreuung hängt von der Ordnungszahl der Atome ab. Sie werden durch den BSE-Detektor eingefangen. Da Rückstreuelektronen eine Energie von einigen keV besitzen, werden diese

nicht so schnell absorbiert und bilden die Atomverteilung in tieferen Schichten der Probe ab. Ihre Austrittstiefe beträgt 0,5 – 6 μm [109].

Einige Primärelektronen schlagen kernnahe Elektronen aus den Atomen des Probenmaterials. Die frei gewordenen Plätze werden durch Elektronen aus höheren Atomshalen aufgefüllt. Bei diesem Prozess werden Röntgenquanten oder Augerelektronen mit elementspezifischer Energie frei. Die kinetische Energie von Augerelektronen ist atomspezifisch, hängt von der Ordnungszahl des Elementes ab und liegt im eV-Bereich. Die Energie der Elektronen bedingt ihre Reichweite im Feststoff. Aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Energie erreichen nur Augerelektronen aus den obersten Atomlagen der Probe die Oberfläche und können detektiert werden. Bilden sie sich in größerer Probentiefe, werden sie durch das Material wieder absorbiert. Ihre Analyse erfolgt in einem speziellen Detektor und erlaubt es, ein ordnungszahlabhängiges Kontrastbild der Probenoberfläche zu erstellen [109]. Im Gegensatz zu der Analyse von Augerelektronen oder Sekundärelektronen, die nur einen Elementkontrast abbilden, kann durch die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung eine eindeutige Elementzuordnung erfolgen. Diese Methode wird als *energie-dispersive Röntgenstrahlanalyse* (EDX) bezeichnet und bildet die Elementverteilung in der Probe ab. Sie wird durch einen EDX-Detektor registriert [109].

Die Rasterelektronenmikroskopie eignet sich somit sehr gut, um einen visuellen Eindruck der Probenoberfläche zu bekommen. Außerdem können die Elemente in der Probenoberfläche bestimmt und ihre Verteilung untersucht werden.

9.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen eingesetzt. Die Methode arbeitet zerstörungsfrei. Durch die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen werden aus der Probenoberfläche Photoelektronen emittiert. Da entsprechend der eingestrahlten Photonenenergie nur Elektronen aus den kernnahen Schalen emittiert werden, hängt deren Energie nur noch vom Oxidationszustand des Elements ab. Der Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers ist in **Abbildung 29** dargestellt.

In einer Röntgenquelle (1) werden Röntgenstrahlen erzeugt. Um Photoelektronen mit diskreten Bindungsenergien in der Probe zu erzeugen, sind monoenergetische Röntgenstrahlen nötig. Aus diesem Grund werden sie erst durch einen Monochromator (2) geleitet, bevor sie auf die Probe (3) treffen. Durch die Röntgenstrahlung werden Elektronen in kernnahen Atomorbitalen soweit angeregt, bis sie aus der Probe emittiert werden. Ein Elektron aus einer höheren Schale füllt das entstandene Loch auf und gibt seine überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung ab. Die kinetische Energie der abgestrahlten Photoelektronen ist charakteristisch für das Atomorbital des jeweiligen Elementes aus dem das Elektron stammt und dessen Bindungszustand [110].

Durch einen Satz Extraktionslinsen (4) am Eingang des Halbkugelanalysators (5) kann ein Bereich auf der Probe zur Analyse ausgewählt werden. Photoelektronen aus anderen Bereichen werden nicht in den Analysator geleitet. Zusätzlich verlangsamt ein Verzögerungsfeld innerhalb dieser Linsen die Elektronen bis sie eine bestimmte Energie erreichen. Diese wird als *pass energy* bezeichnet.

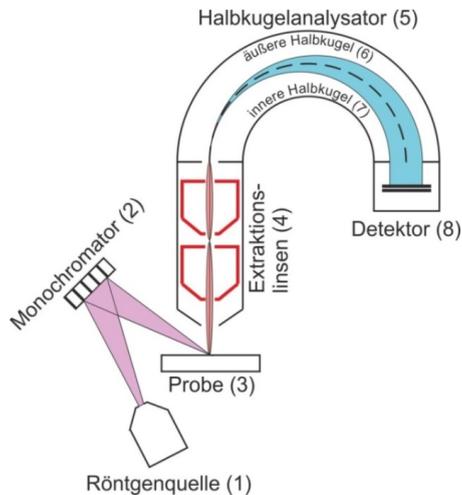


Abbildung 29: Strahlengang eines Röntgenphotoelektronenspektroskops; entlehnt aus [111].

Im Halbkugelanalyзатор (5) werden die eintreffenden Elektronen durch ein elektrisches Feld zwischen der äußeren (6) und der inneren Halbkugel (7) bogenförmig abgelenkt. Das Feld bleibt über die Messung konstant und entspricht der voreingestellten *pass energy*. Nur Photoelektronen mit dieser Energie erreichen durch den Analysator den Detektor (8). Durch die Variation des Verzögerungsfeldes an den Extraktionslinsen können verschiedene Elektronenenergien abgetastet werden. Dieses Vorgehen erhöht die Auflösung des Spektrometers über einen weiten Bindungsenergiebereich. Der Detektor besteht aus einem Sekundärelektronenvervielfacher und registriert die Anzahl der auftreffenden Elektronen. Zusammen mit der Stärke des Verzögerungsfeldes und der eingestellten *pass energy* lässt sich die Energie und Intensität der eingestrahnten Photoelektronen ermitteln. Je nach chemischer Umgebung des Atoms verschiebt sich die Bindungsenergie der ausgestrahlten Photoelektronen. Diese Methode kann somit dazu verwendet werden die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche Element- und Verbindungsspezifisch zu untersuchen [111].

9.3. Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie bietet die Möglichkeit die Struktur und Bindungsverhältnisse von Proben mit festem, flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand zu untersuchen. Die Methode beruht auf der Anregung von Molekülschwingungen in der Probe durch Laserstrahlung. Der generelle Aufbau eines Raman-Spektrometers ist in **Abbildung 30** skizziert.

In einem Lasergenerator (1) wird möglichst schmalbandige (monochromatische) Laserstrahlung erzeugt und über einen halbdurchlässigen Spiegel (2) auf die Probenoberfläche (3) geleitet. Ein Objektiv (4) fokussiert den einfallenden Laserstrahl auf der Probe.

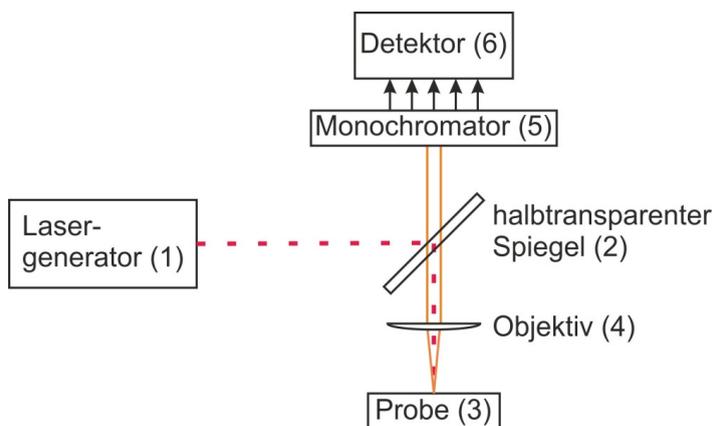


Abbildung 30: Schematischer Aufbau des verwendeten Ramanspektrometers; frei nach [111].

Sind die Moleküle polarisierbar, beginnen sie in dem elektromagnetischen Feld des Laserlichtes zu schwingen. Sie befinden sich damit in einem angeregten Zustand. Geben diese Moleküle nun die gesamte aufgenommene Energie wieder als Lichtquant ab, besitzt es die gleiche Energie wie das absorbierte Quant. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Polarisierbarkeit des Moleküls konstant bleibt und wird als *Rayleigh-Streuung* bezeichnet. Sie beschreibt die elastische Streuung von Licht. Ändert sich allerdings die Polarisierbarkeit des Moleküls, weicht die Energie des abgestrahlten Lichtquants von der Energie des absorbierten Quants ab. Hier existieren zwei Möglichkeiten. Verbleibt das Molekül in einem angeregten Zustand, ist die Energie des abgestrahlten Lichtquants um diesen Betrag kleiner. Befindet sich das Molekül bei seiner Anregung durch den Laserstrahl schon auf einem Zustand mit höherer Energie und fällt nach der Anregung auf seinen Grundzustand zurück, so ist die Energie des ausgestrahlten Lichtquants um diesen Betrag höher. Dieser Effekt wird *Stokes-* bzw. *Anti-Stokes-Streuung* genannt und tritt nur bei Molekülen auf, deren Polarisierbarkeit sich bei der Schwingung ändert. Die Energiedifferenz dieser inelastischen Streuung hängt von dem Schwingungszustand ab, in dem das Molekül nach der Anregung zurückfällt oder in dem sich das Molekül bei seiner Anregung befand. Sie sind charakteristisch für die Molekül- und Bindungsstrukturen des untersuchten Materials und so ermöglicht es die Ramanspektroskopie strukturelle sowie chemische Charakterisierungen durchzuführen [112]. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 31** schematisch dargestellt.

Im oberen Bereich der Abbildung sind die drei Fälle *Stokes-*, *Reileigh-*, und *Anti-Stokes-Streuung* in Bezug auf die Schwingungszustände ν der Probe dargestellt. $h\nu_A$ bezeichnet hierbei das eingestrahlte Licht, $h\nu_{Stokes}$, $h\nu_{Rayleigh}$ oder $h\nu_{Anti-Stokes}$ das von der Probe wiederausgestrahlte Licht. Im unteren Bereich der Abbildung ist die Verschiebung der Wellenlänge skizziert, die die *Stokes-* und *Anti-Stokes-Streuung* verursachen. Diese Verschiebung wird auch *Raman-Verschiebung* genannt.

Ein Teil der von der Probe zurückgestreuten *Rayleigh-*, *Stokes-* und *Anti-Stokes-Strahlung* wird wieder durch das Objektiv (4) (**Abbildung 30**) eingefangen und parallelisiert. Der halbtransparente Spiegel (2) ist in dieser Richtung durchlässig. Bevor die Streustrahlung den Monochromator (5) erreicht, wird

der größte Anteil der *Rayleigh-Strahlung* herausgefiltert. Im Monochromator wird das Streulicht nach seiner Wellenlänge aufgespalten und seine Intensität anschließend in einem Detektor (6) erfasst [111].

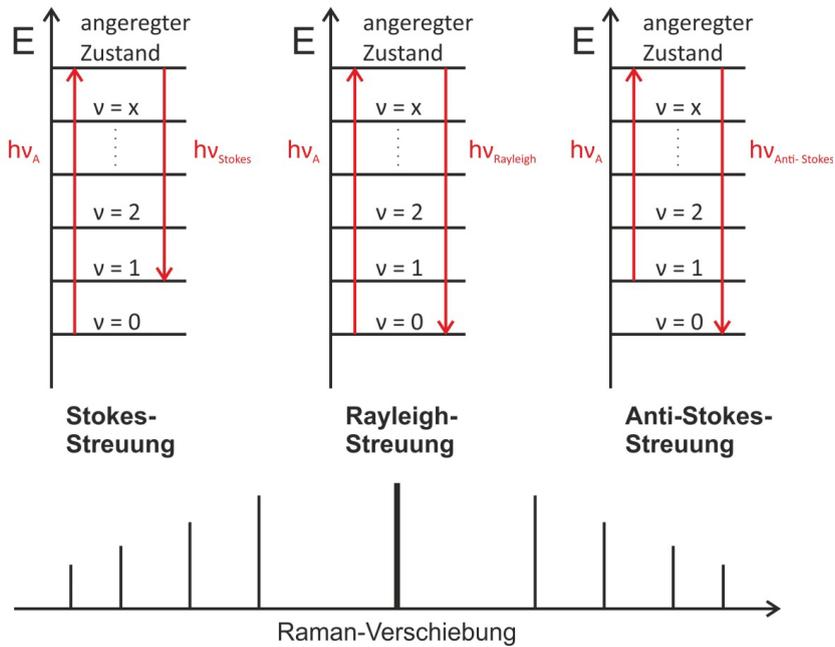


Abbildung 31: Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung von Licht. Im oberen Bereich der Abbildung sind die Schwingungszustände der Probe dargestellt. Im unteren Bereich ist die Verschiebung der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts zu sehen, die durch die Stokes- und Anti-Stokes-Streuung verursacht wird.

Da die Probe durch einen Laser angeregt wird und die zurückgestreute Strahlung ebenfalls aus Licht besteht, kann der Strahl recht einfach in ein Probengehäuse eingekoppelt werden. Diese Methode eignet sich somit für *in-situ*- und *in-operando*-Untersuchungen der Probenoberfläche.

V. Probenpräparation und Experimente

1. Herstellung der benötigten Batteriebestandteile

In dieser Arbeit werden Zellen mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und Graphitelektroden untersucht. Die Herstellung der beiden Elektroden mit Oxiden vom Spinelltyp erfolgt im Labor und wird im Folgenden beschrieben. Die Graphitanoden wurden hingegen als Scheibenelektroden von der Firma *Customcells* zugekauft. Außerdem wird im Folgenden die Präparation der verwendeten Elektrolytlösung mit dem Leitsalz LiPF_6 besprochen.

1.1. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden

Für die Herstellung der Elektroden wird zuerst eine Tinte aus Aktivmaterial, Leitruß, Binder und Lösungsmittel hergestellt. Diese besteht im Falle der Hochvoltkathoden aus 85 Gew.-% $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Pulver von *SIGMA-ALDRICH*[®] mit einer Körnung von $< 0,5 \mu\text{m}$ als Aktivmaterial, 10 Gew.-% Super C65[®] von *Timcal* als Leitruß, 5 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (PVDF) D-2 von *TARGRAY* als Binder und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel. Das Aktivmaterial wird mit dem Leitruß homogen vermischt und der Binder in NMP gelöst. Das Verhältnis der Masse des Lösungsmittels zur Masse der Feststoffe $\frac{m_{\text{flüssig}}}{m_{\text{fest}}}$ ist abhängig von der Korngröße und Oberfläche der verwendeten Materialien. Hier beträgt er 4:1. Anschließend werden die zwei Mischungen vermenget und in einem Ultra-Turrax bei 11000 Umdrehungen pro Minute für 2 h dispergiert.

Als Stromsammler und Substrat für die Hochvoltkathoden dient Aluminiumfolie. Aluminium besitzt eine elektrisch isolierende Al_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche. Um diese zu entfernen wird die Folie zunächst in 0,5 molarer Kalilauge (KOH) für 30 Sekunden geätzt und anschließend mit destilliertem Wasser und Isopropanol gespült. Der Kontaktwiderstand zwischen Elektrodenschicht und Stromsammler wird somit reduziert. Außerdem erhöht dieses Vorgehen die Rauigkeit der Aluminiumoberfläche und reinigt sie. Die Haftung der Elektrodentinte auf der Folie wird so gesteigert. Bevor die Aluminiumfolie mit der Elektrodentinte beschichtet wird, muss sie getrocknet werden.

Die Tinte wird auf einem *K-control-coater-System K 202* der Firma *Erichsen* auf den Stromsammler aufgerakelt. Der Rakelprozess ist in **Abbildung 32 a)** und die gerakelte Elektrode in **Abbildung 32 b)** schematisch dargestellt. Der Rakelstab wird hierbei mit konstanter Geschwindigkeit über die Substratfolie gerollt. Dabei verteilt er die vor ihm aufgehäuften Elektrodentinte gleichmäßig auf dem Substrat. Der Rakelstab besitzt schneckenförmige Rillen, welche den Rakelspalt darstellen. Durch ihn wird die Nassfilmdicke der gerakelten Elektrode bestimmt. Diese Rillen sind in **Abbildung 32 c)** gezeigt. Für die Herstellung der LNMO-Kathoden wird ein Rakelspalt von $100 \mu\text{m}$ verwendet.

Im Anschluss werden die mit der Tinte beschichteten Aluminiumfolien im Trockenschrank bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h vorgetrocknet. Aus diesen Kathodensheets können dann Kathoden in der gewünschten Größe ausgestanzt werden. Dies erfolgt manuell mit einem Lochisen. Vor dem Einbau in eine Zelle

werden die Kathoden noch 48 h in einem Vakuumofen der Firma BÜCHI bei 10^{-2} mbar und $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und von dort direkt in die Schutzatmosphäre der Glovebox überführt.

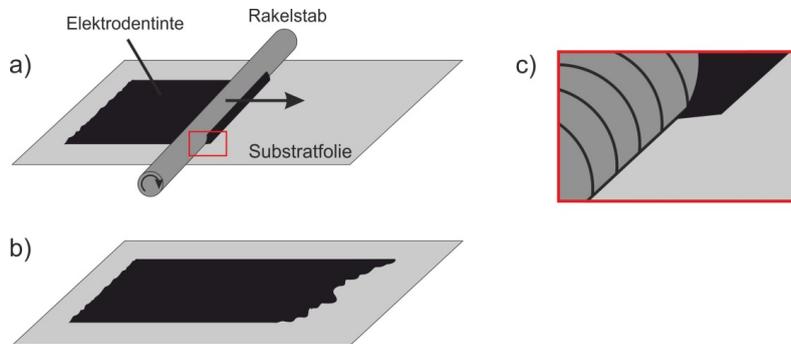


Abbildung 32: Schematische Darstellung (a) des Rakelprozesses, (b) der gerakelten Elektrode und (c) des Rakelspalts.

1.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dient bei den durchgeführten Versuchen an Vollzellen als Anodenmaterial. Es wird analog zu dem Kathodenmaterial im Labor gerakelt. Für die Herstellung der Tinte werden 85 Gew.-% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Pulver von *SIGMA-ALDRICH*[®] mit einer Körnung von $< 100\text{ nm}$ mit 10 Gew.-% Super C65[®] der Firma *Timcal* vermengt. Zusätzlich werden 5 Gew.-% des PVDF-Binders in NMP gelöst. Das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu Feststoff beträgt für das hier verwendete $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Pulver 7:1. Die zwei Stoffgemische werden vermengt und in einem Ultraturax bei 11000 Umdrehungen pro Minute für 2 h dispergiert. Als Stromsammler wird entweder Aluminiumfolie oder Kupferfolie verwendet. Die Vorbehandlung der Aluminium Folie erfolgt analog zum Herstellungsprozess der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden. Die Kupferfolie hingegen wird nicht geätzt, da sie keine elektronisch isolierenden Deckschichten bildet. Hier genügt das Abspülen mit destilliertem Wasser und Isopropanol um die Oberfläche zu reinigen. Die Tinte wird mit einem Rakelspalt von $100\text{ }\mu\text{m}$ auf die Kupfer- oder Aluminiumfolie aufgebracht und bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank 24 h vorgetrocknet. Nach dem Ausstanzen der Elektroden werden diese ebenfalls 48 h im Vakuumofen bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ fertig getrocknet und ohne weiteren Luftkontakt in die Glovebox überführt.

1.3. Elektrolytlösung

Die Herstellung der Elektrolytlösung erfolgt ausschließlich in der Argon-Schutzatmosphäre der Glovebox. Zur Untersuchung der Elektrodenmaterialien in Laborzellen wird ein Standardelektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien verwendet, der sowohl in der Forschung als auch kommerziell am häufigsten eingesetzt wird. Er besteht aus dem Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) und den Lösungsmitteln Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC). Die verwendeten Chemikalien

werden von der Firma *Sigma Aldrich*[®] bezogen. Für die Herstellung des Elektrolyten werden die Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 vermischt und gerührt. Zu dieser Lösung wird dann 1 mol/kg des LiPF₆-Salzes hinzugegeben. Die Elektrolytlösung wird mehrere Tage gerührt, bis sich das Leitsalz vollkommen aufgelöst hat. Durch das im LiPF₆ enthaltene Fluor kann sich in dem Elektrolyten mit Wasserresten Flusssäure bilden. Da diese Glas korrodiert, erfolgt die Aufbewahrung der Lösung in einem Kunststoff- oder Aluminiumgefäß.

2. Experimentdesign

Um spezielle wissenschaftliche Fragestellung bearbeiten zu können, ist es nötig das Probedesign und die Experimente an die durchzuführenden Untersuchungen anzupassen. Zunächst wird eine in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Probenpräparation vorgestellt. Diese ermöglicht sowohl die elektronenmikroskopische, als auch XPS-Untersuchungen von ebenen, polierten Elektrodenoberflächen. Anschließend werden die hier verwendeten Elektrodenkombinationen mit Bezug auf das *Balancing* der eingesetzten Vollzellen erläutert.

2.1. Selbstentwickelte Probenform

Zur Untersuchung der Passivschichtbildung auf Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien wurde im Zuge dieser Doktorarbeit ein Verfahren entwickelt, reale Elektroden mit ideal glatter Oberfläche zu präparieren. Zunächst wird hierfür ein mehrlagiges Paket aus den gewünschten Elektroden (in diesem Falle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ - oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden) und Aluminiumfolie hergestellt. Der Herstellungsprozess ist in **Abbildung 33** schematisch dargestellt.

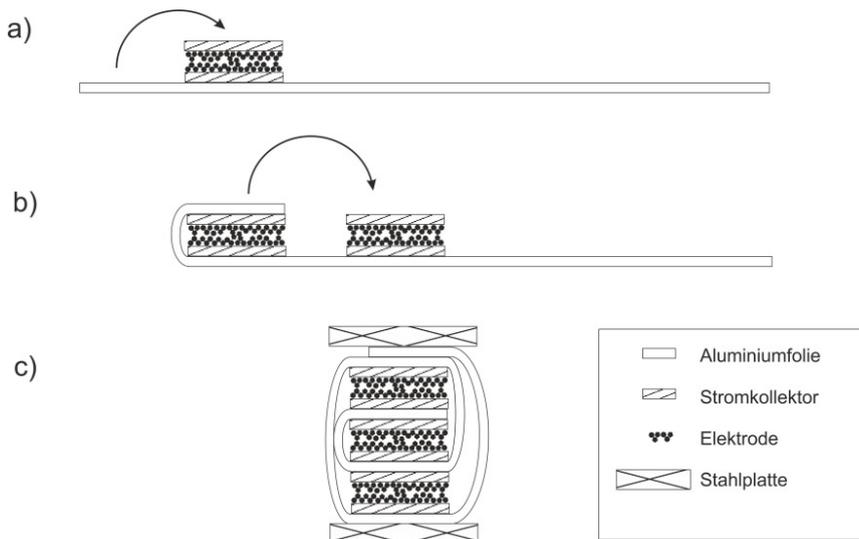


Abbildung 33: Schema zur Assemblierung von Elektroden nach einem selbstentwickelten Prozess.

Schmale Streifen der Elektrode werden mit *m-bond 610* der Firma *EMEME*[®] (Kleber auf Epoxidharzbasis) paarweise auf einen streifen Aluminiumfolie geklebt. Die Elektrodenoberflächen berühren sich hierbei, der Stromkollektor der Elektrode kontaktiert die Aluminiumfolie. Dieser Schritt ist in **Abbildung 33 a)** zu sehen. Der Streifen Aluminiumfolie wird nun so um das Elektrodenpaket gewickelt, dass die Stromabnehmer über die Metallfolie jeweils in elektrischem Kontakt stehen

(**Abbildung 33 b**)). Dieses Verfahren wird zwei weitere Male angewendet, bis drei Elektrodenpakete so in einen durchgängigen Aluminiumstreifen gewickelt sind, dass alle Stromabnehmer in elektrischem Kontakt stehen (**Abbildung 33 c**)). Die so hergestellte Probe darf aufgrund der Gerätelimitierungen, des später eingesetzten Ionenpolierers, eine Breite von 10 mm und eine Dicke von 2 mm nicht überschreiten. Der Einsatz von mehr als einem Elektrodenpaket erhöht die zur Verfügung stehende Messfläche sowie die Kapazität der Elektrode. Um die Probe zu stabilisieren, wird auf ihre Ober- und Unterseite jeweils ein Edelstahlplättchen mit den Abmessungen 6 x 10 x 0,1 mm geklebt. Die nach diesem Schema hergestellten Elektroden werden im Folgenden als ‚Schichtelektroden‘ bezeichnet.

Zur Trocknung des zur Verklebung verwendeten *m-bond* wird die so präparierte Probe in einem Schraubstock gespannt und bei 120 °C für mindestens 2 h im Trockenschrank gelagert. Anschließend wird die Probe in eine Halterung eingebaut und an der Kante vorgeschliffen. Hierfür wird eine Poliermaschine vom Typ ‚TegraPol-21‘ von *Struers* im manuellen Betriebsmodus mit 50 Umdrehungen pro Minute verwendet. Als Schleifmittel wird SiC-Papier mit den Körnungen 1200, 2400 und 4000 verwendet. Außerdem müssen die Oberseiten der Stahlplättchen mit SiC-Papier der Körnung 4000, für den späteren Feinschliff in dem Ionenpolierer, blank geschliffen werden. Die so präparierte Probe ist in **Abbildung 34** gezeigt.



Abbildung 34: Abbildung einer vorgeschliffenen Schichtelektrode, die nach dem zuvor beschriebenen Schema hergestellt wurde.

Die Lagen der Aluminiumfolie sind als helle Streifen im Inneren der Probe zu sehen. Die dunklen Streifen dazwischen stellen die Elektrodenschichten der Probe dar. Die etwas dickeren, hellen Schichten auf der Oberseite und Unterseite der Probe entsprechen den stabilisierenden Stahlplatten. Die Kante der Probe wird eben geschliffen. Da das Schleifen mechanischer Natur ist, findet eine Verschmierung der verschiedenen Schichten statt. Die Elektrodenstruktur ist nicht zu erkennen und das Aluminium wird teilweise über die Oberfläche der Probe verteilt. Die Oberfläche einer so präparierten Probe ist in dem Einschub unter **Abbildung 35 a**) zu sehen. Um diesen Bereich auf der Probenoberfläche zu entfernen, wird sie in einem Ionenpolierer vom Typ ‚SM-09010‘ der Firma *Jeol* an der geschliffenen Kante feinpoliert. Dieser Prozess trägt die Oberfläche nicht mechanisch ab, sondern mit einem Strahl von Argon-Ionen. Hierdurch findet keine Verschmierung des Materials statt. Die Funktionsweise des Ionenpolierers ist detailliert im Anhang dieser Arbeit dargestellt. Bei den hier gezeigten Elektrodenpaketen dauert ein Poliervorgang 8 h und es muss eine Beschleunigungsspannung von 6 kV auf die Probe angelegt werden. Die Tiefe des Polierkraters beträgt zwischen 50 µm und 75 µm. Dieses Verfahren ermöglicht es eine glatte Oberfläche zu erzeugen, wobei sowohl Aktivmaterial als auch die Binder-/ Leitrußmatrix und Stromsammelr in der Oberfläche vertreten sind. Eine detaillierte Charakterisierung dieser Proben erfolgt in **Kapitel VI.4.1**.

Um die Probe in einer elektrochemischen Zelle zu charakterisieren, wird sie in eine spezielle Haltevorrichtung eingebaut. Sie besteht aus einem modifizierten REM-Probenhalter und gewährleistet die elektrische Kontaktierung der Elektrode. Eine weitere Funktion des Probenhalters ist es, die Probe mit der polierten Seite nach oben auszurichten. Diese Anordnung ist an dem Beispiel einer präparierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode in **Abbildung 35** gezeigt. Auf **Abbildung a)** ist die Probe vor und auf **Abbildung b)** nach dem Ionenpolieren zu sehen. Die Einschübe zeigen Mikroskopaufnahmen der polierten Oberfläche und verdeutlichen den Nutzen des Ionenpolierens.

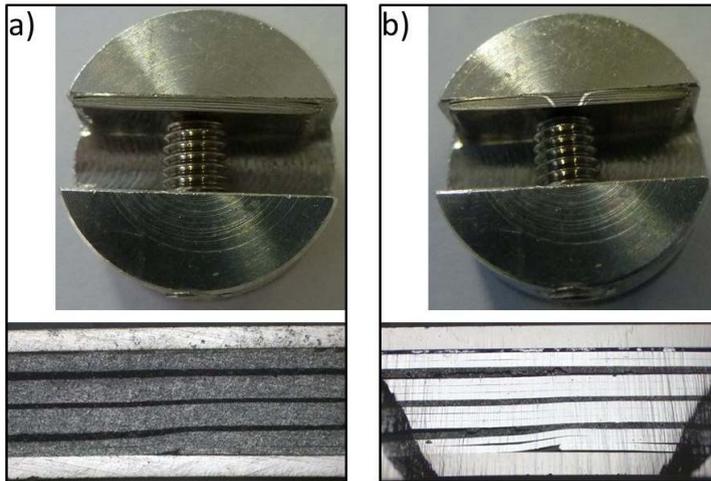


Abbildung 35: Abbildung einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode in einem Probenhalter a) vor und b) nach dem Ionenpolieren, darunter sind jeweils Lichtmikroskopaufnahmen ihrer Oberfläche gezeigt.

In der Lichtmikroskopaufnahme in **Abbildung 35 a)** (unten) ist die Struktur der Elektrode schon zu erkennen. Die Aluminiumschichten stellen sich hier grau verschmiert dar. Zwischen ihnen sind dunkel die Elektrodenschichten zu sehen. Die hellen Schichten an der Ober- und Unterseite entsprechen den aufgetragenen Stahlplatten. Auf der Oberfläche der gesamten Probe hat sich zudem Material aus dem Schleifprozess abgelagert.

In der Lichtmikroskopaufnahme in **Abbildung 35 b)** (unten) stellen die hellen Bereiche die eingebrachten Lagen Aluminiumfolie dar. Zwischen diesen sind die dunklen Schichten des Elektrodenmaterials klar zu erkennen. Die dickeren, hellen Bereiche an der Ober- und Unterseite des Bildes zeigen wieder die zur Stabilisierung der Probe eingebrachten Stahlplatten. Auf der Oberfläche des polierten Bereiches ist eine leichte Riefenstruktur zu erkennen. Diese entsteht durch Hohlräume im Elektrodenmaterial. Der Abtrag des Ionenstrahls ist an diesen Stellen höher, da weniger Material abgetragen werden muss.

Die Präparation der Elektrodenoberfläche durch den Ionenpolierer erzeugt eine sehr ebene Fläche ohne jegliche Materialablagerungen. Zudem wird hierdurch die Struktur der Elektrode klar erkennbar. Die so präparierten Elektroden eignen sich somit ideal zur Beobachtung eines Deckschichtwachstums auf ihrer Oberfläche.

2.2. Elektrodenkombinationen

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Typen von elektrochemischen Zellen verwendet: Halbzellen und Vollzellen. Als Halbzelle bezeichnet man eine Zelle, bei der eine der Elektroden durch metallische Lithiumfolie ersetzt wurde. Lithium ist hier im Überschuss vorhanden und erschöpft sich nicht. Außerdem wird die eingebaute Elektrode nicht durch die Prozesse an einer anderen Elektrode beeinflusst. Dieser Zellaufbau eignet sich besonders, um Veränderungen nur an einer Elektrode zu untersuchen.

Vollzellen hingegen bestehen aus zwei Einlagerungselektroden. Die Menge des in der Zelle bei ihrem Zusammenbau vorhandenen Lithiums ist somit durch die lithiierte Elektrode limitiert. Dies ist bei den hier verwendeten Zellen immer die $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode. Als Anoden werden sowohl Graphit-elektroden vom Typ High Power der Firma *Customcells* als auch die in **Kapitel V.1.2** beschriebenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden verwendet. In Vollzellen lassen sich vor allem die Auswirkungen von Nebenreaktionen während der Zyklisierung und Veränderungen der kompletten Zelle beobachten. Wie in **Kapitel IV.7** bereits beschrieben, spielt bei Vollzellen das ‚Balancing‘ eine große Rolle. Die vier Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, die in dieser Arbeit untersucht werden, sind in **Abbildung 36 a)** bis **d)** in ihrem Zustand vor der Alterung der Zelle gezeigt. **Abbildung 38 a)** bis **d)** zeigt ihren Zustand nachdem die Zelle gealtert wurde. Im oberen Bereich der Abbildungen ist das Verhältnis der Kapazitäten der Elektroden zueinander skizziert und schraffiert die Menge an Lithium dargestellt, die in dem jeweiligen System vorhanden ist. Im unteren Bereich der Abbildungen sind die Spannungskennlinien der einzelnen Elektroden abhängig vom Ladezustand der Zelle gegenübergestellt.

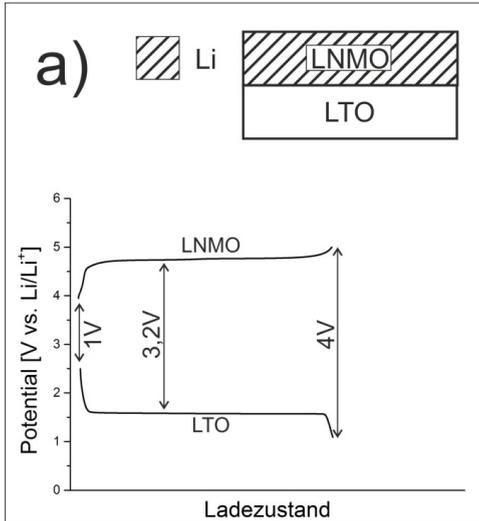
Beim Laden der Zellen wird Lithium aus dem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ entfernt. Dieses wird in das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eingelagert. Wird die Zelle entladen, findet dieser Prozess umgekehrt statt. Wie schon in **Kapitel IV.2.1** besprochen, beträgt das Potential des LNMO im komplett lithiierten Zustand 3,5 V vs. Li/Li^+ und im komplett delithiierten Zustand 5 V vs. Li/Li^+ . Das Potential von LTO im lithiierten Zustand beträgt 1 V vs. Li/Li^+ , komplett delithiiert beträgt es 2,5 V vs. Li/Li^+ .

Abbildung 36 a) zeigt den Fall, in dem beide Elektroden dieselbe Kapazität aufweisen und die Zelle noch nicht gealtert wurde. Die Menge Lithium, die beim Zusammenbau der Zelle in der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode vorhanden ist, reicht genau aus, um die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode vollständig zu lithiierten. Die Kathode ist dann vollständig delithiiert und es stellt sich ein Potentialunterschied von 4 V zwischen den beiden Elektroden ein. Dieses Potential markiert die Ladeschlussspannung der Zelle. Ist die Anode hingegen vollständig delithiiert und das LNMO komplett lithiiert, ist die Zelle entladen und die Potentialdifferenz beträgt 1 V. Diese entspricht der Entladeschlussspannung. Die durchschnittliche Zellspannung in dem Spannungsplateau beträgt bei allen Kombinationen 3,2 V.

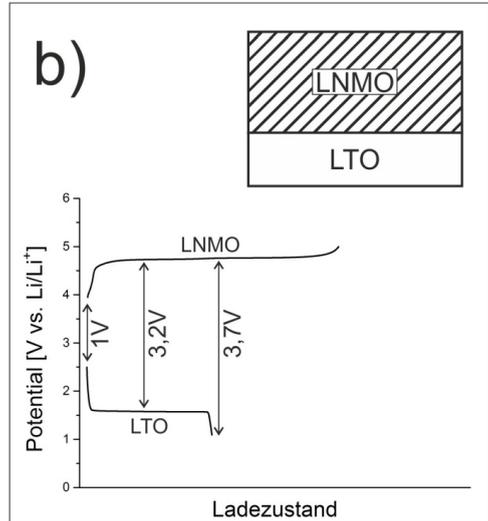
Abbildung 36 b) zeigt den Fall der nicht gealterten Zelle, in dem die Kapazität der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode größer ist als die der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode. Ohne Vorbehandlung der Elektroden bestimmt die Kapazität des LNMO die Menge an Lithium, die in das System eingebracht wird. Ist die Anode vollständig lithiiert befindet sich die Kathode in einem teilweise delithiierten Zustand. Erst wenn die überschüssige Menge Lithium aus dem System entfernt wird, kann auch das LNMO vollständig delithiierten. Die Entladeschlussspannung in diesem System beträgt 1 V. Die Ladeschlussspannung ist

wie im unteren Teil von **Abbildung 36 b)** zu sehen, auf 3,7 V reduziert. Diese Zellen werden als ‚anodenlimitiert‘ bezeichnet.

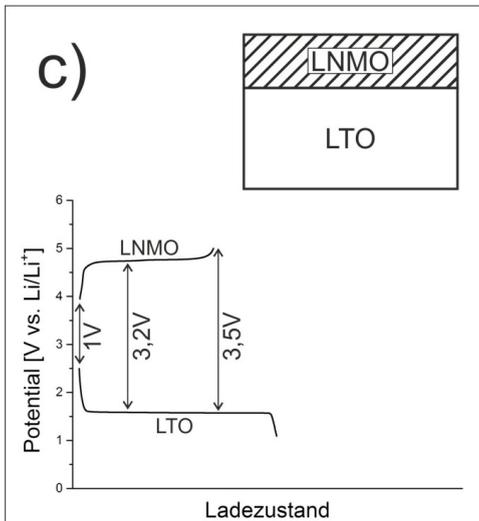
ausbalanciert



anodenlimitiert



kathodenlimitiert



kathodenlimitiert
mit Vorladung

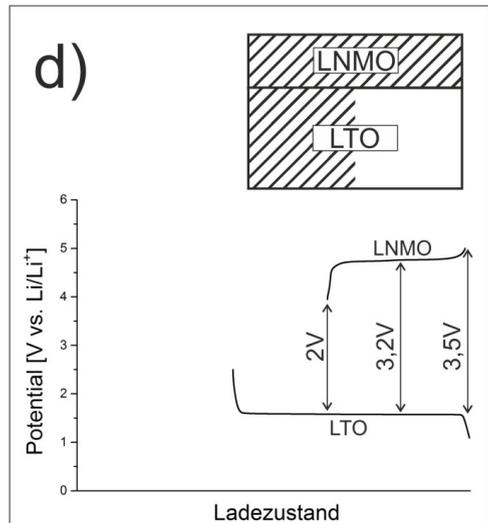


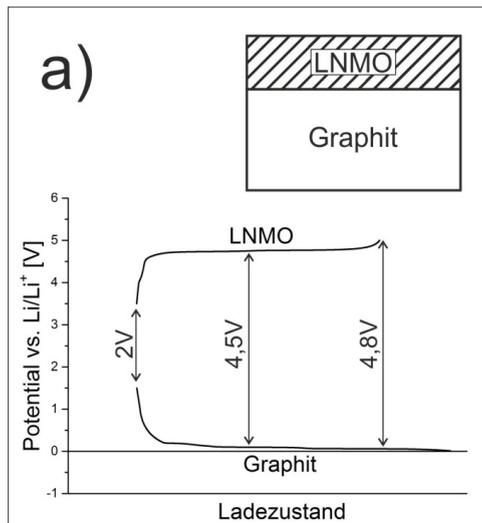
Abbildung 36: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vor der Alterung der Zellen, a) ausbalanciert, b) anodenlimitiert, c) kathodenlimitiert und d) kathodenlimitiert mit Vorladung.

Abbildung 36 c) zeigt den entgegengesetzten Fall zu einer anodenlimitierten Zelle. Hier ist die Kapazität der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode größer als die der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode. Ist die Kathode vollständig delithiiert, ist die Anode teilweise lithiiert. Die Ladeschlussspannung reduziert sich in diesem System auf 3,5 V. Diese Zelle ist kathodenlimitiert.

Die letzte Kombination zeigt **Abbildung 36 d)**. Die Kapazität der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode ist größer als die der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode. Die Anode ist vor dem Einbauen in die Vollzelle schon teilweise lithiiert. Hierzu wird sie zunächst in einer Halbzelle gegen Lithium wenige Zyklen zyklisiert und anschließend etwa zu 50 % geladen. Die Anode wird dann aus der Zelle ausgebaut und in eine neue Zelle gegen LNMO eingebaut. Der Kapazitätsunterschied der Elektroden muss groß genug sein, damit die Kathode vollständig delithiiert werden kann. Die Anode übernimmt somit eine Pufferfunktion. In dieser Kombination ist der Lithiumgehalt in der Zelle deutlich erhöht. Die Ladeschlussspannung beträgt, wie bei der kathodenlimitierten Zelle 3,5 V und die Entladeschlussspannung beträgt nun 2 V.

Bei der Untersuchung von Vollzellen mit Graphit als Anodenmaterial werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Kombinationen verwendet. Diese sind in **Abbildung 37 a)** und **b)** gezeigt. Wie in **Kapitel IV.3.2** bereits erwähnt, ist die Spannungskennlinie des Graphits sehr flach. Somit ist es nicht möglich über Spannungsmessungen eine Aussage zu treffen, wann die Anode vollständig lithiiert ist. Um Lithiumabscheidungen auf der Anodenoberfläche zu vermeiden, werden keine Elektrodenkombinationen verwendet, bei denen die Graphitanode limitierend ist.

kathodenlimitiert



kathodenlimitiert
mit Vorladung

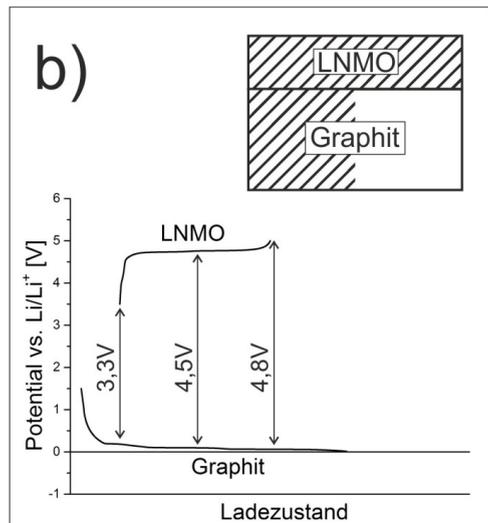


Abbildung 37: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und Graphit vor der Alterung der Zellen, a) „klassisch“ kathodenlimitiert und b) kathodenlimitiert mit Vorladung.

Abbildung 37 a) zeigt die klassische, kathodenlimitierte Anordnung für Zellen mit Graphitanoden. Die Ladeschlussspannung beträgt 4,8 V und die Entladeschlussspannung 2 V. Das Spannungsplateau der graphitischen Zellen stellt sich bei 4,5 V ein.

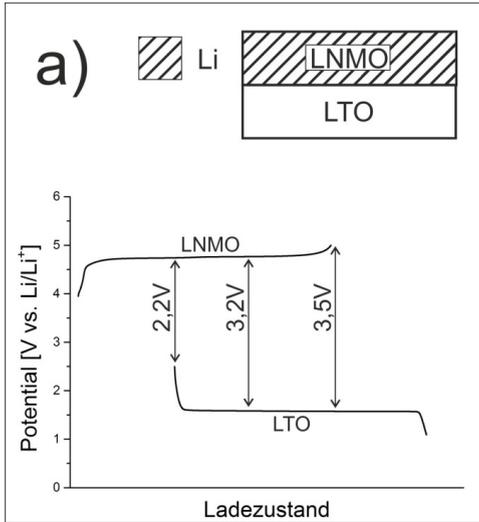
Abbildung 37 b) zeigt analog zu den Zellen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden den Sonderfall einer vorkonditionierten Anode. Die Graphitelektrode wurde in einer Halbzelle gegen Lithium zyklisiert und anschließend zu 50 % SoC geladen. Die so vorkonditionierte Elektrode wird dann in einer Vollzelle gegen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ eingebaut. Die Ladeschlussspannung dieser Zelle beträgt 4,8 V, die Entladeschlussspannung 3,3 V.

In den Zellen wird während des Betriebs Lithium durch Degradationsprozesse irreversibel gebunden. Dies hat zur Folge, dass die limitierenden Elektroden nicht mehr vollständig lithiiert werden können. Hierdurch verschieben sich die Spannungsprofilen der einzelnen Elektroden gegeneinander. Die Ladeschlussspannungen bzw. die Entladeschlussspannungen werden hierdurch verändert. Um eine Überladung oder Unterentladung der jeweiligen Zelle zu verhindern, werden die Spannungsgrenzen für die elektrochemischen Untersuchungen so angepasst, dass sie schon zu Beginn des Experiments den Spannungsgrenzen der gealterten Zelle entsprechen. Die Spannungsprofilen der gealterten Vollzellen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden und die angepassten Spannungsniveaus sind in **Abbildung 38 a)** bis **d)** gezeigt.

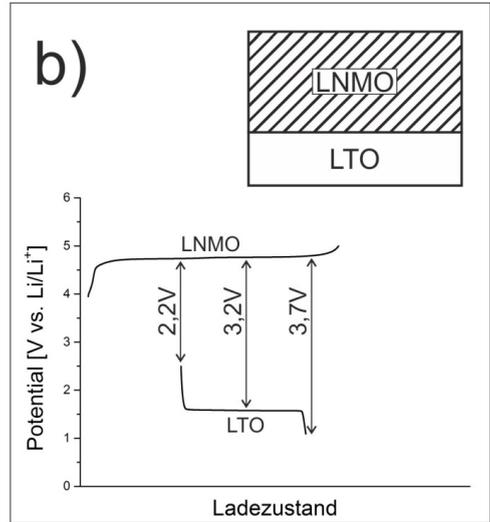
Für den ausbalancierten Fall in **Abbildung 38 a)** wird die Ladeschlussspannung auf 3,5 V reduziert. Dies bezeichnet den Extremfall, wenn die Kathode vollständig delithiiert ist, die Anode sich jedoch nicht vollständig lithiiert lässt, da nicht mehr genug mobile Lithium-Ionen im System vorhanden sind. Die Entladeschlussspannung wird analog auf 2,2 V gesetzt. Die Ladeschlussspannung in den Fällen **Abbildung 38 b)** und **c)** muss nicht angepasst werden, die Entladeschlussspannungen werden ebenfalls auf 2,2 V gesetzt. Die kathodenlimitierte Zelle mit Vorladung aus **Abbildung 36 d)** beschreibt einen Sonderfall der kathodenlimitierten Zelle. Ist das zusätzlich in die Anode eingebrachte Lithium verbraucht, verhält sie sich wie eine herkömmliche kathodenlimitierte Zelle. Ihre Entladeschlussspannung wird somit analog auf 2,2 V gesetzt. Die Spannungsprofilen der gealterten kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung ist in **Abbildung 38 d)** gezeigt.

Für die graphitischen Zellen in **Abbildung 37** gilt dasselbe Vorgehen. Die Spannungsprofilen der gealterten Zellen mit Graphitanoden und die angepassten Spannungsniveaus sind in **Abbildung 39 a)** und **b)** gezeigt. Die Entladeschlussspannung der kathodenlimitierten Zelle wird auf 3,2 V angepasst. Die Entladeschlussspannung der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung wird hier entsprechend ebenfalls auf 3,2 V angepasst.

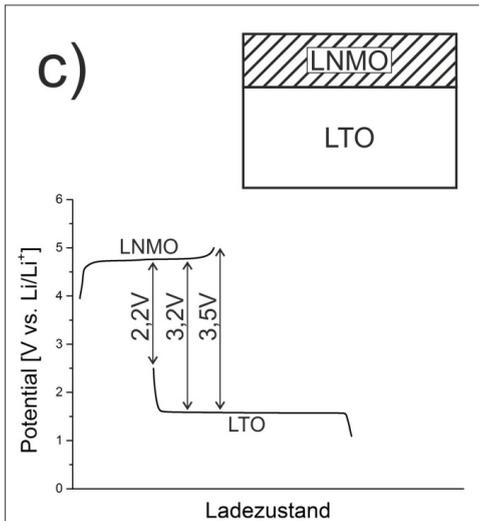
ausbalanciert (gealtert)



anodenlimitiert (gealtert)



kathodenlimitiert (gealtert)



kathodenlimitiert mit Vorladung (gealtert)

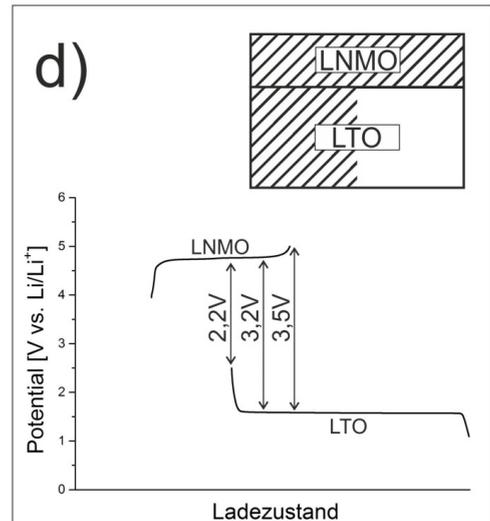
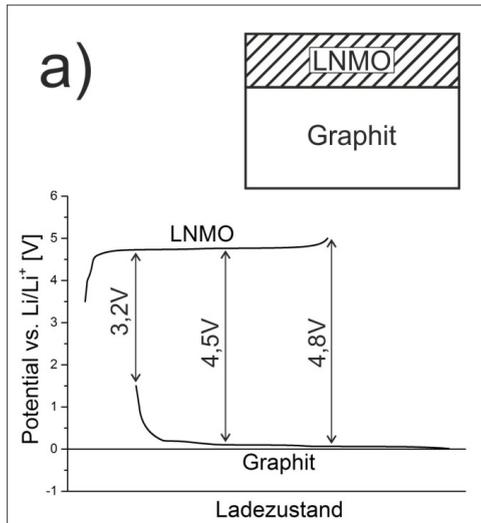


Abbildung 38: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nachdem die Zellen gealtert wurden, a) ausbalanciert, b) anodenlimitiert, c) kathodenlimitiert und d) kathodenlimitiert mit Vorladung.

kathodenlimitiert (gealtert)



kathodenlimitiert mit Vorladung
(gealtert)

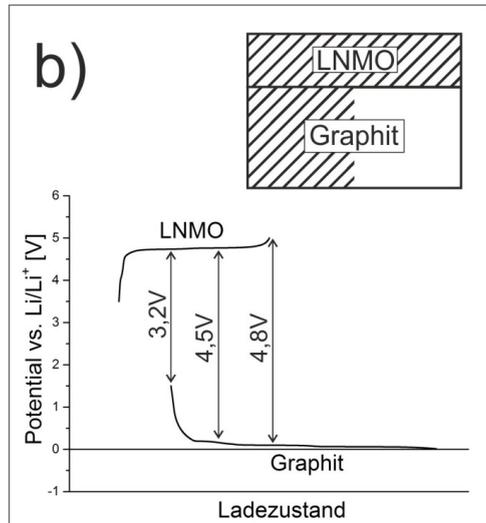


Abbildung 39: Eingesetzte Elektrodenkombinationen zwischen $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ und Graphit, nachdem die Zellen gealtert wurden, a) „klassisch“ kathodenlimitiert und b) kathodenlimitiert mit Vorladung.

3. Elektrochemische Charakterisierung

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Batterien stehen verschiedene Werkzeuge zur Verfügung. In dieser Arbeit werden die in **Kapitel IV.8** beschriebenen Methoden Kapazitätstest, Impedanzspektroskopie, differentielle Kapazität und Zyklovoltammetrie angewendet. Diese sind im folgenden beschrieben. Außerdem werden die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Messzellen und der Messaufbau vorgestellt.

3.1. Elektrochemische Messzellen

Die elektrochemischen Untersuchungen der Elektroden werden sowohl in Knopfzellgehäusen vom Typ CR 2032 als auch in ECC-Ref-Zellen der Firma *EL-CELL*[®] durchgeführt.

Knopfzelle

Zur Assemblierung der Knopfzellgehäuse werden die abgewogenen Elektroden zusammen mit dem Separator und dem Elektrolyten in dem Gehäuse verpresst. Der schematische Aufbau ist in **Abbildung 40** gezeigt. Die Kathode (1) ist hier rot, die Anode (2) blau und der Separator (3) weiß markiert. Eine Kunststoffdichtung (4) gewährleistet die Dichtigkeit der Zelle. Eine Flachfeder (5) presst das Elektroden-Separator-Paket zusammen. Das Gehäuse besteht aus einem Edelstahldeckel (6) und einem Edelstahlboden (7). Eine Edelstahlplatte (8) verteilt die Federkraft gleichmäßig auf das Elektroden-Separator-Paket. Die Elektrolytmenge variiert bei diesem Zelltyp je nach Separator zwischen 100 µl und 250 µl.

Diese Zellen sind einfach in großen Stückzahlen herzustellen. Ihre größten Nachteile sind, dass keine Referenzelektrode in dem Gehäuse mit eingebracht werden kann und dass sich das Gehäuse nur sehr schwierig wieder öffnen lässt. Die Bergung der Elektroden für weiterführende Untersuchungen ist hier somit nicht möglich.

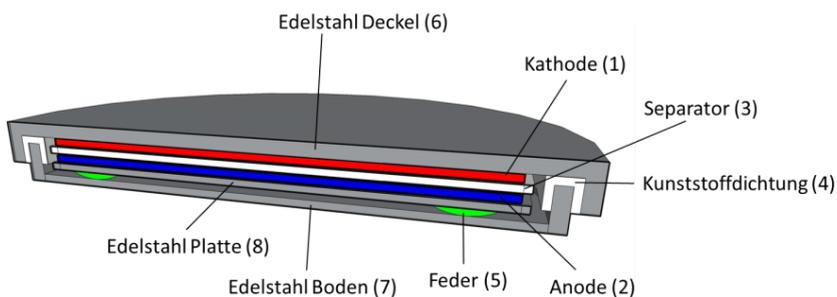


Abbildung 40: Schematische Darstellung eines Schnitts durch eine Knopfzelle. In rot ist die Kathode dargestellt, in weiß der Separator, in blau die Anode und in grün die Feder.

ECC-Ref-Gehäuse

Das Batteriegehäuse der Firma *EL-CELL*[®] bietet gegenüber dem Knopfzellgehäuse einige Vorteile. In den *EL-CELL*[®]-Gehäusen kann eine Referenz aus Li-Metall mit eingebaut werden. Diese greift die Spannung auf Höhe des Separators direkt im Elektrolyten ab. Ein Stempel verteilt den Anpressdruck gleichmäßig auf das Elektroden-Separator-Paket. Durch die Verwendung verschiedener Federn kann der Druck je nach Anwendung variiert werden. Für herkömmliche Elektroden wird eine Anpresskraft von 40 N (\pm 157 kPa) eingestellt. Außerdem können die Zellen sehr einfach wieder zerlegt und wiederverwertet werden, was einer der wichtigsten Vorteile dieses Zelltyps ist. Somit ist es möglich, die Batteriebestandteile nach elektrochemischen Testreihen einfach zu bergen und spektroskopische *ex-situ*-Messungen durchzuführen.

Der schematische Aufbau einer *ECC-Ref-Zelle* ist in **Abbildung 41 a)** zu sehen. Das Zellgehäuse besteht aus dem Zellkörper (1) und dem Deckel (2). Ein Innengehäuse aus Kunststoff (3) zentriert das Elektroden-Separator-Paket (4) mittig in der Zelle. Es dient gleichzeitig als Führung für den Edelstahlstempel (5), der den Anpressdruck gleichmäßig auf die Elektrodenfläche verteilt. Eine vergoldete Feder (6) drückt auf den Stempel. Von Ihrer Federkraft hängt der erzeugte Druck ab. Eine Quetschdichtung aus Polyethylen (7) dichtet das Gehäuse zwischen Zellkörper und Deckel ab. Die Zellhalterung (8) presst den Deckel auf den Zellkörper. Die Referenzelektrode (9) wird von der Seite in das Gehäuse eingeschraubt. Wie in der Vergrößerung (**Abbildung 41 b)**) zu sehen ist, besteht die Referenzelektrode aus einer kleinen Menge Lithium, die über einen gefederten Stahlstift durch den Lithium-Durchlass (10) in das Innere der Zelle gepresst und kontaktiert wird. Das Schema in **Abbildung 41 c)** zeigt wie die Referenz die Spannung in der Mitte des Separators abgreift.

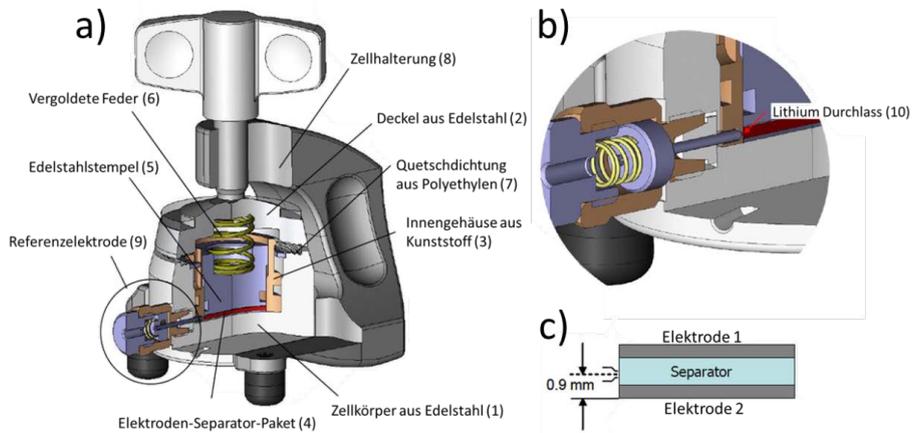


Abbildung 41: Schematischer Aufbau der ECC-Ref. Messzelle; entlehnt aus [113].

Während des Zusammenbaus der Zelle wird der Separator mit einer definierten Menge Elektrolyt getränkt. Diese ist abhängig vom verwendeten Separator und der jeweiligen Anwendung. Bei *ECC-Ref-Zellen* variiert sie zwischen 200 μ l und 2000 μ l.

ECC-Ref-Gehäuse mit Schichtelektrode

Das ECC-Ref-Zellgehäuse ist die einzige zur Verfügung stehende Gehäuseform, in der die in **Kapitel V.2.1** beschriebenen Schichtelektroden zyklisiert werden können. Hierzu muss die Elektrode zunächst, wie zuvor in **Abbildung 35** gezeigt, in eine spezielle Halterung eingespannt werden. Diese garantiert die Ausrichtung der Elektrodenfläche nach oben und stellt die elektrische Kontaktierung zwischen der Probe und dem Zellgehäuse her. Die Halterung samt Elektrode wird, wie in **Abbildung 42** gezeigt, in das Zellgehäuse gestellt und die polierte Oberfläche mit dem Separator bedeckt. Wie sich in Vorversuchen herausstellte, ist es ratsam diesen an der Stelle mit einem Loch zu versehen, an der später Untersuchungen durchgeführt werden sollen. Da die Probe in dem gelochten Bereich keinen Kontakt zu dem Separator hat, können sich dort keine Fasern auf der Oberfläche ablagern. Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass das Zellgehäuse nun bis zu dem Separator mit Elektrolyt gefüllt werden muss, um eine Benetzung der Probe auch an der gelochten Stelle zu gewährleisten. Der Stromsampler der Gegenelektrode wird mit einer Stahlplatte stabilisiert. Auf diese drückt eine Feder und presst Gegenelektrode und Separator auf die Schichtelektrode. Diese Anordnung nimmt erheblich mehr Platz in dem Zellgehäuse in Anspruch, als die in **Abbildung 41** gezeigte. Aus diesem Grund muss auf den Edelstahlstempel als Führung für die Feder verzichtet werden. Hierdurch wird die Stabilität des Elektroden-Separator-Paketes in der Zelle geschwächt und es werden nur Federn mit einer Anpresskraft von 10 N (\approx 39 kPa) verwendet.

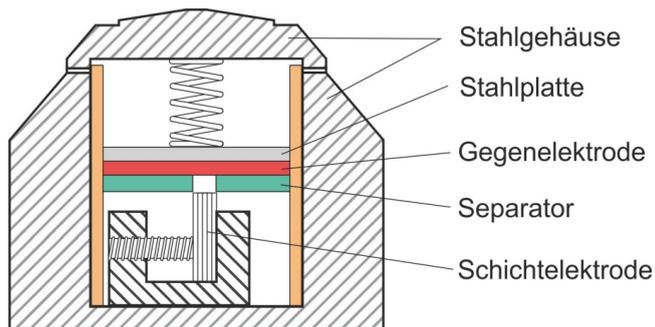


Abbildung 42: Schematischer Schnitt durch ein ECC-Ref.-Gehäuse mit eingebauter Schichtelektrode. In rot ist die Gegenelektrode zu sehen, in grün der gelochte Separator und in orange das Innengehäuse aus Kunststoff.

3.2. Messaufbau

Ein Teil der elektrochemischen Charakterisierung von Messzellen kann *in-operando* während der Zyklisierung erfolgen. Zu diesen Methoden zählen der Kapazitätstest und die Errechnung der differentiellen Kapazität aus den Messdaten. Andere Charakterisierungen können *in-situ* erfolgen. Hierzu muss die Zyklisierung kurz unterbrochen werden. Zu diesen Methoden zählen der Impedanztest, der C-Raten Test und die Zyklovoltammetrie. Für spezielle Fragestellungen kann die Zyklisierung auch komplett über Zyklovoltammogramme durchgeführt werden.

Alle diese Methoden werden an demselben Messstand durchgeführt, ohne die Zelle davon zu trennen. Die elektrochemischen Charakterisierungen der Zellen erfolgen an einem 1470E Potentiostat/Galvanostat der Firma *Solartron analytical* mit angeschlossenen 1451A Impedanzkarten. Die Ansteuerung wird über die Software *CellTest* mit der Version 5.4.4 von *Solartron* realisiert.

Zyklische Alterung von Elektroden:

Nach dem Zusammenbau ruhen die Zellen aus **Kapitel V.3.1** zunächst 48 Stunden¹. Dies gibt dem Elektrolyten genügend Zeit die Elektrodenoberflächen vollständig zu benetzen und den Separator möglichst gut zu durchdringen. Anschließend werden zur Formierung der Zelle drei Zyklovoltammogramme aufgenommen. In dieser Phase bilden sich die Deckschichten auf den Elektroden. Ein Zyklus wird auf zehn Stunden festgesetzt, wodurch die Vorschubgeschwindigkeit von LNMO- und LTO-Halbzellen sowie von LNMO/LTO und LNMO/C Vollzellen bei 5 mV/min liegt. Aus der Ladung, die für die Erstellung eines Zyklovoltammogramms benötigt wird, kann die Kapazität der Zelle berechnet werden. Ein weiterer Weg die Kapazität von herkömmlichen Elektroden zu bestimmen, ist es, diese vor der Zellassemblierung abzuwiegen und aus dem Gewicht die Menge des Aktivmaterials in der Elektrode zu berechnen. Über die theoretische, spezifische Kapazität des jeweiligen Elektrodenmaterials lässt sich dann ebenfalls deren Kapazität abschätzen. Da die Berechnung aus Zyklovoltammogrammen die genauere Methode ist, wird diese hier zur Kapazitätsbestimmung verwendet. Die zyklische Alterung der Zellen erfolgt mit einer C-Rate von 0,5 C. Der einzustellende Lade- und Entladestrom kann aus der ermittelten Kapazität berechnet werden.

Die elektrochemische Charakterisierung der Schichtelektroden erfolgt, wie in **Abbildung 42** gezeigt, in einer modifizierten *ECC-Ref-Zelle*. Bei diesem Typ Elektrode ist es nicht möglich die Kapazität durch Abwiegen zu bestimmen. Die zyklische Alterung erfolgt ebenfalls mit einer C-Rate von 0,5 C. Die Kapazität der Elektrode wird wie zuvor beschrieben durch Integration der Ladungsaufnahme während der Zyklovoltammogramme bestimmt. Aufgrund des speziellen Designs der Elektrode kann der errechnete Ladestrom jedoch stark von dem tatsächlich benötigten abweichen. Die Stromstärke muss dann manuell nachgeführt werden, bis eine Entladerate von etwa 0,5 C erreicht wird. Dieses Verfahren kostet sehr viel Zeit und verfälscht die tatsächliche Zyklenzahl. Zudem unterscheiden sich die für die Alterung eingestellten C-Raten der verschiedenen Zellen voneinander und die Proben sind hinsichtlich ihrer Alterung nicht mehr vergleichbar. Ein weiterer Weg diese Proben zyklisch zu altern ist es die komplette Zyklisierung spannungsabhängig durchzuführen. Jeder Zyklus entspricht einem Zyklovoltammogramm von 4 Stunden Dauer. Die Vorschubgeschwindigkeit entspricht 12,5 mV/min. Hierdurch können sämtliche Zellen identisch gealtert werden. Bei dieser Methode ist allerdings die Stromstärke nicht konstant sondern abhängig von den auftretenden Prozessen. Anders als bei der galvanostatischen Zyklisierung können dadurch kurzfristig hohe Stromspitzen auftreten, die ihrerseits Nebenreaktionen in der Zelle verstärken. Bei der herkömmlichen Zyklisierung werden diese durch die geringere Stromstärke unterdrückt.

¹ Hierbei handelt es sich um einen allgemein anerkannten Erfahrungswert.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie:

Bei der Impedanzspektroskopie wird je nach Versuchsaufbau eine quasi Vier-Elektroden-Anordnung (**Abbildung 43 a**), eine quasi Vier-Elektroden-Anordnung mit Referenz (**Abbildung 43 b**) oder eine quasi Fünf-Elektroden-Anordnung (**Abbildung 43 c**) verwendet. Da sowohl die Stromzuführung als auch der Spannungsabgriff der Arbeitselektrode über den Stahldeckel des Batteriegehäuses erfolgt, ist die verwendete Anordnung keine echte Vier-Punkt-Messung und wird deswegen als quasi Vier-Punkt-Messung bezeichnet (dies gilt analog für die Fünf-Elektroden-Anordnung).

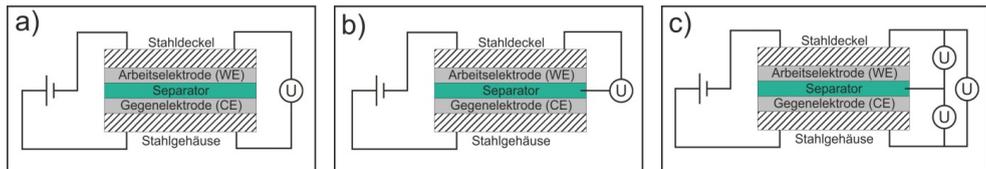


Abbildung 43: Schematische Darstellung der verwendeten Kontaktierungen für die Impedanzspektroskopie, a) quasi Vier-Elektroden-Anordnung ohne Referenz, b) mit Referenz und c) quasi Fünf-Elektroden-Anordnung

Durch die Trennung der Spannungsabgriffe von den stromführenden Leitungen erfolgt die Spannungsmessung weitestgehend potentialfrei. Der Spannungsabfall in den Messleitungen wird somit vermieden und eine Verfälschung der Messung verhindert.

Die Vier-Punkt-Anordnung, wie sie in **Abbildung 43 a** gezeigt ist, wird sowohl bei Vollzellen, als auch bei Halbzellen verwendet. Der Nachteil dieser Anordnung besteht darin, dass sich das Impedanzsignal der Arbeitselektrode und das der Gegenelektrode überlagern. Es ist nicht möglich die Impedanzen der einzelnen Elektroden voneinander zu trennen. Die Veränderung des Impedanzspektrums der Lithium-Gegenelektrode in Halbzellen während der Zyklierung wird in **Kapitel VI.1.3** untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass eine klassische Vier-Punkt-Anordnung auch bei Halbzellmessungen ungünstig ist. Eine Verbesserung erzielt die Vier-Punkt-Anordnung mit Referenz, zu sehen in **Abbildung 43 b**). Der Spannungsabgriff erfolgt hier über den Stahldeckel und über eine Referenzelektrode aus metallischem Lithium, die im Separator sitzt und den Elektrolyten kontaktiert. Es ist somit möglich das Impedanzspektrum der Arbeitselektrode unabhängig von dem Spektrum der Gegenelektrode aufzunehmen. Die Gesamtzellspannung wird zwischen Arbeitselektrode und Lithium-Referenz gemessen. Diese Anordnung wird ausschließlich bei der Messung von Halbzellen verwendet, da sich bei diesen die Gesamtzellspannung nicht von der Spannung unterscheidet, die über die Lithium-Referenz gemessen wird. Die Lade- und Entladeschlussspannungen können bei diesen Zellen über die Referenz bestimmt werden. Bei Vollzellen weicht die gemessene Spannung zwischen den Elektroden stark von den Einzelelektroden Spannungen zwischen Elektrode und Li-Referenz ab. Hier ist eine Vier-Punkt-Anordnung somit nicht möglich. Um Impedanzspektren einzelner Elektroden in Vollzellen messen zu können, ist eine Fünf-Elektroden-Anordnung nötig wie sie in **Abbildung 43 c** dargestellt ist. Diese ist eine Mischung der beiden zuvor besprochenen Anordnungen. Der Abgriff der Gesamtzellspannung, welche für die Bestimmung der Lade- und Entladeschlussspannung benötigt wird, findet über das Stahlgehäuse statt. Zusätzlich ist im Separator eine Referenz aus metallischem Lithium eingebracht. Die Spannungsabgriffe für die Impedanz der

einzelnen Elektroden erfolgen zwischen Gehäuse und Referenzelektrode. Über diese Anordnung ist die simultane Messung der Einzelimpedanzen der Elektroden und der Impedanz der gesamten Zelle möglich.

Die hier vorgestellten Anschlussvariationen sind lediglich mit dem Gehäuse der Firma *EL-CELL* realisierbar. Knopfzellen besitzen nicht die Möglichkeit eine Referenz in den Separator mit einzubringen. Hier ist maximal eine quasi Vier-Elektroden-Anordnung realisierbar. Die Methoden Kapazitätstest, differentielle Kapazität, Zyklovoltammetrie und C-Raten Test hingegen benötigen keine Trennung der Spannungsabgriffe von der stromführenden Leitung und können somit in beiden Gehäusetypen durchgeführt werden.

Die Messung von Impedanzen ist stark temperaturabhängig. Um vergleichbare Messergebnisse zu gewährleisten werden sämtliche Impedanzmessungen bei einer konstanten Temperatur von 23°C durchgeführt. Die Temperierung der Zellen erfolgt in einem Wechselklimaschrank vom Typ MK 53 der Firma *BINDER*. Zudem werden die Impedanzmessungen bei verschiedenen Ladezuständen durchgeführt. Nach der Einstellung der Zelle auf das gewünschte Niveau muss das Zellsystem zunächst in einen stationären Zustand relaxieren. Hierzu wird vor den Messungen eine Wartezeit von zwei Stunden eingehalten. Die Impedanzaufnahme erfolgt mit wechselnder Frequenz und überstreicht einen Frequenzbereich von 100 kHz bis minimal 10 mHz. Für die Messung wird die Spannung der Zelle von dem stationären Zustand um 10 mV ausgelenkt. Jedes Spektrum besteht aus acht Einzelmessungen. Es werden elf Messpunkte pro Dekade aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit dem Programm *ZView*[®] mit der Version 3.3d der Firma *Scribner Associates*.

4. Spektroskopische Untersuchungen

Um die Oberflächenbeschaffenheit und speziell die Bildung von Deckschichten auf den hier vorgestellten Proben zu untersuchen, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Da die Schicht entsprechend den in der Literatur zu findenden experimentellen Studien wahrscheinlich eine Dicke von 10 nm - 100 nm besitzt [87], werden Untersuchungsmethoden verwendet, welche oberflächensensitiv sind. In dieser Arbeit wurden die Methoden Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ramanspektroskopie verwendet. Die Ramanspektroskopie ist dabei die einzige Methode, die auch *in-situ* oder *in-operando* eingesetzt werden kann.

Für die spektroskopischen *ex-situ* Untersuchungen der Elektrodenoberfläche werden die Zellen entsprechend des Experimentes vorkonditioniert und in der Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre zerlegt. Die Oberfläche der Elektroden wird mit einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im Verhältnis 1:1 gespült. Dies entspricht der Mischung des verwendeten Elektrolyten und soll Reste des Leitsalzes und anderer Komponenten von der Oberfläche lösen, die sich beim Verdunsten des Elektrolyten dort abgesetzt haben. Anschließend wird die Oberfläche mit reinem Dimethylcarbonat gespült, um Reste des Ethylencarbonats zu entfernen. Zuletzt werden sie noch bei Raumtemperatur getrocknet.

4.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die visuelle Untersuchung der Probenoberfläche erfolgt in einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ *ULTRA PLUS* der Firma *Carl Zeiss*. Die Probenoberfläche wird bei der Untersuchung nicht zerstört. Die genaue Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops wurde in **Kapitel IV.9.1** besprochen. Die Proben werden, wie zuvor beschrieben, gewaschen und in der Glovebox auf einem Probenhalter des Rasterelektronenmikroskops mit einem Kohlenstoffpad befestigt. Da die verwendeten Elektroden elektronisch leitfähig sind, ist es nicht nötig einen zusätzlichen Kontakt zum Probenträger herzustellen. Der Probenhalter samt Probe wird in der Glovebox in eine Kunststoffbox eingeschlossen und so zu dem Mikroskop transportiert. Bei der Überführung des Probenhalters in die Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops kommt die Probe in kurzen Kontakt mit der Luft. Dieser ist weniger als eine Minute lang und nicht zu vermeiden.

Die Untersuchung der Probe erfolgt in einem Vakuum von ca. 10^{-5} mbar und es wird eine Beschleunigungsspannung von 7 kV an die Probe angelegt. Das Mikroskop besitzt eine maximale Auflösung von 0,8 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Die Bildgebung erfolgt hauptsächlich mit dem „In-Lens“-Detektor. Der Arbeitsabstand der Probe beträgt zwischen 2,2 mm und 1,5 mm. Die Steuerung erfolgt über die Software *SmartSEM* der Firma *Carl Zeiss*.

Das Mikroskop ist ebenfalls mit einem Analysegerät für Untersuchungen mittels *energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse* (EDX) der Firma *Oxford Instruments* ausgestattet. Dieses besitzt einen Si(Li)-Detektor (30 mm²) der durch Flüssigstickstoff gekühlt wird. Die Auflösung für Mn K_α-Strahlung beträgt 127 eV. Für die Messung wird die Beschleunigungsspannung auf 15 kV erhöht und ein Arbeitsabstand von 6 mm eingestellt. Die Aufnahme der EDX-Bilder erfolgt durch das Softwarepaket *INCA Energy 350* der Firma *Oxford Instruments*.

4.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Untersuchung der Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird von der zentralen Analytik ZEA-3 des *Forschungszentrum Jülich* durchgeführt. Ihre Funktionsweise wurde bereits in **Kapitel IV.9.2** erläutert. Diese Methode arbeitet ebenfalls zerstörungsfrei. Für den Transport der gewaschenen Proben zu dem Röntgenphotoelektronenspektrometer werden sie in der Glovebox unter Schutzgas in einen Kunststoffbeutel eingeschweißt. Der Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft wird dadurch auf ein Minimum reduziert. Die Messung findet unter Vakuum statt. Das verwendete Spektrometer ist ein *VersaProbe II* der Firma *PHI*. Für die Untersuchungen wird monochromatische Al K_{α} -Strahlung verwendet. Auf die Probe wird eine Beschleunigungsspannung von 15 kV angelegt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Probenoberfläche vor der Messung mit einem Argonstrahl abzuspütern. Für die Aufnahme der Übersichtsspektren wird ein Energiefilter (pass energy) von 187,5 eV mit 0,8 eV Schritten verwendet. Für die Einzelspektren beträgt der Energiefilter 23,5 eV mit 0,1 eV Schritten. Für die Auswertung der Einzelspektren wird deren C1s-Peak auf eine Bindungsenergie von 285 eV kalibriert. Die Auswertung der Übersichtsspektren erfolgt mit der MultiPak Software der Firma *PHI*. Die Einzelspektren werden mit der Software *UniFit 2015* durch eine *Voigt-Funktion* und einen kombinierten *Shirley-Tougaard-Background* angenähert.

4.3. Ramanspektroskopie

Die Methode der Ramanspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode um die Oberfläche von Proben zu untersuchen. Ihre Funktionsweise wurde in **Kapitel IV.9.3** vorgestellt. Diese Methode eignet sich sowohl für *ex-situ* als auch für *in-situ* Messungen. Die Messungen werden in einem Ramanspektrometer der Firma *FIBEPA* durchgeführt. Der verwendete Laser besitzt eine Anregungswellenlänge von 785 nm und eine maximale Leistung von 1 W. Die Untersuchung der Proben erfolgt bei 80,5 mW Leistung wobei auf der Probenoberfläche effektiv 60 mW ankommen.

Um Proben für *ex-situ* Messungen zu konditionieren, werden diese zunächst in den zuvor beschriebenen *EL-Zellen* zyklisiert. Hierbei lagern sich Glasfasern aus dem Separator auf der Oberfläche ab. Diese können den Laserstrahl des Ramanspektrometers stören und somit die Messung verfälschen. Als Lösung wird der Separator mittig gelocht. In dem Bereich des Loches können sich auf der Oberfläche der Probe keine Fasern mehr ablagern. Dieses Vorgehen erfordert allerdings einen speziellen Aufbau der Zelle. Um zu gewährleisten, dass die zu untersuchende Elektrode vollständig mit Elektrolyt benetzt wird, liegt diese in der Zelle zuunterst. Des Weiteren wird die Elektrolytmenge auf 600 μ l erhöht. Somit ist der gelochte Bereich im Betrieb der Zelle vollständig mit Elektrolyt gefüllt. Im Anschluss an die Konditionierung der Elektrode in der *EL-Zelle* wird diese wie zuvor beschrieben gewaschen und getrocknet.

Der Elektrolyt reagiert mit Sauerstoff und Wasser. Der Kontakt der Proben mit der Luft muss somit auf ein Minimum reduziert werden. Für die Ramanmessungen werden die Proben in der Glovebox in eine *ECC-Opto-Std* Messzelle der Firma *EL-CELL*[®] eingebaut. Diese Messzelle ermöglicht es eine Probe im Ramanspektrometer zu untersuchen, ohne sie der Luft auszusetzen. Ihr schematischer Aufbau ist in **Abbildung 44** gezeigt.

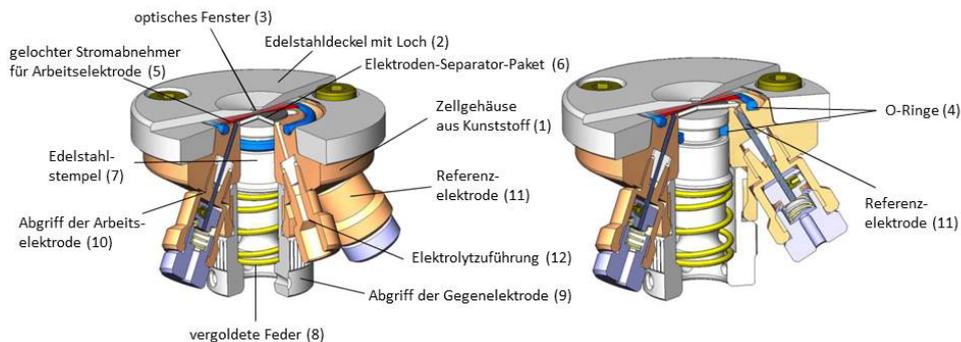


Abbildung 44: Schematischer Aufbau der ECC-Opto-Std-Messzelle, links: Schnitt durch die Elektrolytzuführung, rechts: Schnitt durch die Referenzelektrode; entlehnt aus [114].

Die Zelle besteht aus einem Kunststoffzellgehäuse (1) auf dem ein Edelstahldeckel (2) mit Schrauben befestigt wird. Der Deckel besitzt in der Mitte eine Bohrung durch die der Laserstrahl in die Zelle eingekoppelt werden kann. Direkt unter dem Deckel sitzt das optische Fenster (3). Es besteht aus einer Saphirscheibe die auf einen O-Ring (4) gedrückt wird und die Zelle gegen den Deckel abdichtet. Unter dem Fenster sitzt der Stromabnehmer der Arbeitselektrode (5). Dieser besteht aus einer Kupfer- oder Aluminiumscheibe die in der Mitte gelocht ist. Sie stellt die elektrische Kontaktierung der oberen Elektrode (Arbeitselektrode) des Elektroden-Separator-Paketes (6) her. Ein Edelstahlstempel (7) wird durch eine vergoldete Feder (8) auf die untere Elektrode (Gegenelektrode) des Paketes gepresst. Die Federkraft beträgt 10 N und der Anpressdruck demnach 127 kPa. Der Kontakt der Gegenelektrode (9) erfolgt über eine Verschraubung, die den Stempel über die Feder kontaktiert. Der Kontakt der Arbeitselektrode (10) ist durch einen Stahlstift realisiert, der in die Zelle eingeschraubt wird. Eine Referenzelektrode (11) kontaktiert den Separator und greift die Spannung direkt im Elektrolyten ab. Die Messzelle wird trocken zusammengebaut und die Elektrolytlösung nachträglich eingefüllt. Zu diesem Zweck besitzt die Zelle eine gesonderte Elektrolytzuführung (12).

Für *ex-situ* Messungen, bei denen die Elektrode vorher in einer EL-Zelle konditioniert wurde, ist es nicht nötig Elektrolytlösung mit in die Messzelle einzubringen. Des Weiteren kann auf den Separator und die Arbeitselektrode verzichtet werden. Die Zelle dient in diesem Aufbau lediglich dazu, die Elektrode vor der Umgebungsluft zu schützen.

Bei *in-situ* Messungen wird die Probe vorher nicht konditioniert. Die Zyklisierung findet direkt in der *ECC-Opto-Std-Zelle* statt. Wie in **Abbildung 45** zu sehen, wird diesmal eine komplette Zelle aus Arbeitselektrode, Separator und Gegenelektrode in das Gehäuse eingebaut. Die Messung findet auf der Oberfläche der Gegenelektrode statt. Damit der Laserstrahl bis dorthin gelangen kann, werden Separator und Arbeitselektrode in der Mitte ebenfalls mit einem Loch versehen. Wird die Zelle nach der Assemblierung über die Elektrolytzuführung mit der Elektrolytlösung gefüllt, befindet sich diese auch in dem Loch zwischen Arbeitselektrode und Saphirscheibe. Der Laserstrahl muss sie bei der Messung durchdringen.

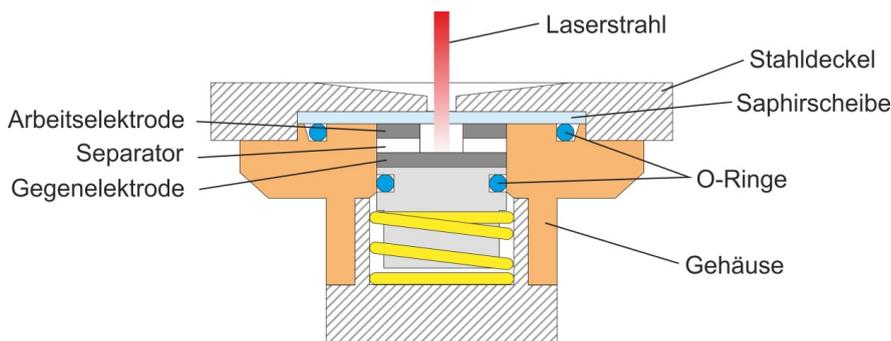


Abbildung 45: Schematischer Aufbau der ECC-Opto-Std-Messzelle im Falle von *in-situ* oder *in-operando* Messungen.

Die Arbeits- und Gegenelektrode der Zelle können nun über deren Abgriffe elektronisch kontaktiert werden. Die Referenzelektrode ermöglicht es die Einzelimpedanz der Gegenelektrode zu bestimmen. Ramanuntersuchungen sind somit sowohl *in-operando*, während der Zyklisierung der Zelle, als auch *in-situ*, während Zykluspausen, möglich.

Die Aufnahme der Ramanspektren kann automatisch, durch ein erstelltes Programm, oder manuell durchgeführt werden. Die Steuerung erfolgt mit der Software *Solis* der Firma *Andor* in dem Aufnahmemodus *Step and Glue* mit 80 % Überlapp. Hierdurch kann ein kleiner Wellenzahlbereich des Spektrums mit hoher Auflösung aufgenommen werden, anschließend wird der zu untersuchende Bereich um 20 % weiter geschoben und ein neues Spektrum aufgenommen. Dies geschieht innerhalb eines vorgegebenen Messbereichs. Anschließend werden alle Spektren zu einem Gesamtspektrum zusammengefügt, wobei sich zwei hintereinander aufgenommene Spektren um 80 % überlappen. Hierdurch kann ein großer Bereich des Spektrums mit sehr guter Auflösung betrachtet werden. Durch den großen Überlapp entsteht zudem eine hohe Signalintensität, wodurch Messartefakte und Fluoreszenzstrahlung reduziert werden.

VI. Ergebnisse und Diskussion

1. Referenzuntersuchungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von verschiedenen Referenzmessungen vorgestellt. Diese wurden vorab durchgeführt, um die geeigneten Versuchsparameter für die Experimente dieser Arbeit zu bestimmen. Durch die Untersuchung verschiedener Separatoren wird das Separatormaterial ausgewählt, das für die verwendete Versuchsanordnung am besten geeignet ist. Die Analyse von verschiedenen nachbehandelten Proben gibt Aufschluss über die Art der geeigneten Probenvorbereitung für *ex-situ*-Messungen der Elektroden. Die Durchführung von Impedanzmessungen mit und ohne Referenzelektrode zeigt den Einfluss der Lithium-Anode auf die Reproduzierbarkeit der Messung der Zellimpedanz.

1.1. Vergleich verschiedener Separatoren

Der Separator trennt die Kathode sowohl mechanisch, als auch elektronisch von der Anode. Er beinhaltet zudem den lithium-ionen-leitfähigen Elektrolyten, der den Transport der Li-Ionen zwischen den Elektroden ermöglicht. Der Separatorwiderstand ist ein wichtiger Bestandteil des Gesamtwiderstands der Zelle und bestimmt so auch entscheidend ihre elektrische Leistung. Es stehen verschiedene Materialien zur Verfügung, die in der Forschung und teilweise auch kommerziell als Separatoren in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden. Im Folgenden werden drei dieser Materialien miteinander verglichen und anschließend ihre Eignung für die Untersuchung der Deckschichtbildung in dieser Arbeit bestimmt. Das erste der Separatormaterialien ist ein Folienseparator der Firma *Celgard*[®]. Das zweite untersuchte Material ist ein Zelluloseseparator der Firma *Whatman*[®]. Das dritte Material ist ein Glasfaserseparator der Firma *EL-CELL*[®].

Für den Vergleich der verschiedenen Separatoren werden die in **Kapitel V.2.1** vorgestellten Schichtelektroden verwendet. Die polierten Elektrodenoberflächen erlauben es, den Einfluss der Materialien auf die Elektrodenoberfläche und die Schichtbildung optisch zu untersuchen. Zudem wird der Einfluss auf die Zyklenstabilität in Halbzellen verglichen. Der Zellaufbau entspricht dem in **Kapitel V.3.1** dargestellten Schema. Als Elektrolyt wird der in **Kapitel V.1.3** vorgestellte, LiPF₆-haltige Elektrolyt verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind im Folgenden aufgeführt.

Folienseparator (Celgard[®])

Für die Untersuchung des Einflusses des Folienseparators auf die Elektrodenoberfläche wird eine Halbzelle aus einer LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Schichtkathode, dem Folienseparator und einer metallischen Li-Anode hergestellt. Das in dieser Arbeit eingesetzte metallische Lithium stammt von der Firma *Sigma-Aldrich*[®]. Der Separator wird mit 150 µL des vorab beschriebenen Standardelektrolyten getränkt. Die hier beschriebenen Zellen werden nicht formiert, sondern direkt mit einer Rate von 0,5 C zyklisch

gealtert, anschließend gewaschen und ihre Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Probenoberfläche ist in **Abbildung 46** vor und nach der Alterung dargestellt.

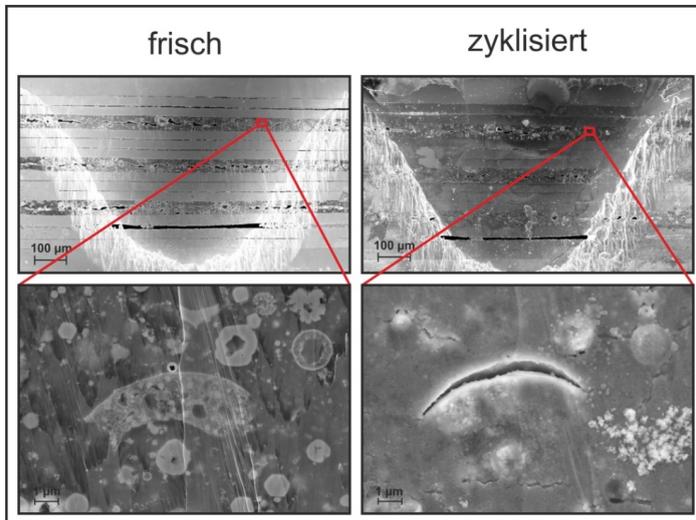


Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem Folienseparator von Celgard® in zwei verschiedenen Vergrößerungen.

Auf der linken Seite der Abbildung ist die Oberfläche der Probe vor dem Einbau in die Zelle zu sehen. Der obere Teil des Bildes zeigt einen Überblick über den Polierkrater, der untere Teil zeigt eine vergrößerte Darstellung der Kathodenschicht. Auf der rechten Seite ist derselbe Bereich nach der Zyklisierung zu sehen. Nachdem die Probe 100 Zyklen gealtert wurde, hat sich auf der Oberfläche Material abgelagert. Dieses bildet eine kontinuierliche Deckschicht. Es haben sich weder Teile des Separators auf der Probe abgelagert, noch wurde die Bildung der Deckschicht durch den Folienseparator gestört. Die Struktur der Elektrode ist unter der Deckschicht noch gut zu erkennen.

Zusätzlich zu den Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Änderung der Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl gemessen. Sie gibt Aufschluss über den Einfluss des Separators auf die Zyklenstabilität der untersuchten Zelle. Um die Kapazitätsverläufe der verschiedenen Zellen dieser Arbeit vergleichen zu können, wird die Kapazitätsänderung auf die Anfangskapazität der Zelle bezogen und somit, wie in **Kapitel IV.8.2** beschrieben, als Batteriezustand (SoH) aufgetragen. Sein Verlauf ist in **Abbildung 47** zu sehen.

Der SoH der Halbzelle nimmt mit zunehmender Zyklenzahl stark ab und erreicht nach 100 Zyklen nahezu 0 % SoC. Bei der Herstellung der Zelle konnte beobachtet werden, dass der Elektrolyt von der Oberfläche des Separators abperlt. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass der Separator in dem verwendeten Elektrolyten nicht quillt und er diesen somit nicht aufnehmen kann. Die Menge des Elektrolyten, der den Separator benetzt nimmt mit jedem Zyklus ab. Er wird zum Teil durch Nebenreaktionen in der Zelle verbraucht. Die Lithium-Ionen können dadurch immer schlechter

zwischen den Elektroden diffundieren. Die Folge ist die starke Abnahme der Kapazität der Zelle mit jedem Zyklus.

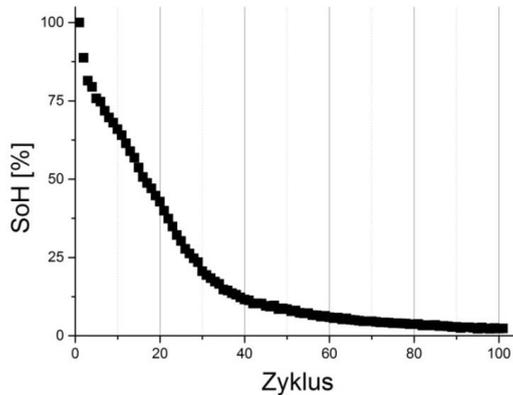


Abbildung 47: Verlauf des SoH einer Halbzelle mit Folienseparator.

Zelluloseseparator (Whatman®)

Die Untersuchung zu dem Einfluss des Zelluloseseparators auf die Elektrodenoberfläche wird analog zu der Untersuchung des Folienseparators durchgeführt. Der Separator wird wieder in einer Halbzelle mit einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtkathode verbaut und zyklisch gealtert. Anschließend wird die Probe mittels Rasterelektronenmikroskopie und elektrochemisch untersucht. Die Probenoberfläche ist in **Abbildung 48** dargestellt.

Auf der linken Seite ist eine Übersicht über den Polierkrater und eine vergrößerte Darstellung der Kathode vor dem Zyklisieren zu sehen. Rechts ist derselbe Bereich der Probenoberfläche nach 100 Zyklen gezeigt. Vor allem auf der vergrößerten Darstellung der Kathode im unteren Bereich der Abbildung ist nach dem Zyklisieren ein Unterschied zu der frischen Elektrode zu erkennen. Ein großer Teil des Kathodenmaterials hat sich während der zyklischen Alterung aufgelöst. Zudem ist auf der Oberfläche keine Ablagerung einer Deckschicht zu erkennen. Der Grund ist die Eigenschaft der Zellulose, sehr gut Feuchtigkeit zu speichern. Die Separatoren werden für gewöhnlich in einem Trockenschrank bei 70 °C vorgetrocknet, bevor sie in die Glovebox eingeschleust und dort unter Schutzgas gelagert werden. Die Zelluloseseparatoren enthalten nach dem Trocknen, im Gegensatz zu den anderen Separatorarten, eine größere Menge an Restfeuchtigkeit. Wie in **Kapitel IV.6** bereits beschrieben führt Restwasser im Elektrolyten nach Rkt. 12 zu der Bildung von Flusssäure. Diese greift die Deckschicht und das Kathodenmaterial an und löst sie auf.

Bei einem weiteren Versuch soll der Wasseranteil in der Zelle möglichst gering gehalten werden. Hierzu wird der Zelluloseseparator in einem Vakuumofen bei einem Druck von $2,2 \times 10^{-1}$ mbar und bei 120 °C für 48 h getrocknet, bevor er in der Zelle verbaut wird. Ihre Konfiguration entspricht der zuvor beschriebenen. Das Rasterelektronenbild der Probenoberfläche ist in **Abbildung 49** zu sehen.

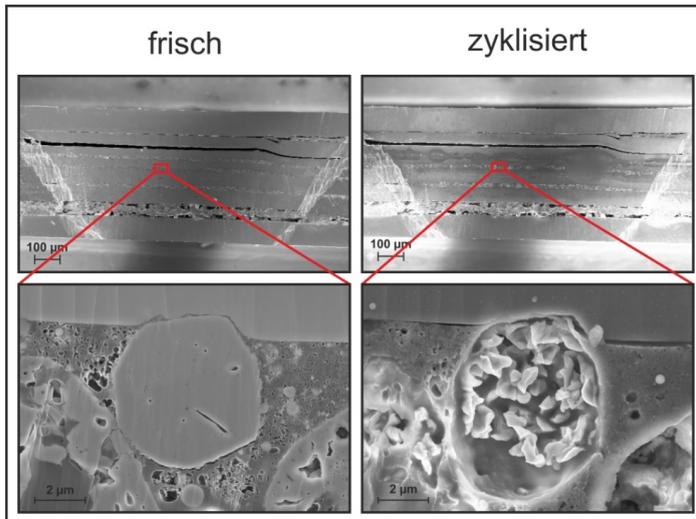


Abbildung 48: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem Zelluloseseparator von Whatman® in zwei verschiedenen Vergrößerungen.

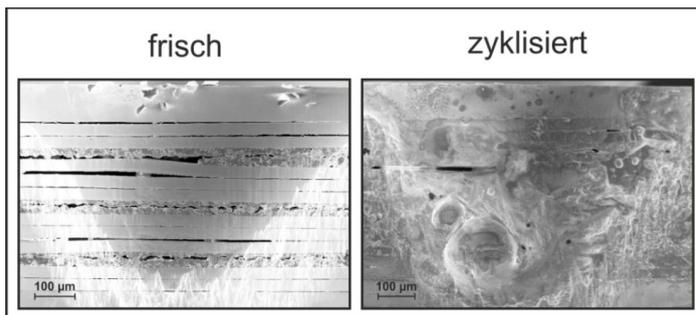


Abbildung 49: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem getrockneten Zelluloseseparator von Whatman®.

Entsprechend der vorangegangenen Untersuchungen ist auf der linken Seite der Polierkrater vor dem Einsatz in der Zelle und auf der rechten Seite der Polierkrater nach der zyklischen Alterung dargestellt. Durch die Zyklisierung hat sich auf der gesamten Probenoberfläche eine dicke Materialschicht abgelagert. Der polierte Bereich hat sich komplett mit diesem Material gefüllt. Die Elektrodenstruktur ist darunter nicht mehr zu erkennen. Diese Menge an Materialablagerungen ist untypisch für die Deckschichtbildung auf Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien und könnte mit dem gewählten Separatortyp zusammenhängen.

Die Kapazitätsänderung dieser Zelle während der zyklischen Alterung ist in **Abbildung 50** dargestellt. Als Bezugspunkt wird hier nicht die Kapazität zu Beginn der Messung, sondern die höchste, gemessene Kapazität gewählt.

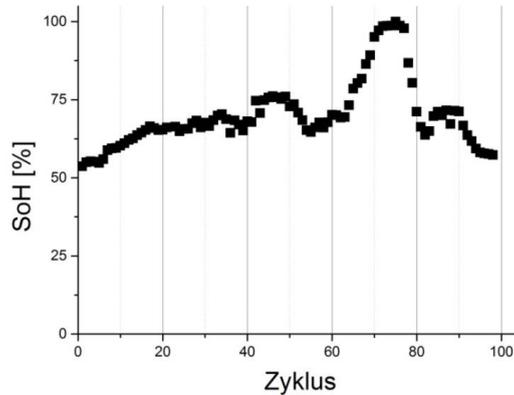


Abbildung 50: Verlauf des SoH einer Halbzelle mit Zelluloseseparator.

Im Gegensatz zu der Zelle mit dem Folienseparator zeigt diese keine drastische Kapazitätsabnahme während der Zyklisierung. Dennoch fluktuiert der Verlauf der Kapazität während der Messung stark. Die für diese Messung verwendete Schichtelektrode besitzt eine sehr niedrige Kapazität von $14 \mu\text{Ah}$. Der Kapazitätsverlauf wird dadurch anfällig für äußere Einflüsse wie beispielsweise Temperaturschwankungen. Das gezeigte Verhalten kann auf solche Einflüsse zurückgeführt werden.

Glasfaserseparator (EL-Cell)

Um den Einfluss des Glasfaserseparators auf die Probenoberfläche festzustellen, wird dieser ebenfalls in einer Halbzelle gegen eine $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtkathode verbaut. Die Elektrolytmenge beträgt, wie zuvor auch, $150 \mu\text{L}$. Nach einer zyklischen Alterung der Zelle mit einer Rate von $0,5 \text{ C}$ für 100 Zyklen wurde die Probenoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Oberfläche ist in **Abbildung 51** gezeigt.

Auf der linken Seite der Abbildung ist der Polierkrater vor der Zyklisierung zu sehen und auf der rechten Seite nach 100 Zyklen. Während der Alterung der Zelle haben sich Glasfasern aus dem Separator auf der Probenoberfläche abgelagert. Diese können auch durch das Waschen der Probe mit einer 1:1 Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat oder reinem Dimethylcarbonat nicht entfernt werden. Die Fasern scheinen zudem durch Materialablagerungen auf der Probenoberfläche zu kleben. Die Untersuchung der Deckschichtbildung wird hierdurch massiv behindert.

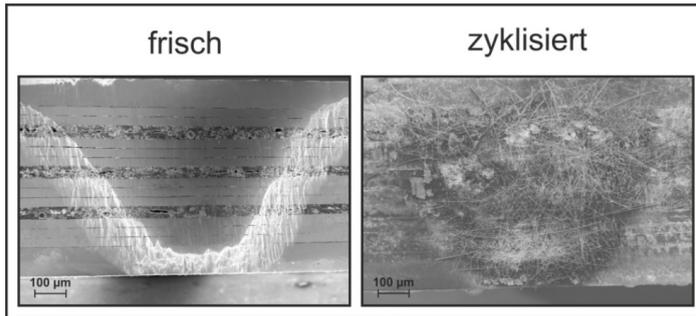


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit dem Glasfaserseparator von *EL-CELL*[®].

Um dies zu verbessern wird ein weiterer Versuch durchgeführt, bei dem der Separator in dem Bereich des Polierkraters gelocht ist. Die Glasfasern haben dann an dieser Stelle keinen direkten Kontakt zur Probenoberfläche und können dort nicht durch die Ablagerungen festkleben. Es besteht allerdings die Gefahr, dass der polierte Bereich der Probe dann auch nicht mehr mit Elektrolyt benetzt werden würde. Dies hätte zur Folge, dass dieser Bereich auch nicht mehr an den Zellreaktionen teilnehmen würde. Aus diesem Grund wird die Zelle bei diesem Versuch bis zu dem Separator mit der Elektrolytlösung aufgefüllt. Die gesamte Kathodenoberfläche ist dadurch in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die verwendete Elektrolytmenge beträgt 2000 µL. Das Raster-elektronenbild der Probenoberfläche ist in **Abbildung 52** gezeigt.

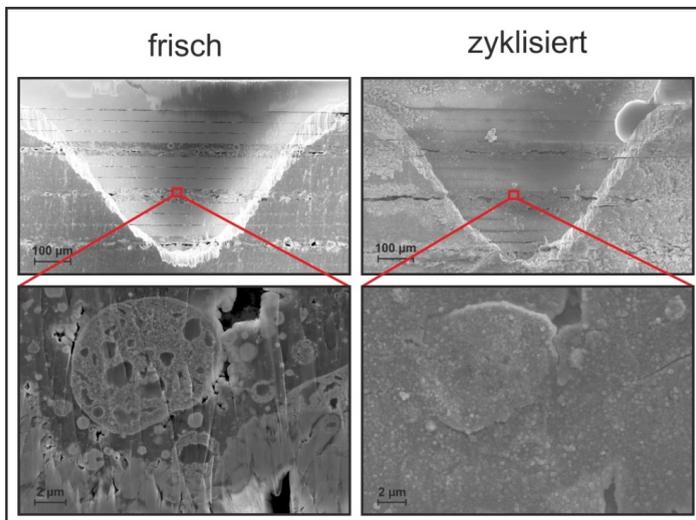


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Schichtelektrode. Links vor dem Zyklisieren und rechts nach dem Zyklisieren mit einem Glasfaserseparator von *EL-CELL*[®], der in dem Bereich des Polierkraters zuvor gelocht wurde.

Durch den gelochten Separator haben sich dieses Mal keine Glasfasern auf dem Polierkrater abgelagert. Im Vergleich zu der frischen Probe hat sich während der zyklischen Alterung zudem eine deutliche Deckschicht auf der Oberfläche gebildet. Unter den Ablagerungen ist die Struktur der Elektrode noch zu erkennen.

Für die Bewertung des Separators hinsichtlich seines Einsatzes in den hier verwendeten Zellen ist ebenfalls die Zyklusstabilität der Zellen wichtig. Der Verlauf des SoH dieser Zelle während der Zyklisierung ist in **Abbildung 53** dargestellt.

Es ist zu sehen, dass er über 100 Zyklen einen sehr konstanten Verlauf zeigt. Sein Abfall in den ersten Zyklen kann auf die Formierungsphase der Zelle zurückgeführt werden. Der Bezugspunkt ist die Anfangskapazität der Zelle in ihrem ersten Zyklus. Die Zyklusstabilität dieser Zelle ist somit sehr gut.

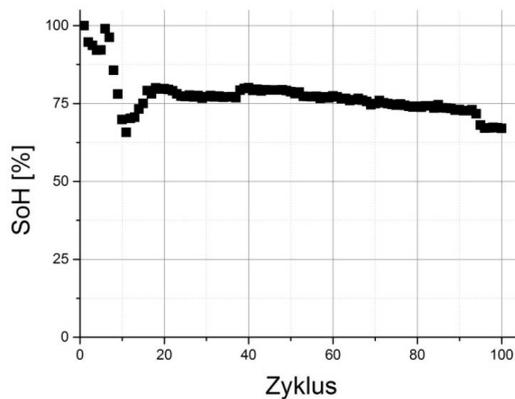


Abbildung 53: Verlauf des SoH einer Halbzelle mit Glasfaserseparator.

Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der verschiedenen Separatormaterialien wurden die Zellen mit einer Rate von 0,5 C für 100 Zyklen gealtert. Anschließend wurde die polierte Oberfläche der Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zudem wurde die Zyklusstabilität der Zellen anhand ihres SoH-Verlaufs bewertet.

- Auf der Probe mit dem Folienseparator von *Celgard*[®] hat sich eine Deckschicht abgelagert. Es befinden sich zudem keine Rückstände des Separators auf der Oberfläche, die ihre Untersuchung behindern könnten. Da er allerdings in dem verwendeten Elektrolyten nicht quillt, zeigt die Zelle eine schlechte Zyklusstabilität.
- Bei der Verwendung des Zelluloseseparators von *Whatman*[®] ist darauf zu achten, dass der Separator sehr gut getrocknet ist, um die Bildung von Flusssäure in der Zelle zu minimieren. Die Oberfläche der Probe mit dem getrockneten Zelluloseseparator zeigt ungewöhnliche Ablagerungen auf der Oberfläche, insbesondere in dem Bereich des Polierkraters. Die

Elektrodenstruktur ist darunter nicht mehr zu erkennen. Es ist nicht eindeutig klar, ob die größere Menge an Ablagerungen auf der Probe mit dem gewählten Separatormaterial zusammen hängt. Die Zyklusstabilität dieser Zellen ist besser als bei den Versuchen mit dem Folienseparator.

- Während der zyklischen Alterung der Zellen mit Glasfaserseparator von *EL-CELL*[®] lagern sich eine große Menge Glasfasern auf der Probenoberfläche ab. Um die Probenoberfläche untersuchen zu können, muss der Separator vor dem Einbau in die Zelle gelocht werden. An der gelochten Stelle lagern sich keine Fasern auf der Probe ab. Hier kann nach der Zyklisierung eine Deckschicht beobachtet werden. Diese Zellen zeigen zudem die beste Zyklusstabilität unter den untersuchten Materialien.

Die Bewertung der verschiedenen Separatoren ist in **Tabelle 1** gegenübergestellt.

Tabelle 1: Bewertung der verschiedenen Separatormaterialien.

Separatoren:	Deckschichtbildung:	Zyklusstabilität:
Folienseparator (<i>Celgard</i> [®])	+	-
Zelluloseseparator (<i>Whatman</i> [®])	-	0
Zelluloseseparator (<i>Whatman</i> [®] , getrocknet)	0	0
Glasfaserseparator (<i>EL-CELL</i> [®])	0	+
Glasfaserseparator (<i>EL-CELL</i> [®] , gelocht)	+	+

Der gelochte Glasfaserseparator zeigt, im Vergleich mit den anderen Separatoren, die beste Zyklusstabilität. Zusätzlich bietet er die beste Möglichkeit, die Bildung der Deckschicht spektroskopisch zu untersuchen. In den folgenden Versuchen wurde somit ausschließlich dieses Separatormaterial verwendet.

1.2. Vergleich von verschieden nachbehandelten (gereinigten) Proben

Für spektroskopische Untersuchungen der Deckschicht auf Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden ist eine geeignete Nachbehandlung der Proben im Anschluss an die Zyklisierung wichtig. In der Literatur gibt es zum einen den Standpunkt, die Elektroden lediglich vor Untersuchungen zu trocknen [115]. Dies soll verhindern, dass die Schicht von der Elektrodenoberfläche gewaschen wird. Trocknet der Elektrolyt aus, so lagert sich das nichtflüchtige Ethylencarbonat zusammen mit dem Leitsalz auf der Oberfläche der Elektrode ab. Zusätzlich können sich unlösliche Schwebstoffe, die sich im Elektrolyten befinden, auf der Probenoberfläche ablagern. Es befinden sich hierdurch Substanzen auf der Probe, die ursprünglich keine Bestandteile der Deckschicht auf den Elektroden sind. Ein anderer Standpunkt ist demzufolge, die Elektroden vor den Untersuchungen zu reinigen [90]. Die Waschlösung besteht

aus einem oder mehreren Lösungsmitteln, die auch in der Elektrolytlösung vorhanden sind. Hierdurch soll gewährleistet werden, dass sich die Substanzen, die sich beim Waschen von der Oberfläche lösen, auch im Elektrolyten lösen würden.

Um die richtige Probenbehandlung für die Untersuchungen in dieser Arbeit auszuwählen wird eine der in **Kapitel V.2.1** beschriebenen Schichtelektroden in einer Halbzelle mit dem Standard-elektrolyten und einem gelochten Glasfaserseparator zyklisch gealtert. Die Zelle wird im entladenen Zustand zerlegt und ihre Oberfläche sowohl vor als auch nach dem Waschen im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Oberfläche der Probe ist in **Abbildung 54** dargestellt.

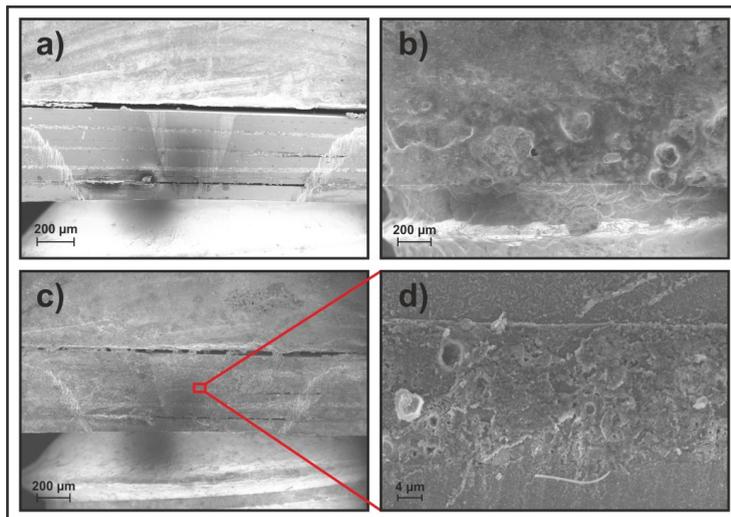


Abbildung 54: Bild a) zeigt die Oberfläche der Probe vor der zyklischen Alterung, Abbildung b) zeigt die Oberfläche der selben Probe im ungereinigten Zustand nach 53 Zyklen, auf Bild c) ist die Probenoberfläche nach der Reinigung mit EC/DMC zu sehen und auf Bild d) wurde die Schicht des Elektrodenmaterials der gereinigten Probe mit einer höheren Vergrößerung dargestellt.

In **Abbildung 54 a)** ist die Oberfläche der Probe vor der zyklischen Alterung zu sehen. **Abbildung 54 b)** zeigt die Probenoberfläche nach der Alterung. Sie wurde nicht mit Lösungsmittel gereinigt. Auf der gesamten Probenoberfläche hat sich Material abgelagert. Im unteren Teil des Bildes ist die Schraube zu sehen, mit der die Probe in dem Probenhalter eingespannt ist. Sie ist ebenfalls mit einer Deckschicht überzogen. Dies spricht dafür, dass die Ablagerungen sich durch das Trocknen des Elektrolyten auf der Oberfläche des Probenhalters bilden. Wird die Probe anschließend mit einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat gewaschen, so löst sich ein großer Teil dieser Ablagerungen wieder auf. Dies ist in **Abbildung 54 c)** dargestellt. Auch die Oberfläche der Schraube zeigt nun eine erheblich geringere Deckschicht. Auf **Abbildung 54 d)** ist die Elektroden-schicht der gewaschenen Probe mit einer höheren Vergrößerung dargestellt. Die Oberfläche ist mit einer dünnen Materialablagerung bedeckt, die sich auch nach mehrmaligem Waschen nicht von der Oberfläche löst.

Das zum Waschen verwendete Lösungsmittelgemisch hat die gleiche Zusammensetzung wie der verwendete Elektrolyt, mit Ausnahme des Leitsalzes LiPF_6 . Sollten sich die Bestandteile der Deckschicht der Elektrode darin auflösen, sollte es im gleichen Maße auch in der Batterie ablaufen. Aus diesem Grund wird ausgeschlossen, dass alle Ablagerungen von **Abbildung 54 b)** Teil der kathodischen Deckschicht sind. Da sich die in **Abbildung 54 d)** gezeigten Ablagerungen auch nach mehrmaligem Waschen nicht von der Elektrodenoberfläche lösen, sind diese auch in der Elektrolytlösung stabil. Sie sollten somit die Oberflächenschicht darstellen, die in dieser Arbeit untersucht werden soll. Für spektroskopische Untersuchungen der Elektrodenoberfläche werden die Proben daher zunächst mit der Lösungsmittelmischung, die auch in dem Elektrolyten verwendet wird, gewaschen. Anschließend werden die Proben noch mit der reinen, flüchtigen Komponente des Elektrolyten (DMC) gewaschen, um die Reste des nichtflüchtigen Lösungsmittels zu entfernen.

1.3. Bewertung der Referenzelektrode bei Impedanzmessungen

Eine gängige Methode zur Untersuchung von Elektrodenprozessen ist die *elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)*. Die Funktionsweise wurde in **Kapitel IV.8.6** bereits besprochen. Um Impedanzspektren einer Elektrode in Vollzellen messen zu können, ist es nötig eine Lithium-Referenzelektrode als Potentialbezugspunkt einzubauen. Die gemessenen Spannungsdifferenzen werden somit nicht von der Impedanz der Gegenelektrode überlagert. In Halbzellmessungen wird in der Literatur sowohl der Standpunkt vertreten, eine separate Referenzelektrode zu verwenden, als auch die Spannung direkt über die Lithium-Anode als Referenz abzugreifen. Die verschiedenen Elektrodenanordnungen, die für die Messung der Impedanz an Lithium-Ionen-Batterien in Frage kommen, wurden bereits in **Kapitel V.3.2** in **Abbildung 43** dargestellt. Im Folgenden soll nun geklärt werden, inwieweit die Verwendung der Lithium-Anode als Referenzelektrode in Halbzellen einen Einfluss auf die Impedanzmessungen ausübt.

Zu diesem Zweck wird eine symmetrische Zelle mit Lithium-Elektroden hergestellt und ihre Impedanzänderung mit der Zyklisierung gemessen. Diese Zelle besteht aus zwei Plättchen Lithiumfolie, die von einem Separator getrennt werden. Es wird der LiPF_6 -haltige Elektrolyt aus **Kapitel V.1.3** eingesetzt. Für die Untersuchung werden die Elektroden in einer Richtung polarisiert. Hierdurch beginnt sich das Lithium der einen Elektrode in dem Elektrolyten zu lösen und auf der Oberfläche der anderen Elektrode wieder abzuscheiden. Nach einer Stunde wird die Polarisierung umgekehrt, wodurch sich auch die Prozesse in der Zelle umkehren. Dies entspricht einem Zyklus der Lithium-Anode in einer Halbzelle. Nach jeweils zehn solcher Zyklen wird die Zellimpedanz der symmetrischen Zelle gemessen. Für die Bewertung der Referenzelektrode werden hier die Realteile der Impedanzen zu dem Gesamtwiderstand der Zelle aufsummiert. Sein Verlauf ist in **Abbildung 55** gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

Da der Widerstand einer Zelle sehr stark von der gewählten Separatordicke, der Elektrolytmenge und der Größe der eingesetzten Elektroden abhängt, unterscheidet sie sich von Zelle zu Zelle. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit werden die Widerstandsverläufe in dieser Arbeit als die Änderung des Zellwiderstandes ΔR in Bezug auf seinen Wert zu Beginn der Zyklisierung aufgetragen. Das Ersatzschaltbild, das für die Ermittlung der Impedanz verwendet wurde, ist in dem Einschub in der Abbildung zu sehen. Der Widerstand R_{el} steht hierbei für den Elektrolytwiderstand in der Zelle,

das $R_{sl}CPE_{sl}$ -Glied steht für die Deckschichten (engl.: surface layer) auf den Elektroden und $R_{ct}CPE_{ct}$ für den Ladungsübertritt (engl.: charge transfer) zwischen Elektrolyt und Elektrode.

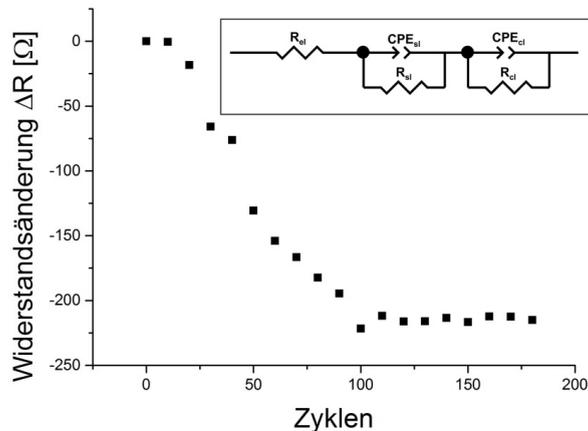


Abbildung 55: Widerstandsveränderung in einer symmetrischen Li-Metall-Zelle. Der Einschub zeigt das Ersatzschaltbild.

Für **Abbildung 55** wurde der Widerstand der gesamten Zelle durch die Summierung der Realteile von R_{el} , R_{sl} und R_{ct} berechnet. In den beiden Elektroden kann es prinzipiell auch zu chemischen Diffusionsprozessen kommen. In der betrachteten Zelle findet allerdings keiner dieser Prozesse in dem Frequenzbereich statt, der von den durchgeführten Impedanzmessungen abgedeckt wird (100 kHz - 0,01 Hz). Ein Warburg-Element ist somit, im Gegensatz zu dem Modell in **Kapitel IV.8.6**, nicht nötig, um die Messkurven anzunähern. Wird die Lithium-Anode einer Halbzelle gleichzeitig als Referenzelektrode für die Impedanzmessung verwendet, so wirkt sich die Änderung des Gesamtwiderstandes der Lithium-Anode auf die Messung aus. Die einzelnen Prozesse auf der Elektrode werden hier aus diesem Grund nicht berücksichtigt. Die Anpassung der Parameter des Ersatzschaltbildes an die Messkurven ist im Anhang beschrieben.

Der Zellwiderstand verändert sich zu Beginn der Zyklisierung stark. Erst ab einer Zyklenzahl von etwa 100 Zyklen beginnt sich der Widerstand der Zelle zu stabilisieren. Der Grund hierfür ist die ständige Auflösung und Abscheidung von elementarem Lithium auf der Elektrodenoberfläche. Wie in **Kapitel IV.5** bereits beschrieben, erhöht dies zu Beginn die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche. Somit steht mit jedem Zyklus eine größere Fläche für Reaktionen zur Verfügung und der Widerstand für den Ladungsübertritt zwischen Elektrolyt und Elektrode nimmt ab. Ist eine bestimmte Rauigkeit erreicht, so nimmt diese mit steigender Zyklenzahl nicht mehr zu und die Impedanz der Elektrode bleibt konstant. In dem hier gezeigten Fall ist die gewählte ‚Referenzelektrode‘ strombelastet. An ihr fällt somit eine vom Strom abhängige Potentialdifferenz ab. Ändert sich bei konstantem Strom der Widerstand der Elektrode, so ändert sich auch die Potentialdifferenz. Die ‚Referenzelektrode‘ liefert somit keinen konstanten Referenzwert. Eine Referenzelektrode sollte idealerweise bei der Messung nicht strombelastet sein. Dies ist dann gegeben, wenn eine separate Lithium-Elektrode als Referenz in die Zelle eingebracht wird. Sämtliche Impedanzmessungen dieser Arbeit werden aus diesem Grund gegen eine separate Referenzelektrode aus Lithium aufgenommen. Der Aufbau entspricht somit bei

Halbzellen der quasi Vier-Elektroden-Anordnung mit Referenz von **Abbildung 43 b)** aus **Kapitel V.3.2** und bei Vollzellen der quasi Fünf-Elektroden-Anordnung von **Abbildung 43 c)**.

2. Charakterisierung von Halbzellen

Wie in **Kapitel V.1** beschrieben wurden im Zuge dieser Arbeit die verwendeten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und einige der verwendeten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden selbst gerakelt. Die verwendeten Graphit-Elektroden wurden hingegen zugekauft. Die Eigenschaften der verschiedenen Elektroden werden im Folgenden in Halbzellen untersucht. Zu diesem Zweck werden sie zyklisch mit einer Rate von 0,5 C gealtert und währenddessen regelmäßig Impedanzspektren aufgenommen. Die Veränderung der differentiellen Kapazität wird ebenso wie die Veränderung der Elektrodenkapazität bestimmt. Aus den Messungen können im Weiteren die Elektrodenkennlinien ermittelt werden.

2.1. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden

Zu Beginn der zyklischen Alterung werden die $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen zunächst formiert. Dies geschieht, wie in **Kapitel V.3.2** beschrieben, über die Aufnahme dreier Zyklovoltammogramme. Sie bieten zudem die Möglichkeit, den Zellaufbau auf seine Funktionsweise hin zu überprüfen und fehlerhafte Zellen frühzeitig auszusondern. Ein Zyklovoltammogramm wird mit einer Dauer von zehn Stunden programmiert, was einer Vorschubgeschwindigkeit v_{vorschub} von 0,083 mV/s entspricht. In **Abbildung 56** sind die Zyklovoltammogramme der drei Formierungszyklen einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle dargestellt.

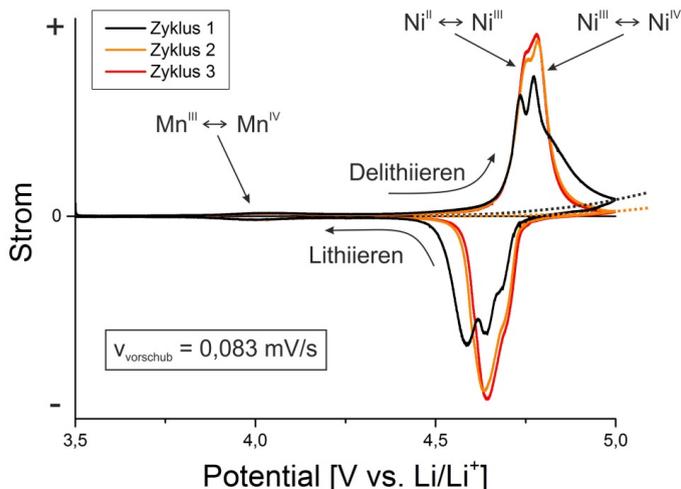


Abbildung 56: Zyklovoltammogramme der Formierung der gerakelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Verbiegung der Grundlinie der Diagramme bei hohen Potentialen.

Ein positiver Strom in **Abbildung 56** ist mit dem Ausbau von Lithium-Ionen aus dem Kathodenmaterial verbunden. Dies entspricht somit dem Ladevorgang der Zelle. Der negative Teil der

Abbildung zeigt hingegen die Einlagerung der Lithium-Ionen und damit den Entladevorgang der Zelle. Der erste Formierungszyklus ist in schwarz, der zweite in orange und der dritte in rot aufgetragen. Sowohl bei der Delithierung als auch bei der Lithierung tritt im Bereich von 4,04 V vs. Li/Li⁺ ein geringer Ausschlag in der Kurve auf. Dieser kennzeichnet die Änderung der Oxidationsstufe des Mangans zwischen Mn^{III} und Mn^{IV}. Wie in **Kapitel IV.2.1** bereits besprochen tritt dies bei der Verwendung des Spinells mit der Raumgruppe Fd $\bar{3}m$ auf. Beim Laden der Zelle ist zudem noch jeweils ein Peak bei 4,755 V vs. Li/Li⁺ und 4,785 V vs. Li/Li⁺ zu sehen. Diese kennzeichnen die Phasenumwandlungen zwischen LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ und Li_{0,04}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ und die damit verbundene Änderung der Oxidationsstufe des Nickels von Ni^{II} zu Ni^{IV}. Die Rückreaktionen befinden sich auf der Entladekurve bei 4,685 V vs. Li/Li⁺ bzw. bei 4,64 V vs. Li/Li⁺ [51]. Das Zyklovoltammogramm des ersten Formierungszyklus weicht von den folgenden am stärksten ab. Es zeigt während der Zyklisierung eine geringere Stromstärke, ist auf der Ladekurve zu niedrigeren Spannungen und auf der Entladekurve zu höheren Spannungen hin verschoben. Außerdem weist es eine zusätzliche Schulter auf der Ladekurve bei 4,85 V vs. Li/Li⁺ auf und einen zusätzlichen Peak auf der Entladekurve bei 4,583 V vs. Li/Li⁺.

Die geringere Stromstärke während des ersten Zyklus könnte auf eine trägere Kinetik im Vergleich zu den folgenden Zyklen zurückzuführen sein [116]. Anfangs könnten noch nicht sämtliche Poren des Kathodenmaterials mit Elektrolyt gefüllt sein. Dies geschieht möglicherweise erst während der ersten Zyklen. Somit wird ein geringerer Anteil des Aktivmaterials durch den Elektrolyten kontaktiert. Dies reduziert die Kinetik der Zelle und ist im Zyklovoltammogramm als ein Unterschied in den Stromstärken der beiden Kurven zu beobachten. Die Verschiebung der Kurven könnte auf eine Erhöhung des Innenwiderstands der Zelle zwischen dem ersten und dem zweiten Zyklus hinweisen. Die Schulter bei 4,85 V vs. Li/Li⁺ und der zusätzliche Peak bei 4,583 V vs. Li/Li⁺ könnten starken Nebenreaktionen entsprechen, die im ersten Zyklus der Zelle auftreten. In diesem Zyklus bilden sich auf den Elektroden die jeweiligen Deckschichten durch Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten. Die Schichten könnten teilweise die Elektrodenoberfläche passivieren und den Zellwiderstand so erhöhen. Die Grundlinie der Zyklovoltammogramme ist ab einer Spannung von ca. 4,6 V vs. Li/Li⁺ nach oben gebogen. Im Diagramm ist dies durch die gestrichelten Linien verdeutlicht. Der Hintergrund dieser Beobachtung könnte die kontinuierliche Zersetzung des Elektrolyten bei hohen Potentialen darstellen. Dies wurde in **Kapitel IV.5** bereits beschrieben. Mit steigendem Potential nimmt die Zersetzung weiter zu. Die schwarze, gestrichelte Linie zeigt die Grundlinie im ersten Zyklus. Sie ist im Gegensatz zu der Grundlinie des zweiten Zyklus (orangefarbene, gestrichelte Linie) stärker verbogen. Die Oxidation des Elektrolyten ist hier ausgeprägter. Dieser Unterschied kann ebenfalls auf eine teilweise Passivierung der Elektrodenoberfläche im ersten Zyklus zurückgeführt werden.

Zur weiteren Charakterisierung der LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Kathoden wurde aus einem der Zyklen die Spannungskennlinie ermittelt. Diese ist in **Abbildung 57** zu sehen. Das gemessene Potential der Elektrode ist hier gegen ihren Lithierungsgrad aufgetragen. Es ist ein kompletter Zyklus abgebildet. Die Spannung der Entladekurve weicht bedingt durch den Innenwiderstand der Zelle von der Spannung der Ladekurve ab. Im Falle von LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ ist das Material mit einem Lithierungsgrad von 1 komplett entladen. Während des Ladevorgangs wird die Kathode delithiert. Die Spannungskennlinie besitzt ein breites Spannungsplateau bei 4,7 V vs. Li/Li⁺. Dieses besteht eigentlich aus zwei separaten Plateaus, die eine Potentialdifferenz von 0,05 V aufweisen. Außerdem ist ein kleines Plateau bei 4 V vs. Li/Li⁺ zu erkennen. Wie in **Kapitel IV.2.1** beschrieben findet dort, bei der Verwendung der ungeordneten Modifikation Fd $\bar{3}m$ des Elektrodenmaterials, die Redoxreaktion

des Mangans zwischen Mn^{III} und Mn^{IV} statt. Die beiden Plateaus bei einem Potential von 4,7 V vs. Li/Li^+ entsprechen den beiden Phasenumwandlungsgebieten des ungeordneten Kathodenmaterials. Die Kante innerhalb des Spannungsplateaus bei einem Lithierungsgrad von 0,5 kennzeichnet die Trennung der beiden Gebiete voneinander. Das Elektrodenpotential dieser Bereiche unterscheidet sich um 0,05 V vs. Li/Li^+ , wodurch die beobachtete Kante zustande kommt.

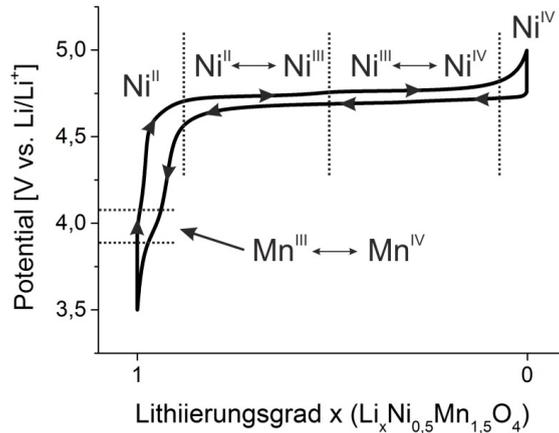


Abbildung 57: Gemessene Spannungs-kennlinie des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Phasenumwandlungsgebiete des Kathodenmaterials.

Im Anschluss an die Formierung werden die Zellen 300 Zyklen gealtert. Hierbei wird alle 20 Zyklen ein Impedanzspektrum aufgenommen. In **Abbildung 58** ist der Kapazitätsverlauf und die *Coulombsche Effizienz* zweier solcher Zellen verglichen.

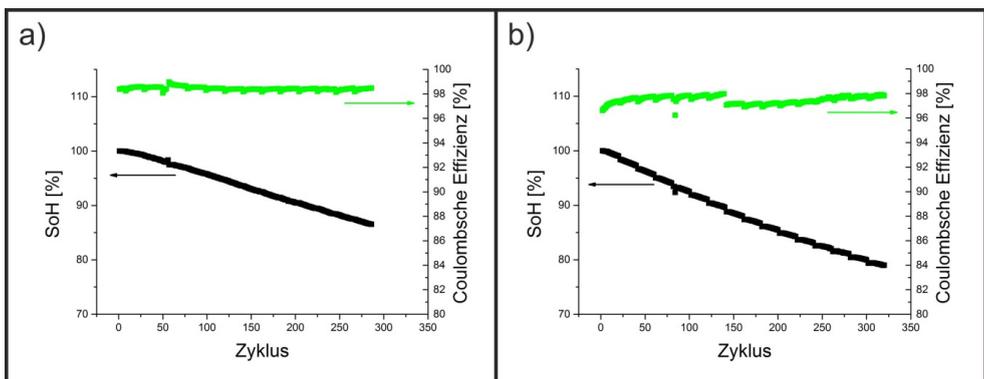


Abbildung 58: Vergleich des Kapazitätsverlaufs und der *Coulombschen Effizienz* von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen. Bei Zelle a) wurde alle 20 Zyklen ein Impedanzspektrum bei 0 % SoC aufgenommen. Bei Zelle b) wurde alle 20 Zyklen ein Impedanzspektrum bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC aufgenommen.

Bei der Zelle in **Abbildung 58 a)** wurde die Impedanz nur im vollentladenen Zustand (0 % SoC) aufgenommen, bei der Zelle in **Abbildung 58 b)** wurde die Impedanz sowohl im vollentladenen als auch im halbgeladenen und vollgeladenen Zustand aufgenommen (entsprechend 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC). Diese Zellen werden im Folgenden als Zelle a) bzw. Zelle b) bezeichnet.

Der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* ist in grün dargestellt. Die *Coulombsche Effizienz* gibt das Verhältnis des in die Batterie geladenen Stroms zu dem aus der Batterie entladene Stroms an. Je geringer dieses Verhältnis ist, umso mehr Strom wird bei der Zyklisierung durch den Zellwiderstand oder Nebenreaktionen verbraucht. Bei der Zelle aus **Abbildung 58 a)** liegt sie bei 98,5 %, bei der Zelle aus **Abbildung 58 b)** liegt sie hingegen unter 97,5 %. Die Kurven weisen Unregelmäßigkeiten bei Zyklus 50 in Abbildung a) und bei Zyklus 142 in Abbildung b) auf. An diesen Stellen musste das Messsystem aufgrund eines Softwarefehlers neu gestartet werden. Der Kapazitätsverlauf ist hier zur besseren Vergleichbarkeit wieder als SoH dargestellt, als Bezugspunkt dient die zu Beginn gemessene Kapazität. Der SoH ist in den schwarzen Kurven zu sehen.

Bei beiden Zellen nimmt die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl kontinuierlich ab. Zelle a) zeigt eine Reduktion des SoH um 3,6 % in den ersten 100 Zyklen, Zelle b) eine Reduktion um 7,5 %. Um diese Kurven besser miteinander vergleichen zu können, sind sie in **Abbildung 59** in einem Diagramm gemeinsam aufgetragen.

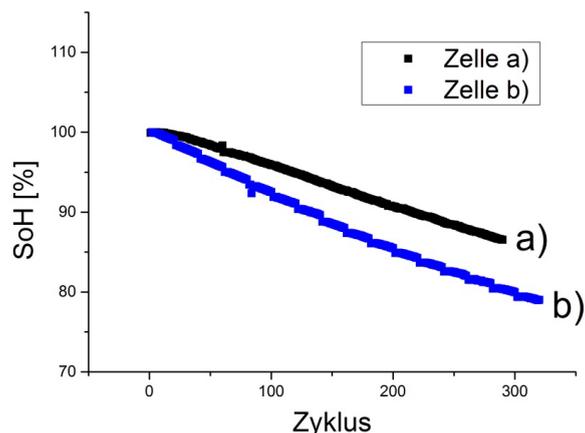


Abbildung 59: Vergleich der Kapazitätsverläufe zweier $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen, bei Zelle a) (schwarze Kurve) wurde alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen. Bei Zelle b) (blaue Kurve) wurde die Impedanz alle 20 Zyklen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC gemessen.

Die schwarze Kurve entspricht der Zelle, bei der die Impedanz nur im vollentladene Zustand gemessen wurde. Die blaue Linie entspricht der Zelle mit Impedanzmessungen bei 0 %, 50 % und 100 % SoC. Die Kapazität dieser Zelle nimmt mit steigender Zyklenzahl stärker ab. Während den Impedanzmessungen wird der komplettentladene und vollgeladene Ladezustand eingestellt, indem die entsprechende Spannung für zwei Stunden gehalten wird. Der Ladezustand von 50 % wird eingestellt, indem die Zelle sehr langsam bis zur entsprechenden Kapazität geladen wird. Durch die Einstellung und anschließende Messung der Impedanzen bei 50 % SoC und 100 % SoC befindet sich

Zelle b) eine längere Zeit auf einem hohen Spannungsniveau als Zelle a), deren Impedanz nur bei 0 % SoC gemessen wurde. Wie zuvor beschrieben, zersetzt sich der Elektrolyt bei hohen Potentialen. Dies führt offenbar zu einer beschleunigten Degradation von Zelle b) im Vergleich zu Zelle a). Zudem könnte es die Ursache für die niedrigere *Coulombsche Effizienz* von Zelle b) sein.

Dieser Unterschied ist ebenfalls in dem Impedanzverlauf der beiden Zellen zu sehen. Er ist in **Abbildung 60** gezeigt. In **Abbildung a)** ist der Verlauf der Zelle zu sehen, bei der alle 20 Zyklen nur eine Impedanz gemessen wurde. **Abbildung b)** hingegen zeigt die Zelle mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC. Da die einzelnen Impedanzanteile in den Messungen nicht eindeutig voneinander getrennt werden konnten, wird im Folgenden der Gesamt Widerstand der Zelle betrachtet. Dieser berechnet sich durch die Addition aller Realteile der Widerstände in der Zelle.

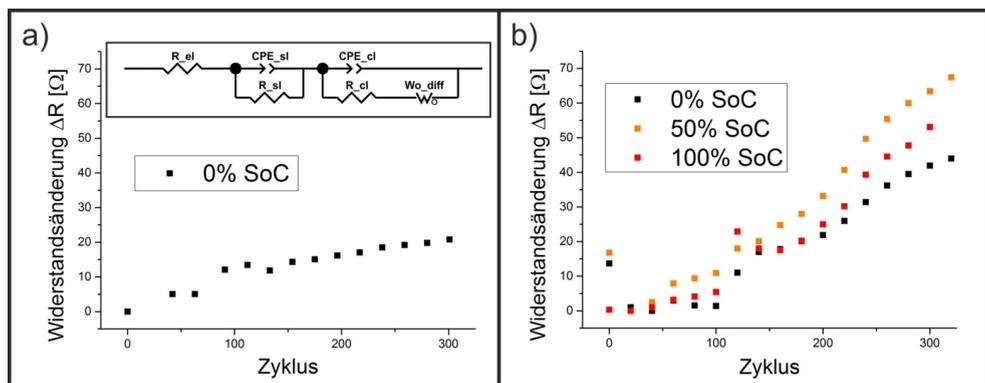


Abbildung 60: Gegenüberstellung der Widerstandsveränderung von $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ -Halbzellen, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei a) 0 % SoC und b) 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC gemessen wurde.

Um die verschiedenen Messungen miteinander vergleichen zu können, ist hier die Änderung des Zellwiderstandes ΔR in Bezug auf ihren Wert zu Beginn der Zyklisierung aufgetragen. Die gemessenen Zellwiderstände bei einem Ladezustand von 0 % sind in schwarz, die bei einem Ladezustand von 50 % in orange und die bei einem Ladezustand von 100 % in rot gekennzeichnet. Das Ersatzschaltbild, mit welchem die Impedanzkurven angenähert wurden, ist in dem Einschub in **Abbildung 60 a)** zu sehen. Die Anpassung der Parameter des Ersatzschaltbildes an die Messkurven ist im Anhang dargestellt.

Bei Zelle a) steigt der Zellwiderstand kontinuierlich mit steigender Zyklenzahl an. Das gleiche gilt für die Widerstandsverläufe von Zelle b). Der Vergleich der Widerstände bei verschiedenen Ladezuständen liefert für 0 % SoC die niedrigsten Werte. Die Messungen bei 50 % SoC zeigen hingegen die höchsten Werte. Beim Vergleich des Verlaufs des Zellwiderstands bei 0 % SoC von Zelle a) mit dem bei 0 % SoC von Zelle b) ist ein großer Unterschied festzustellen. Der Widerstand von Zelle b) steigt mit zunehmender Zyklenzahl schneller an als der von Zelle a). Anschließend soll untersucht werden, ob der Unterschied in den Widerstandsverläufen (**Abbildung 60**) und der unterschiedliche Verlauf der Batteriezustände (**Abbildung 59**) der beiden Zellen zusammenhängen. Hierzu werden die Zyklenzahlen der Messungen von Zelle b) so angepasst, dass die Verläufe der Batteriezustände (SoH) beider Zellen sich decken. Der Widerstandsverlauf von Zelle a) wird anschließend mit dem

angepassten Widerstandsverlauf, bei 0 % SoC, von Zelle b) verglichen. Das Resultat ist in **Abbildung 61** dargestellt.

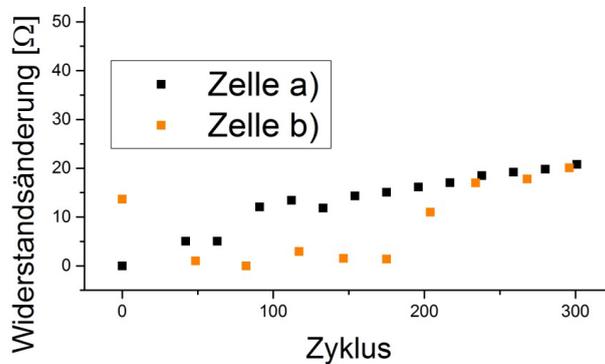


Abbildung 61: Vergleich der genormten Widerstandsverläufe bei 0 % SoC von Zelle a) (schwarz) und Zelle b) (orange).

Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf von Zelle a), die orangefarbene Kurve den korrigierten Verlauf von Zelle b). Nachdem die Zyklenzahlen von Zelle b) angepasst wurden, liegen die Widerstandsänderungen beider Zellen im selben Bereich. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass der Unterschied in der Kapazitätsabnahme beider Zellen und der Unterschied in den Widerstandsverläufen der beiden Zellen wahrscheinlich durch einen ähnlichen Mechanismus hervorgerufen werden.

Um die Vorgänge in der Zelle genauer zu untersuchen, wurde aus den Messdaten ihre differentielle Kapazität berechnet. Diese wurde hier für jeden 60. Zyklus der Zelle aufgetragen. Wie in **Kapitel IV.8.5** beschrieben, bietet die Berechnung der differentiellen Kapazität die Möglichkeit die Veränderungen in der Zelle während des Betriebes zu beobachten. Die errechneten Kurven sind in **Abbildung 62** gezeigt. Die positive differentielle Kapazität und damit auch die positive Stromrichtung in der Abbildung entsprechen dem Ladevorgang der Zelle. Die negative Stromrichtung entspricht analog dem Entladevorgang. Ähnlich zu den zuvor gezeigten Zyklovoltammogrammen markieren die beiden Peaks bei 4,73 V vs. Li/Li⁺ und 4,76 V vs. Li/Li⁺ auf der Ladekurve die Phasenumwandlungen LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄/Li_{0,5}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ und Li_{0,5}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄/Li_{0,04}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ des Kathodenmaterials. Die Rückreaktionen sind auf der Entladekurve bei 4,713 V vs. Li/Li⁺ und 4,695 V vs. Li/Li⁺ zu sehen [89]. Die Redoxreaktion des Mangans liegt im Bereich von 4 V vs. Li/Li⁺ [12]. Diese ist in dem Einschub vergrößert dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass sich die Kurven mit der Zeit verschieben. Diese Verschiebung findet auf der Ladekurve hin zu höheren Spannungen und auf der Entladekurve hin zu niedrigeren Spannungen statt. Zusätzlich ist eine Abnahme der Intensität des Manganpeaks mit zunehmender Zyklenzahl zu erkennen.

Derselbe Effekt ist auch bei den Peaks der Nickel-Redoxreaktionen zu beobachten. **Abbildung 63** zeigt eine Vergrößerung dieses Diagrammbereichs.

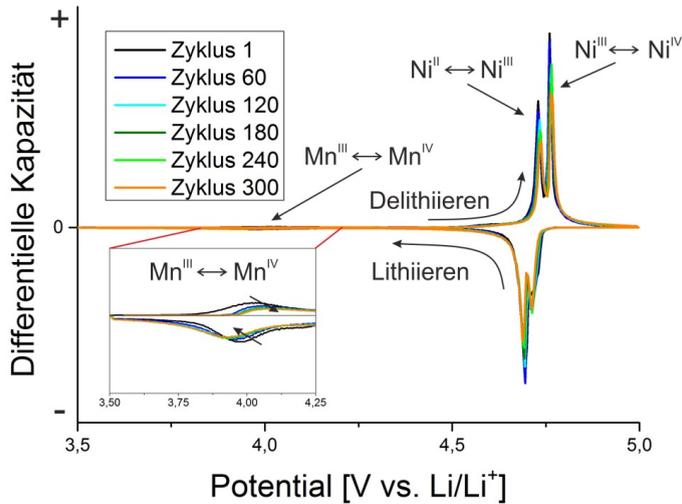


Abbildung 62: Veränderung der differentiellen Kapazität einer $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Halbzelle über 300 Zyklen.

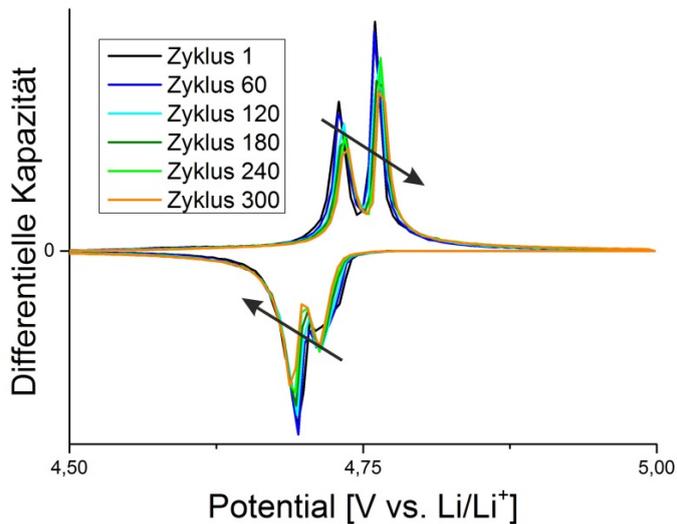


Abbildung 63: Vergrößerte Darstellung der Veränderung der Nickel-Peaks der differentiellen Kapazität einer $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Halbzelle über 300 Zyklen.

Durch die Pfeile ist die Verschiebung der Nickelpeaks mit zunehmender Zyklenzahl angedeutet. Analog zu den Peaks des Mangans verschieben sich die des Nickels hin zu höheren Spannungen auf der Ladekurve und zu niedrigeren Spannungen auf der Entladekurve. Zudem nimmt ihre Intensität mit zunehmender Zyklenzahl ab. *Laut Dabarry et al.* [102] beschreibt eine derartige, gleichmäßige Verschiebung der Peaks die Zunahme des Zellwiderstandes. Die Abnahme der Peakintensität hingegen beschreibt den Verlust von Aktivmaterial in der Elektrode. Im Vergleich mit den Zyklovoltammogrammen aus **Abbildung 56** weisen die hier gezeigten Diagramme der differentiellen

Kapazitäten eine klare Trennung der verschiedenen Phasenumwandlungen auf. Wie in **Kapitel IV.8.5** besprochen, ist dies einer der Vorteile gegenüber der Methode der Zyklovoltammetrie.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Die gerakelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden zeigen die aus der Literatur zu erwartenden Phasenumwandlungen.
- In dem ersten Formierungszyklus finden zusätzlich zu den Phasenumwandlungen Prozesse an der Elektrode statt, die im späteren Verlauf nicht mehr auftauchen. Außerdem ist die Elektrolytzersetzung hier höher als in den späteren Zyklen.
- Die Kapazität und somit der Batteriezustand (SoH) der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode nimmt während der zyklischen Alterung kontinuierlich ab, der Innenwiderstand der Zelle nimmt hingegen zu.
- Die Zelldegradation hängt mit der Verweilzeit auf höheren Spannungsniveaus zusammen.

2.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden

Die Alterung der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzellen wird analog zu den Zellen mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ durchgeführt. Auch hier werden zu Beginn drei Zyklovoltammogramme aufgenommen. Sie sind in **Abbildung 64** dargestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt wieder 0,083 mV/s. Der positive Teil des Diagramms beschreibt wieder den Ausbau der Lithium-Ionen und entspricht der Ladekurve dieser Zelle. Der negative Teil beschreibt den Einbau von Lithium-Ionen und entspricht der Entladekurve. Der dominante Peak bei 1,63 V vs. Li/Li^+ kennzeichnet die Phasenumwandlung des spinell-förmigen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu dem NaCl-artigen $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und somit die Oxidation des Ti^{III} zu Ti^{IV} . Die Rückreaktion ist auf der Entladekurve bei 1,5 V vs. Li/Li^+ zu sehen. Anders als bei den Zyklovoltammogrammen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ unterscheidet sich hier der erste Zyklus kaum von den darauf folgenden. Es treten somit, anders als beim $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, keine starken Nebenreaktionen im ersten Zyklus auf. Die Peakpositionen verschieben sich während der ersten Zyklen kaum. Somit ändert sich der Zellwiderstand nicht während der Formierungsphase. Zusätzlich bildet sich mit steigender Zyklenzahl eine Schulter aus, die auf der Ladekurve bei höheren Spannungen und auf der Entladekurve bei niedrigeren Spannungen als die Redoxreaktion liegt. Die Abnahme der Stromstärke kennzeichnet einen Verlust von Aktivmaterial während der ersten Zyklen.

Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Grundlinie der Zyklovoltammogramme. Diese weicht auf der Entladekurve im Bereich von 1,3 V vs. Li/Li^+ bis 1 V vs. Li/Li^+ hin zu negativen Strömen ab. Die Abweichung nimmt mit sinkendem Elektrodenpotential weiter zu. Hier könnte bereits eine Reduktion des Elektrolyten beginnen.

Aus einem der Zyklen wurde die Spannungskennlinie des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bestimmt. Sie ist in **Abbildung 65** dargestellt.

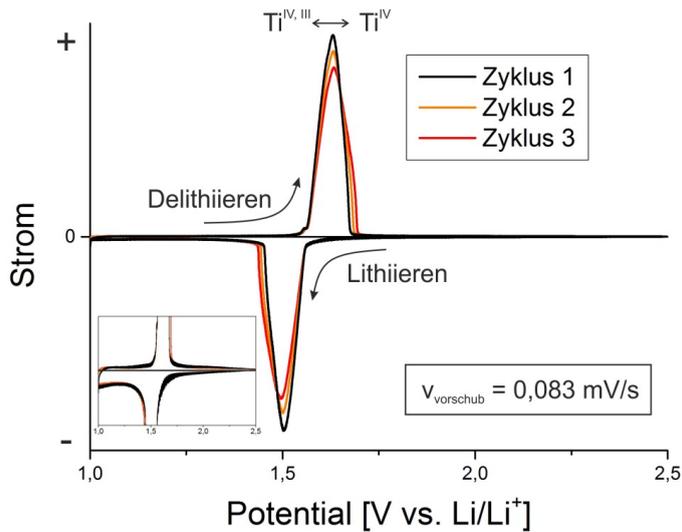


Abbildung 64: Zyklovoltammogramme der Formierung der gerakelten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt.

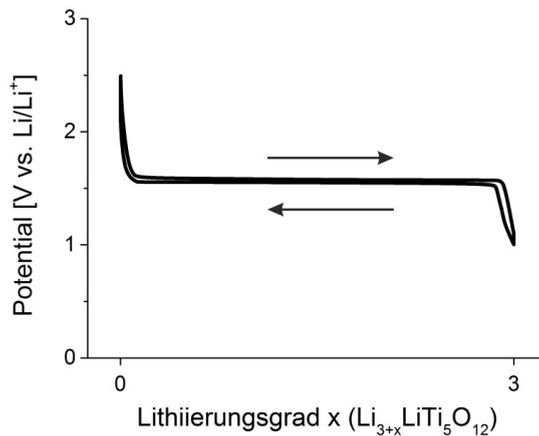


Abbildung 65: Gemessene Spannungskennlinie des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Der Lithierungsgrad wechselt hier zwischen $x = 0$ und $x = 3$, wobei $x = 0$ den vollständig delithiierten Zustand des Materials angibt. Das Spannungsplateau dieses Elektrodenmaterials ist sehr flach und liegt bei 1,5 V vs. Li/Li^+ .

Im Anschluss an die Formierung wird die Zelle 230 Zyklen gealtert. Hierbei wird alle 20 Zyklen ein Impedanzspektrum bei 0 % SoC aufgenommen. Der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* der Zelle und der Verlauf ihrer Kapazität in Form des Batteriezustandes SoH sind in **Abbildung 66** gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

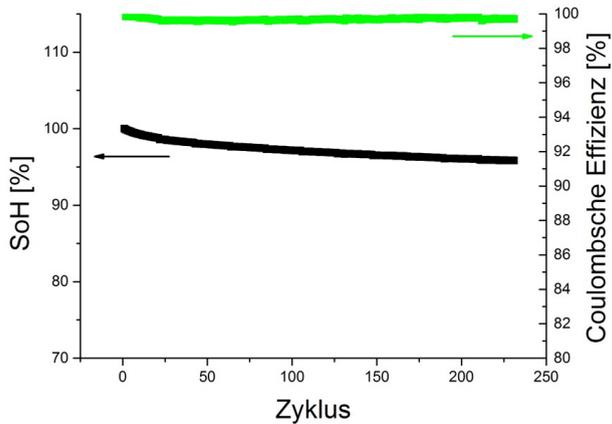


Abbildung 66: Kapazitätsverlauf und die *Coulombsche Effizienz* einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde.

Der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* ist in dem Diagramm in grün dargestellt. Sie liegt über einem Wert von 99,5 %. Dieser hohe Wert deutet auf einen geringen Anteil von Nebenreaktionen in der Zelle hin. Der *State of Health* reduziert sich nach 100 Zyklen um 2,8 %. Die Kapazität der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode nimmt somit während der zyklischen Alterung nur geringfügig ab. Diese Beobachtungen sprechen für das gute Zyklenverhalten und eine sehr geringe Degradationsrate des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Die Impedanzen, die im Laufe der zyklischen Alterung der Zelle gemessen wurden, sind in **Abbildung 67** aufgetragen.

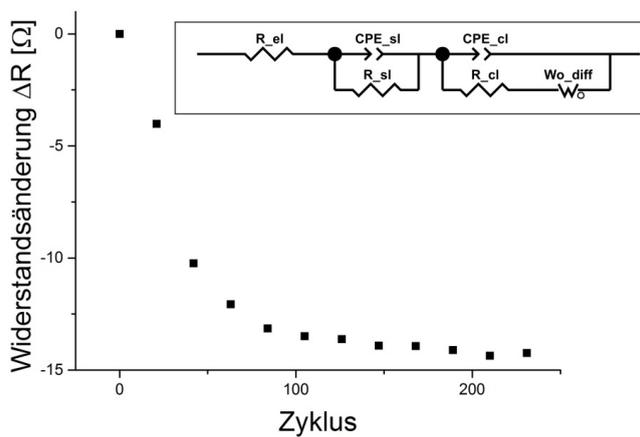


Abbildung 67: Widerstandsveränderung der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde.

Hier wurde analog zu den Impedanzmessungen an den $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzellen lediglich die Gesamtimpedanz der Zelle betrachtet. Der Einschub zeigt das Ersatzschaltbild, dass zur Anpassung der Messkurven verwendet wurde. Die Abbildung zeigt die Veränderung des Zellwiderstandes während der Zyklisierung, bezogen auf ihren Widerstand zu Beginn der Alterung. Ihr Innenwiderstand nimmt zunächst mit zunehmender Zyklenzahl ab und verändert sich ab einer Zyklenzahl von 100 nur noch geringfügig. Diese Beobachtung wird durch die Analyse der differentiellen Kapazität dieser Zelle bestätigt. **Abbildung 68** zeigt die errechneten differentiellen Kapazitäten für jeden 40. Zyklus der Zelle.

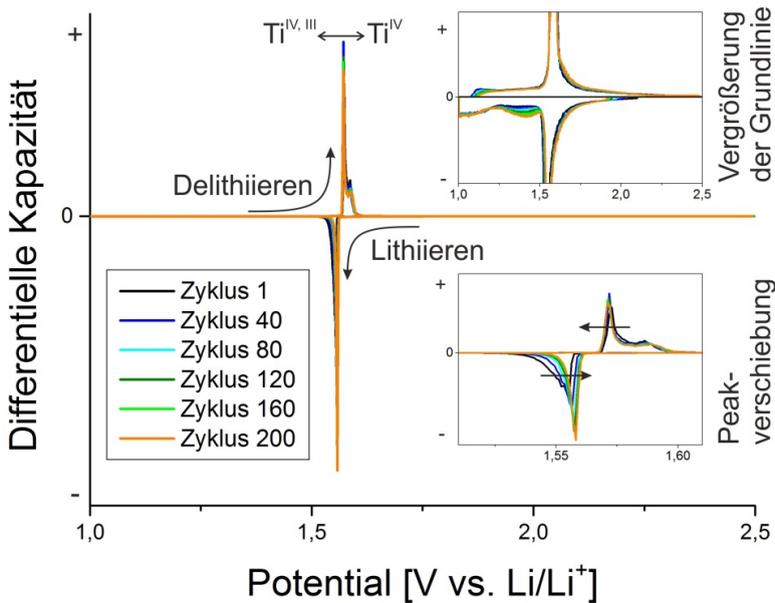


Abbildung 68: Veränderung der differentiellen Kapazität einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle über 200 Zyklen.

Der positive Bereich des Diagramms zeigt die Delithierung des $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Die Phasenumwandlung zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist bei einer Spannung von 1,57 V vs. Li/Li^+ zu sehen. Der negative Bereich des Diagramms zeigt die Lithierung des Elektrodenmaterials mit der Phasenumwandlung bei 1,558 V vs. Li/Li^+ . In dem Einschub rechts unten in der Abbildung sind die Bereiche der Phasenumwandlung nochmals vergrößert dargestellt. Hier ist zum einen eine Verschiebung der Kurven zu erkennen und zum anderen weitere Peaks. Die Verschiebung findet im positiven Bereich hin zu niedrigeren Elektrodenpotentialen und im negativen Bereich hin zu höheren Elektrodenpotentialen statt. Dies beschreibt eine Verringerung des Zellwiderstandes und ist somit im Einklang mit den Beobachtungen der Impedanzuntersuchungen. Bei einer Spannung von 1,59 V vs. Li/Li^+ ist im positiven Diagrammbereich ein weiterer Peak zu erkennen. Im negativen Diagrammbereich ist eine zusätzliche Schulter bei einer Spannung von 1,55 V vs. Li/Li^+ zu sehen. Diese wurden in der Literatur zwar ebenfalls beobachtet, dort jedoch nicht weiter beschrieben [117]. Die Schulter reduziert sich mit zunehmender Zyklenzahl und die Intensität des Peaks nimmt zu. In dem Zyklovoltammogramm der Zelle ist diese Schulter auch schon zu erkennen.

Der Einschub in der oberen Hälfte des Diagramms zeigt eine Vergrößerung der Grundlinie des Graphen. Bei der Lithiierung weicht die Kurve ab einer Spannung in dem Bereich von 1,5 bis 1 V vs. Li/Li⁺ zu negativen differentiellen Kapazitäten ab. Dies ist analog zu der Beobachtung in den Zyklovoltammogrammen und könnte auf die Reduktion des Elektrolyten hindeuten.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Die Reaktionen, die bei der Zyklisierung des Li₄Ti₅O₁₂ in den Zyklovoltammogrammen und differentiellen Kapazitäten beobachtet werden, sind konform mit den Literaturdaten für dieses Elektrodenmaterial.
- Während des ersten Formierungszyklus treten keine abweichenden Elektrodenprozesse im Vergleich zu den folgenden Zyklen auf.
- Während der Zyklisierung sind neben der Phasenumwandlung Li₄Ti₅O₁₂/Li₇Ti₅O₁₂ sowie in den Zyklovoltammogrammen als auch in den differentiellen Kapazitäten weitere Reaktionen zu erkennen. Diese werden auch in der Literatur nicht näher beschrieben und können im Moment auch nicht weiter zugeordnet werden.
- Der Elektrolyt scheint bei der Lithiierung der Elektrode, anders als aus Literaturdaten zu erwarten, im Bereich von niedrigen Elektrodenpotentialen bereits merklich reduziert zu werden.
- Die *Coulombsche Effizienz* dieser Zellen ist, wie aus der Literatur zu erwarten, deutlich höher als bei Halbzellen mit LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄.
- Die Kapazität der Zellen nimmt während der ersten 100 Zyklen um 2,8 % ab, die Degradation ist somit, wie aus der Literatur zu erwarten, viel geringer als bei LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Halbzellen. Außerdem nimmt der Zellwiderstand während der ersten 100 Zyklen stark ab und bleibt später konstant.

2.3. Graphitelektroden

Die Graphitelektroden werden in dieser Arbeit als Referenzelektroden verwendet, da sie dem aktuellen Stand der Technik für Lithium-Ionen-Batterie-Anoden entsprechen. Wie in **Kapitel IV.4** besprochen ist die Bildung einer stabilen SEI für den Einsatz dieser Elektroden sehr wichtig. Aus diesem Grund wurde die Formierung hier nach Herstellerangaben durchgeführt und nicht wie zuvor per Aufnahme von Zyklovoltammogrammen. Die Formierung nach Datenblatt entspricht mehreren Zyklen mit C-Raten von 0,1 C, 0,2 C und 1 C. Im Anschluss an die Formierung wurde auch diese Zelle 105 Zyklen mit einer C-Rate von 0,5 C gealtert. Hierbei wurde alle 20 Zyklen eine Impedanzmessung bei 0 % SoC durchgeführt. Aus einem der Zyklen wurde anschließend die Spannungskennlinie der Elektrode ermittelt. Diese ist in **Abbildung 69** dargestellt.

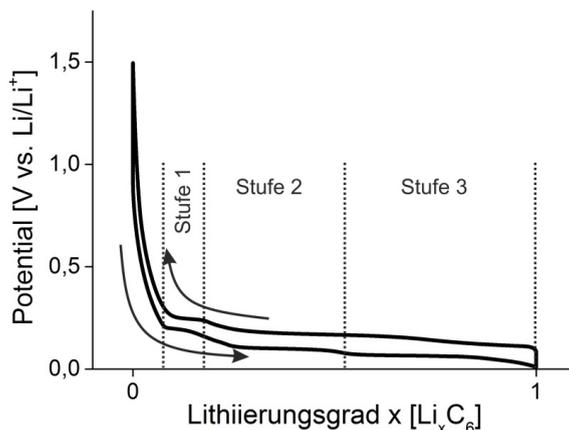


Abbildung 69: Gemessene Spannungskennlinie der Graphit-Elektroden.

Bei der Lithierung des Graphits finden mehrere Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen Interkalationsstufen statt. Diese sind durch unterscheidbare Spannungsplateaus gekennzeichnet. Zunächst interkalieren die Lithium-Ionen zufällig zwischen die Graphenlagen des Graphits. Ab einem bestimmten Lithierungsgrad beginnen sich die Graphenlagen dreidimensional zu ordnen. Die Lithiuminterkalation findet dann nur noch zweidimensional zwischen bestimmten Graphenlagen statt. In **Abbildung 69** entspricht dieser Bereich dem mit ‚Stufe 1‘ gekennzeichneten Plateau. Die Besetzung der Zwischenräume des Graphits geht hierbei nach dem Schema LiC_{9n} vor, wobei n der Anzahl an Graphenlagen zwischen den Lagen mit Lithiumionen entspricht. Zunächst füllen sich die Zwischenräume so, dass zwischen zwei Lithiumlagen immer vier Graphenlagen existieren (LiC_{36}). Am Ende des Spannungsplateaus, das mit ‚Stufe 1‘ gekennzeichnet ist, wurde so viel Lithium in den Graphit interkaliert, dass sich zwischen den Lithiumlagen nur noch zwei Graphenlagen befinden (LiC_{18}). Wird der Graphit weiter lithiiert, beginnt sich die Modifikation LiC_{12} des Graphits auszubilden. Dies geschieht in dem mit ‚Stufe 2‘ gekennzeichneten Spannungsplateau nach dem Schema LiC_{6n} . Das Spannungsplateau, das mit ‚Stufe 3‘ gekennzeichnet ist, beschreibt schließlich die Bildung der volllithiierten Interkalationsstufe LiC_6 des Graphits [118]. Ist die Elektrode vollständig lithiiert, erreicht das Elektrodenpotential einen Wert von 0,01 V vs. Li/Li^+ . Ab einem Potential von 0 V vs. Li/Li^+ beginnt sich metallisches Lithium auf der Graphitoberfläche abzuscheiden. Das Spannungsplateau von Graphitelektroden liegt im Mittel bei 0,1 V vs. Li/Li^+ .

In **Abbildung 70** sind die *Coulombsche Effizienz* und der Kapazitätsverlauf der Graphit-Halbzelle während der zyklischen Alterung aufgetragen. Der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* ist in dem Diagramm grün dargestellt. Er zeigt eine auffallende Streuung, die mit zunehmender Zyklenzahl scheinbar zunimmt. Im Mittel liegt die Effizienz allerdings bei einem Wert von über 99,5 %. Der Verlauf der Kapazität ist wieder in Form des Batteriezustandes angegeben. Auch hier ist eine auffallende Streuung zu erkennen. Die Kapazitätsabnahme liegt bei dieser Elektrode im Mittel bei 6 % pro 100 Zyklen. Die Degradation ist somit höher als bei den untersuchten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden und den $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden. Vorausgesetzt deren Degradation wird nicht durch eine lange Verweilzeit bei hohen Spannungsniveaus beschleunigt.

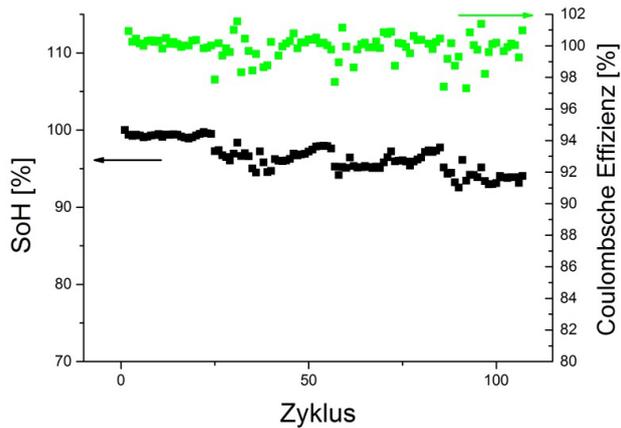


Abbildung 70: Vergleich des Kapazitätsverlaufs und der *Coulombschen Effizienz* einer Graphit-Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde.

Die Änderung des gemessenen Zellwiderstands, während der Zyklisierung, ist in **Abbildung 71** dargestellt.

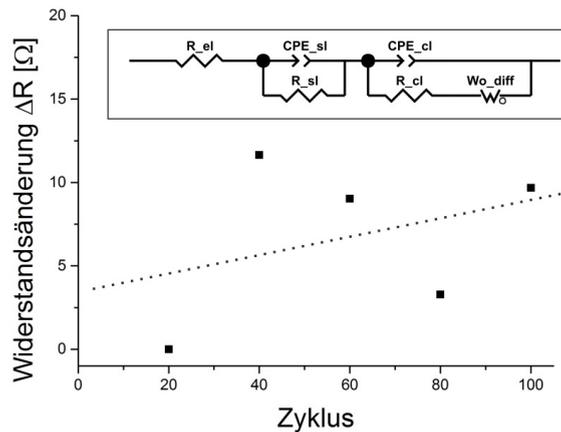


Abbildung 71: Widerstandsverlauf der Graphit-Halbzelle, wobei alle 20 Zyklen die Impedanz bei 0 % SoC gemessen wurde. Der Einschub zeigt das Ersatzschaltbild, die gestrichelte Linie die Tendenz der Messwerte.

Um diese mit den Untersuchungen der vorherigen Elektrodenmaterialien vergleichen zu können, wurden die Messungen ebenfalls bei einem Ladezustand von 0 % SoC durchgeführt. Der Einschub zeigt das verwendete Ersatzschaltbild. Wie schon die *Coulombsche Effizienz* und auch die Kapazität streut auch der Zellwiderstand stark. Die Tendenz der Messpunkte ist durch die gestrichelte Linie aufgezeigt. Im Mittel nimmt der Zellwiderstand mit steigender Zyklenzahl zu.

Wie zuvor erwähnt, beträgt das Elektrodenpotential des vollständig lithiierten Graphits 0,01 V vs. Li/Li⁺. Mit steigendem Zellwiderstand weicht die gemessene Spannung jedoch immer weiter von dem tatsächlichen Elektrodenpotential ab. Da die Zelle mit einem konstanten Strom I von 1,3 mA zyklisiert wurde, erreicht die Abweichung der Zellspannung ΔU nach Gl. 2 einen Wert von 0,01 V, wenn der Widerstand der Zelle ΔR um 7,7 Ω steigt. Die Abschätzung ist in Gl. 21 dargestellt.

$$\Delta R = \frac{\Delta U}{I} = \frac{0,01\text{V}}{1,3\text{mA}} \approx 7,7\Omega \quad \text{Gl. 21}$$

Wie in **Abbildung 71** zu sehen ist, könnte dies im Laufe der Zyklisierung eintreten. Hierdurch kann es während des Entladevorganges zu der Abscheidung von elementarem Lithium auf der Oberfläche der Graphitelektroden kommen. Dieses löst sich beim Laden der Zelle teilweise wieder auf. Das zusätzliche Lithium auf der Elektrode verfälscht die Kapazität der Zelle und beeinflusst die *Coulombsche Effektivität*. Die Impedanzmessungen werden bei einem Ladezustand von 0 % durchgeführt. Da die Anregungsamplitude bei diesen Messungen 10 mV beträgt kann auch hier eine Spannung von 0 V vs. Li/Li⁺ erreicht werden. Somit kommt es zu der Abscheidung von Lithium, was wiederum die gemessene Impedanz verfälscht. Diese Effekte können ebenfalls für die ungewöhnlich starke Degradation der Zelle verantwortlich sein.

Die Betrachtung der differentiellen Kapazität dieser Zelle liefert ein ähnliches Bild. Ihr Verlauf ist in **Abbildung 72** dargestellt.

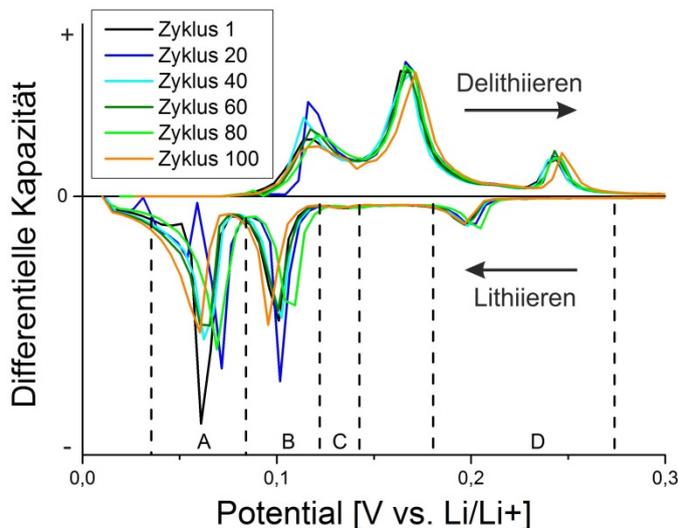


Abbildung 72: Veränderung der differentiellen Kapazität einer Graphit-Halbzelle über 100 Zyklen. Die mit A bis D gekennzeichnete Bereiche entsprechen den Interkalationsstufen des Graphit.

Im Bereich der positiven Stromrichtung des Diagramms ist die Delithierung des Graphits zu sehen. Der Bereich der negativen Stromrichtung zeigt die Lithierung. Die verschiedenen Peaks entsprechen

verschiedenen koexistierenden Interkalationsstufen und sind konform mit den Literaturdaten [119]. Diese Bereiche sind in dem Diagramm durch gestrichelte Linien voneinander getrennt und mit den Buchstaben A bis D gekennzeichnet. Das Diagramm verschiebt sich im positiven Bereich mit steigender Zyklenzahl hin zu höheren Potentialen. Im negativen Bereich verschiebt es sich zu niedrigeren Potentialen. Diese Beobachtung weist auf einen Anstieg der Zellimpedanz hin und bestätigt die vorherigen Impedanzmessungen. Die starke Fluktuation der Peakpositionen beim Lithieren der Zelle lässt sich erneut mit der Abscheidung von metallischem Lithium auf der Elektrodenoberfläche erklären.

Zusammenfassend lässt sich zu den Untersuchungen in Kapitel 2 sagen:

- Die *Coulombsche Effizienz* der Zelle liegt im Mittel über einem Wert von 99,5 % und ist damit vergleichbar zu dem Wert der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode. Sie streut allerdings stark.
- Die Kapazität der hier untersuchten Graphit-Halbzelle nimmt stärker ab als die Kapazitäten der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ - und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzellen. Außerdem streut sie ebenfalls stark.
- Der Zellwiderstand steigt im Laufe der Zyklierung an.
- In dem Diagramm der differentiellen Kapazitäten sind die aus der Literatur zu erwartenden Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Interkalationsstufen zu sehen. Aus der Verschiebung der Peaks wird die Erhöhung des Zellwiderstandes mit steigender Zyklenzahl bestätigt. Auch hier tritt eine Streuung der Messwerte ein.
- Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Streuungen ist, dass sich während der Zyklierung elementares Lithium auf der Graphitoberfläche ablagert. Dies könnte zu einer beschleunigten Alterung der Zelle führen und somit zu einer erhöhten Degradationsrate.

3. Alterungsuntersuchungen an Vollzellen

In Vollzellen mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ als Kathodenmaterial wird in der Literatur ein rapider Kapazitätsverlust der Zelle und somit eine stark beschleunigte Degradation beschrieben. Um den Grund des Kapazitätsverlustes zu untersuchen, werden in diesem Kapitel Vollzellen aus $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und verschiedenen Anoden betrachtet. Die Elektroden werden in der Zelle durch einen Glasfaserseparator der Firma EL-CELL® getrennt. Als Elektrolyt wird der LiPF_6 -haltige Elektrolyt aus **Kapitel V.1.3** verwendet. Als Zellgehäuse dient das in **Kapitel V.3.1** vorgestellte *ECC-Ref-Gehäuse*. Zusätzlich werden die Zellen unterschiedlich balanciert. Sie können somit, wie schon in **Kapitel V.2.2** beschrieben, in die Kategorien ‚kathodenlimitiert‘, ‚anodenlimitiert‘ und ‚kathodenlimitiert mit Vorladung‘ eingeteilt werden. Die Variation des Balancings gibt vor allem Aufschluss darüber, welche Rolle das aktive Lithium bei der Degradation dieser Zellen spielt.

3.1. Kathodenlimitiert

Für den kathodenlimitierten Zelltyp werden $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden zunächst mit Graphitanoden kombiniert. Diese werden für industrielle Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt und sind gut charakterisiert. Auf ihrer Oberfläche bildet sich allerdings eine Deckschicht in Form einer SEI, die einen Teil des freien Lithiums in der Zelle bindet. Es ist somit nicht möglich den Lithiumverlust durch Reaktionen an der Kathode zu beobachten. Sie dient für die folgenden Untersuchungen als Referenz. Außerdem werden die Kathoden mit einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode kombiniert. Der Vorteil dieser Anoden ist ihr hohes Spannungsplateau von 1,5 V vs. Li/Li^+ . Wie bereits in **Kapitel IV.3** diskutiert, sollte sich der Elektrolyt hierdurch nicht an der Elektrodenoberfläche zersetzen und die Bildung einer Deckschicht vermieden werden.

Kombination mit Graphitanoden

Zunächst wird hier die Kombination einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode mit einer Graphitanode betrachtet. Die Kathode wurde dabei wie in **Kapitel V.1.1** beschrieben hergestellt. Die Anoden wurden von der Firma *Customcells*® bezogen. Das Verhältnis der Kathodenkapazität zur Anodenkapazität beträgt etwa 1:3. Um die Bildung einer stabilen SEI auf der Graphitoberfläche zu gewährleisten, wird die Zelle zunächst nach Herstellerangaben formiert. Hierzu wird sie zuerst zweimal mit einer C-Rate von 0,1 C, im Anschluss zweimal mit einer C-Rate von 0,2 C und einmal mit einer Rate von 1 C zyklisiert. Am Ende jedes Lade- bzw. Entladeschritts wird die entsprechende Spannung konstant gehalten, bis der von der Zelle gezogene Strom unter das 0,1-fache des verwendeten Lade- bzw. Entladestroms fällt. Im Anschluss wird die Zelle mit einem konstanten Strom zyklisiert. Dieser beträgt 300 μA und entspricht einer Rate von 0,5 C bezogen auf die Kapazität der Zelle nach der Formierung. Die Ladeschlussspannung dieser Zelle beträgt, analog zu **Kapitel V.2.2**, 4,8 V vs. Li/Li^+ und die Entladeschlussspannung 3,2 V vs. Li/Li^+ . Der Verlauf der Kapazität der Zelle ist in **Abbildung 73** als Batteriezustand SoH zusammen mit der *Coulombschen Effizienz* aufgetragen.

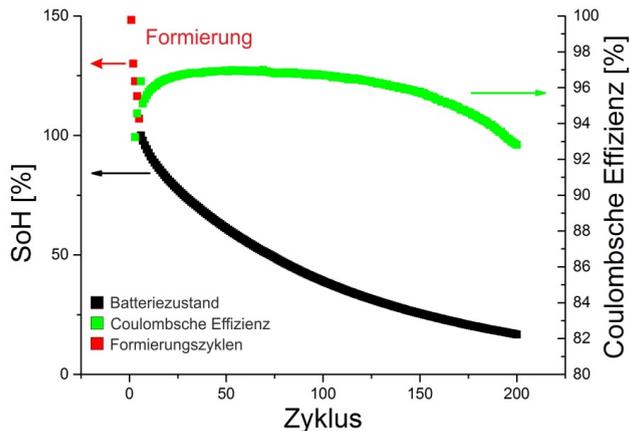


Abbildung 73: Verlauf des Batteriezustandes und der *Coulombschen Effizienz* einer kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ /Graphit-Vollzelle über 200 Zyklen.

Diese ist als grüne Linie und der Batteriezustand als schwarze Linie in dem Diagramm dargestellt. Der SoH ist auf die Kapazität der Zelle nach der Formierung bezogen. Während der ersten fünf Zyklen findet die Formierung der Batterie statt. Die entsprechenden Zyklen sind in dem Diagramm durch rote Punkte gekennzeichnet. Hier nimmt die Kapazität der Zelle sehr stark ab. Im Anschluss an die Formierung erfolgt die Zyklierung der Batterie. Hier nimmt die Kapazität ebenfalls stetig ab. Mit zunehmender Zyklenzahl verringert sich allerdings der Kapazitätsverlust pro Zyklus. Die Betrachtung der *Coulombschen Effizienz* der Batterie zeigt während der Formierungszyklen sehr niedrige Werte. Bei der Zyklierung nimmt die Effizienz einen Wert von 97 % an und sinkt mit zunehmender Zyklenzahl wieder ab.

Ihr niedriger Wert deutet auf das vermehrte Auftreten von Nebenreaktionen in der Batterie hin. Sie scheinen während der Formierung und der ersten Zyklen besonders stark aufzutreten. Hier findet auch die stärkste Kapazitätsabnahme statt. Die Reduzierung der *Coulombschen Effizienz* mit fortschreitender Zyklierung könnte hingegen einen anderen Ursprung haben. Da die Zelle mit einem konstanten Strom zykliert wird, steigt die C-Rate an, wenn die Kapazität sinkt. Dieser Effekt wird durch Gl. 15 von **Kapitel IV.8.4** deutlich wenn der Lade- bzw. Entladestrom konstant bleibt sich die Zellkapazität jedoch ändert. Steigt die Entladegeschwindigkeit einer Batterie kann immer weniger der eingespeicherten Kapazität entnommen werden und ihre *Coulombsche Effizienz* sinkt.

Ein Grund für den Kapazitätsverlust der Zelle könnten die stattfindenden Nebenreaktionen sein. Diese treten vorwiegend bei sehr hohen oder sehr niedrigen Elektrodenpotentialen auf. Im Laufe der Formierung wird die Batterie mehrere Stunden konstant auf einem Potential gehalten, das ihrer Ladeschlussspannung entspricht. Das Anodenpotential beträgt bei der Ladeschlussspannung 0,01 V vs. Li/Li^+ , das Kathodenpotential 4,8 V vs. Li/Li^+ . Beide Elektroden befinden sich somit außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten. Dieser wird somit, je nach Elektrode, oxidativ bzw. reduktiv zersetzt. Seine Zersetzungsprodukte bilden unter anderem die anodische SEI. Eine starke Kapazitätsabnahme während der Formierung ist eine der Folgen. Im Laufe der Zyklierung reduziert sich die Kapazitätsabnahme mit steigender Zyklenzahl. Da, wie zuvor beschrieben, die C-Rate mit abnehmender Kapazität steigt, reduziert sich die Lade- und Entladedauer der Batterie. Ihre

Verweilzeit in einem hohen Potentialbereich nimmt hierdurch ab. Dies reduziert die oxidative bzw. reduktive Zersetzung des Elektrolyten im Bereich der Ladeschlussspannung.

Kombination mit einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode

Bei der Verwendung einer Graphitanode bildet sich während der Formierung eine SEI. Dabei werden, wie in **Kapitel IV.5** gezeigt, mobile Lithiumionen verbraucht und die Kapazität der Zelle reduziert. Der Prozess überlagert sich mit anderen Reaktionen in der Batterie. Um dies zu vermeiden, wird die $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode im Folgenden mit einer Anode aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kombiniert. Die Anoden wurden wie in **Kapitel V.1.1** beschrieben hergestellt. Das Verhältnis von Kathodenkapazität zu Anodenkapazität beträgt bei dieser Zelle etwa 2:3. Da $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, im Gegensatz zu Graphitanoden, keine SEI benötigt, findet die Formierung dieser Zellen wieder über die Aufnahme von drei Zyklovoltammogrammen statt. Diese wurden analog zu **Kapitel V.2.2** in einem Potentialbereich von 2,2 bis 3,5 V vs. Li/Li^+ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,14 mV/s aufgenommen. Ihr Verlauf ist in **Abbildung 74** dargestellt.

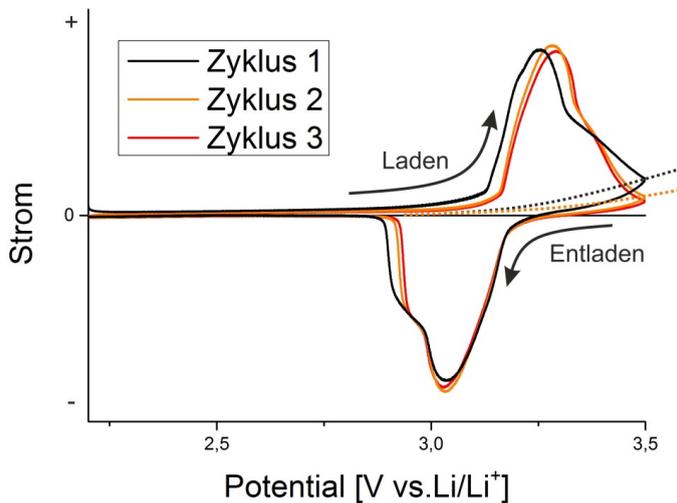


Abbildung 74: Zyklovoltammogramme der Formierung einer kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Zelle. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt.

Im Bereich der positiven Stromrichtung des Diagramms ist die Lade- und im Bereich der negativen Stromrichtung die Entladekurve der Batterie gezeigt. Während des Ladevorganges wird die Kathode delithiiert und die Anode lithiiert. Beim Entladen der Zelle finden die umgekehrten Prozesse statt. Die Peaks der Phasenumwandlungen des Kathodenmaterials können in dem Zyklovoltammogramm nicht voneinander abgegrenzt werden. Der Grund hierfür könnte die relativ hohe Vorschubgeschwindigkeit sein, die in der Messung verwendet wurde. Analog zu dem Zyklovoltammogramm der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle aus **Kapitel VI.2.1** weicht die Kurve des ersten Zyklus von den folgenden ab. Ihre

Verschiebung kann hier wieder auf eine Zunahme der Zellimpedanz zwischen dem ersten und zweiten Zyklus hindeuten. Auch die Grundlinie der Zyklovoltammogramme ist hier bei hohen Elektrodenpotentialen wieder nach oben verbogen. Dies deutet analog auf eine Zersetzung des Elektrolyten hin. Die Kurve des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dominiert das Zyklovoltammogramm der kathodenlimitierten Batterie.

Im Anschluss an die Formierung wurde die Zelle für 200 Zyklen gealtert. Die Rate wurde, wie bei der Zelle mit Graphit-Anode, auf 0,5 C in Bezug auf den letzten Zyklus der Formierung eingestellt. Der Verlauf des SoH und der *Coulombschen Effizienz* ist in **Abbildung 75** zu sehen.

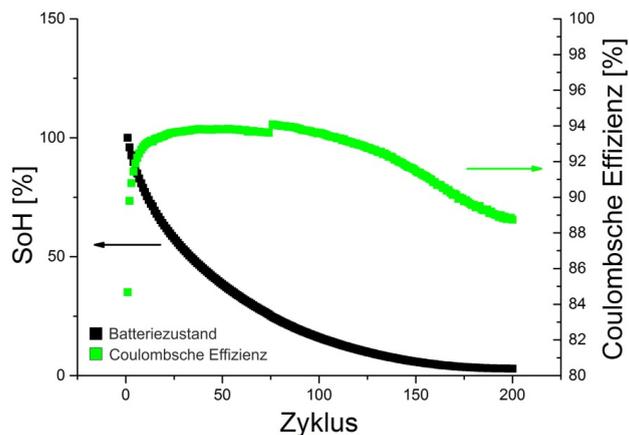


Abbildung 75: Verlauf des Batteriezustandes (SoH) und der *Coulombschen Effizienz* einer kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle über 200 Zyklen.

Der Kapazitätsverlauf der Zelle ist in dem Diagramm als schwarze Linie dargestellt. Er nimmt zu Beginn der Zyklierung stark ab. Der Kapazitätsverlust, der durch die Formierung bedingt ist, wird in dem Diagramm nicht dargestellt. Die Kapazitätsabnahme reduziert sich mit zunehmender Zyklenzahl. Der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* ist in dem Diagramm als grüne Linie dargestellt. Die Unregelmäßigkeit bei Zyklus 75 ist aufgrund eines systembedingten Neustarts entstanden. Zu Beginn ist die Effizienz sehr gering und steigt innerhalb der ersten Zyklen auf einen Wert von 94 % an. Mit zunehmender C-Rate sinkt sie wieder ab. Der niedrige Wert von 94 % deutet auf einen großen Anteil von Nebenreaktionen bei dieser Zelle hin. Sowohl der Verlauf des SoH als auch der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* ähneln den Beobachtungen der Zellen mit Graphitanoden.

Die Ursache für diese Beobachtungen könnte auch hier erneut die Kopplung des Kapazitätsverlustes mit den Nebenreaktionen in der Batterie sein. Diese Vermutung wird durch die aufgenommenen Zyklovoltammogramme unterstützt. Bei diesen ist eine Verbiegung der Grundlinie zu sehen, was auf die Zunahme der Elektrolytzersetzung mit steigendem Potential hindeutet. Dieses Phänomen wird im Anhang detaillierter beschrieben. Die Zelle wird mit einem konstanten Strom zyklisiert. Durch die Kapazitätsabnahme wird somit die C-Rate erhöht. Die Verweilzeit bei extremen Elektrodenpotentialen und damit das Maß der auftretenden Nebenreaktionen nehmen ab. Die *Coulombsche Effizienz* der Zelle nimmt aufgrund der steigenden C-Rate ebenfalls ab.

Um diese Zellen weiter zu charakterisieren, wurden aus den Zyklen die differentiellen Kapazitäten der Batterie errechnet. Ihr Verlauf ist zusammen mit der zyklischen Verschiebung der jeweiligen Elektrodenkennlinie in **Abbildung 76** dargestellt.

Auf **Bild a)** sind die ersten 20 Zyklen der Zelle mit einer Auflösung von drei Zyklen gezeigt. **Bild b)** zeigt die darauf folgenden 120 Zyklen mit einer Auflösung von 20 Zyklen. Im Bereich der positiven differentiellen Kapazitäten der Diagramme sind die Ladekurven und in den Bereichen der negativen differentiellen Kapazitäten die Entladekurven dargestellt. Zur besseren Übersicht wird nur der Bereich zwischen 3 und 3,4 V vs. Li/Li⁺ gezeigt. Hier finden die Phasenumwandlungen der Batteriematerialien statt. In dem Graph von **Abbildung 76 a)** ist sowohl die Umwandlung zu sehen, die der Änderung des Oxidationszustandes zwischen Ni^{II} und Ni^{III} entspricht, als auch die Umwandlung, die der Änderung des Oxidationszustandes zwischen Ni^{III} und Ni^{IV} entspricht. Erstere befindet sich bei einem Potential von 3,17 V vs. Li/Li⁺ und letztere bei einem Potential von 3,2 V vs. Li/Li⁺. Der Peak, der der Umwandlung von Ni^{III} zu Ni^{IV} zugeordnet werden kann, verändert sich während der ersten 20 Zyklen nicht. Die Intensität des Peaks, der der Umwandlung von Ni^{II} zu Ni^{III} zugeordnet werden kann, nimmt innerhalb der ersten 20 Zyklen allerdings sehr stark ab. Zwischen dem 16. und 19. Zyklus ist der Peak vollständig verschwunden und der entsprechenden Reaktion kann während der Zyklisierung keine Kapazitätsaufnahme oder -abgabe mehr zugeschrieben werden. Ab dem 20. Zyklus beginnt auch der Peak der Ni^{III}- zu Ni^{IV}-Umwandlung an Intensität zu verlieren. Ab dem 140. Zyklus zeigt der Graph der differentiellen Kapazität keine Kapazitätsveränderung mehr während der Zyklisierung.

Wie schon zuvor besprochen, durchläuft das LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ mit zunehmender Lithiierung (Entladen der Zelle) zwei Phasenumwandlungen. Zunächst reduziert sich das Ni^{IV} aus der vollständig delithiierten Phase $Ni_{0,5}^{IV}Mn_{1,5}^{IV}O_4^{-II}$ zu Ni^{III}. Hierbei macht das Material, wie in **Kapitel IV.2.1** beschrieben, eine Phasenumwandlung in eine teillithiierte Phase $Li_{0,5}^I Ni_{0,5}^{III} Mn_{1,5}^{IV} O_4^{-II}$ durch. Nachdem das Ni^{IV} vollständig reduziert ist, wird das Ni^{III} bei weiterer Lithiierung des Materials zu Ni^{II} reduziert. Dies hat eine zweite Phasenumwandlung zu der volllithiierten Phase $Li_1^I Ni_{0,5}^{II} Mn_{1,5}^{IV} O_4^{-II}$ zur Folge. Da in **Abbildung 76 a)** zunächst nur der Peak abnimmt, der der Phasenumwandlung zwischen der volllithiierten und der teillithiierten Phase ($Ni^{II} \leftrightarrow Ni^{III}$) entspricht, scheint die Ursache der Verlust von freiem Lithium in der Zelle zu sein. Das Kathodenmaterial kann nicht mehr vollständig lithiiert werden und der Anteil der volllithiierten Phase nimmt mit jedem Zyklus weiter ab. Erst wenn der Lithiumgehalt in der Zelle so niedrig ist, dass sich die volllithiierte Phase nicht mehr ausbildet, beginnt auch die Intensität des Peaks der Phasenumwandlung der teillithiierten Phase in die vollständig delithiierte Phase ($Ni^{III} \leftrightarrow Ni^{IV}$) zu schrumpfen. Wäre die Ursache für den Kapazitätsverlust beispielsweise der Verlust von Kathodenmaterial, so würden alle Peaks der differentiellen Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl gleichermaßen an Intensität verlieren.

Diese Beobachtung kann durch die Betrachtung der Spannungs-kennlinien der Elektrodenmaterialien verdeutlicht werden. Sie sind in **Abbildung 76 c)** bis **e)** dargestellt. Auf **Abbildung 76 c)** ist der theoretische Zustand vor dem ersten Zyklus gezeigt. **Abbildung 76 d)** zeigt den Zustand der dem 19. Zyklus entspricht und **Abbildung 76 e)** den Zustand nach dem 140. Zyklus. Die zwei Gebiete der Phasenumwandlungen des LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ sind durch die blaue Linie voneinander getrennt. Die grau hinterlegten Bereiche geben den Teil der Kennlinien an, der an der Zyklisierung der Zelle beteiligt ist.

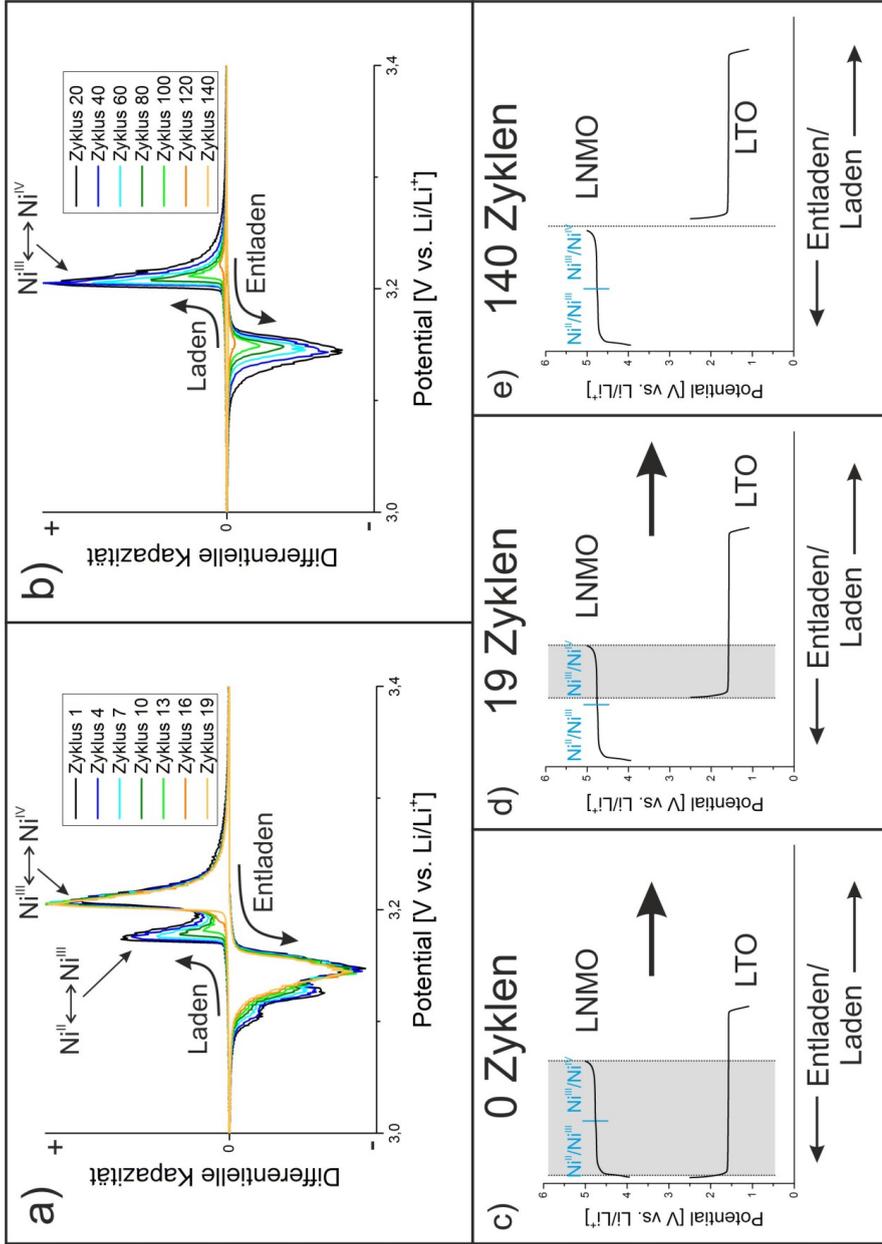


Abbildung 76: Entwicklung der differentiellen Kapazität einer kathoden-limitierten Vollzelle mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden. Bild a) zeigt die ersten 20 Zyklen der Zelle, Bild b) die folgenden 120 Zyklen, Bild c) bis e) die entsprechende Verschiebung der Spannungskennlinien der Elektroden zueinander. Die blaue Linie trennt die Bereiche der zwei Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Der graue Bereich zwischen den gestrichelten Linien markiert die Menge des in der Zelle verbliebenen Lithiums.

Wird freies Lithium in der Zelle immobilisiert, wird das Kathodenmaterial nicht mehr vollständig lithiiert, das Anodenmaterial allerdings noch vollständig delithiiert. Hierdurch verschieben sich die Kennlinien der Elektroden gegeneinander. Der Anteil der volllithiierten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, der sich bilden kann, wird hierdurch immer geringer. In **Abbildung 76 d)** haben sich die Kurven so weit verschoben, dass die Ladeschlussspannung bereits erreicht ist, bevor sich das Kathodenmaterial in seine volllithiierte Phase umwandelt. Dies entspricht in etwa dem 19. Zyklus der gezeigten Zelle. Bis dahin wandelte sich allerdings die komplette delithiierte Phase des Materials in jedem Zyklus in seine teillithiierte Phase um. Verschieben sich die Spannungskennlinien nun weiter, wird auch immer weniger der teillithiierten Phase während der Zyklen gebildet. **Abbildung 76 e)** zeigt den Extremfall. Hier ist das komplette freie Lithium in der Zelle gebunden und beide Elektrodenmaterialien liegen ausschließlich in ihrem vollständig delithiierten Zustand vor. Dieser Fall tritt ab dem 140. Zyklus der gezeigten Zelle ein.

Zusammenfassend lässt sich über die Untersuchungen der kathodenlimitierten Zellen sagen:

- Der Kapazitätsverlauf und der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* sowohl von Zellen mit Graphitanoden als auch von Zellen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden zeigen ein vergleichbares Verhalten. Die Degradation beider Zellen scheint somit durch den gleichen Mechanismus begründet zu sein.
- Die starke Degradation beider Zellen beginnt ab dem ersten Zyklus.
- Die Kapazitätsabnahme der Batterien scheint aufgrund von Redoxprozessen beim Zyklieren einer Zelle aufzutreten.
- Der Mechanismus, der für den Kapazitätsverlust verantwortlich ist, scheint das aktive Lithium in der Batterie zu immobilisieren.

3.2. Anodenlimitiert

Um den Verlust von Aktivmaterial während des Zyklierens weiter zu untersuchen wird im Folgenden eine anodenlimitierte Vollzelle charakterisiert. Diese Zelle besteht aus einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode und einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode. Die Kathode ist um den Faktor 5:2 überdimensioniert. Wie in **Kapitel V.2.2** besprochen, ist es nicht möglich Graphitanoden für diese Untersuchungen einzusetzen. Die Ladeschlussspannung der Zelle könnte hier nicht ermittelt werden. Aufgrund der überdimensionierten Kathode befindet sich in der Zelle ein Überschuss an freiem Lithium. Ihre Ladeschlussspannung liegt bei 3,7 V vs. Li/Li^+ und ihre Entladeschlussspannung bei 2,2 V vs. Li/Li^+ . Zur Formierung der Zelle wurden zu Beginn drei Zyklovoltammogramme mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,14 mV/s aufgenommen. Diese sind in **Abbildung 77** zu sehen.

Im Bereich der positiven Stromrichtung des Diagramms ist die Ladekurve und im Bereich der negativen Stromrichtung die Entladekurve der Zelle gezeigt. Der erste Zyklus weicht etwas von den darauf folgenden ab. Die Grundlinie der Zyklovoltammogramme ist nur leicht in den positiven Bereich verbogen. Sie ähnelt der Kurve der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle aus **Kapitel VI.2.2**. Bei dieser

Zellkonfiguration wird die Kathode anfangs nicht vollständig delithiiert. Sie erreicht somit maximal ein Elektrodenpotential von 4,7 V vs. Li/Li⁺. Dies reduziert die Elektrolytoxidation im Bereich hoher Elektrodenpotentiale und kann der Grund für die kleinere Verbiegung der Grundlinie sein. Die Zyklovoltammogramme zeigen ansonsten keine Auffälligkeiten.

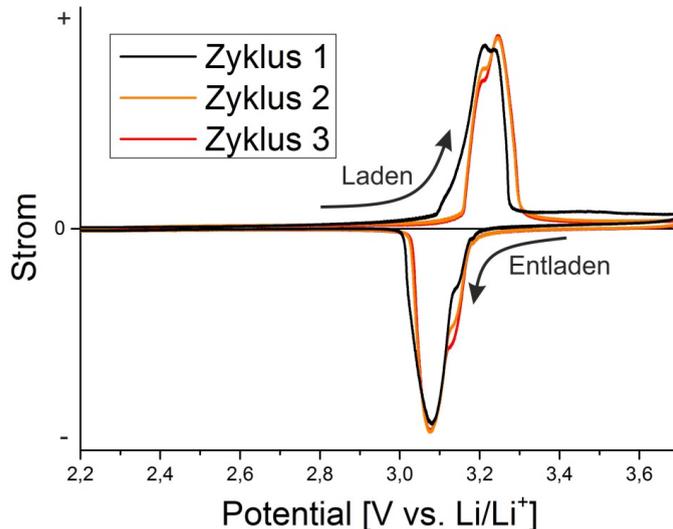


Abbildung 77: Zyklovoltammogramme der Formierung einer Anoden-limitierten LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂-Zelle. In schwarz ist der erste, in orange der zweite und in rot der dritte Zyklus dargestellt.

Im Anschluss an die Formierung wird die Zelle mit einer Rate von 0,5 C zyklisiert. Diese berechnet sich wieder aus der Kapazität der Zelle nach der Formierung. In **Abbildung 78** ist der SoH-Verlauf und die *Coulombsche Effizienz* der Zelle aufgetragen.

Die grüne Kurve entspricht der ermittelten Effizienz, die schwarze Kurve dem Batteriezustand. Der SoH-Verlauf zeigt während der ersten 30 Zyklen ein deutliches Plateau. In dem Diagramm ist dieser Bereich durch die gestrichelten Linien markiert. Der starke Kapazitätsverlust, der bei den kathodenlimitierten Zellen zu beobachten war, setzt erst im Anschluss ein. Der SoH der Batterie sinkt dort rapide ab. Mit zunehmender Zyklenzahl verringert sich allerdings auch hier der Kapazitätsverlust. Das Verhalten ab dem 30. Zyklus ist dem der kathodenlimitierten Zellen sehr ähnlich. Die *Coulombsche Effizienz* zeigt auch bei dieser Zelle in den ersten Zyklen nur sehr niedrige Werte. Nach einigen Zyklen steigt sie auf 95 % an. Am Ende des Plateaus zeigt die Effizienz einen Einbruch um 7 %, erholt sich wieder auf 93 % und sinkt dann stetig mit steigender Zyklenzahl ab.

Die *Coulombsche Effizienz* der Zelle ist insgesamt sehr niedrig, was wiederum auf einen hohen Anteil von Nebenreaktionen hindeuten könnte. Ihre Abnahme mit steigender Zyklenzahl kann auch hier durch eine steigende C-Rate bedingt sein. Sie nimmt in dem Bereich zwischen Zyklus 50 und 200 allerdings schneller ab als bei den kathodenlimitierten Zellen. Der Einbruch der *Coulombschen Effizienz* bei einer Zyklenzahl von 28 bis 50 trifft genau mit dem Ende des Plateaus des

Kapazitätsverlaufs zusammen. Dies konnte bei den kathodenlimitierten Zellen nicht beobachtet werden und kann mit den hier durchgeführten Messungen nicht geklärt werden.

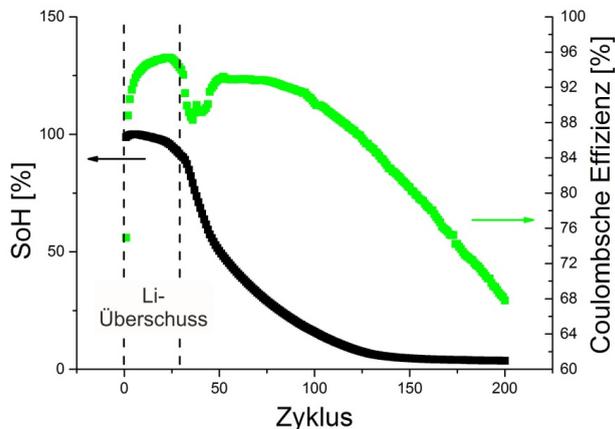


Abbildung 78: Verlauf des Batteriezustandes und der *Coulombschen Effizienz* einer Anoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle über 200 Zyklen.

Auch der Kapazitätsverlust dieser Zelle ist schneller als bei den kathodenlimitierten. Das Plateau zu Beginn der Zyklierung könnte aufgrund des Lithiumüberschusses entstanden sein, der in der Zelle vorhanden ist. Ist die Immobilisierung des Lithiums für den Kapazitätsverlust verantwortlich, so muss das überschüssige Lithium in der Batterie zunächst verbraucht werden bevor sein Verlust sich auf den Kapazitätsverlauf auswirkt. Die limitierende Elektrode kann so lange vollständig lithiiert werden, bis die Lithiummenge in der Zelle die Kapazität dieser Elektrode unterschreitet. Das Resultat ist ein Plateau im SoH-Verlauf zu Beginn der Zyklierung. Diese Beobachtung stützt also die Vermutung, dass die Immobilisierung des Lithiums in der Batterie für den rapiden Kapazitätsverlust verantwortlich ist.

Im Weiteren wurden aus den Messdaten die Diagramme der differentiellen Kapazitäten dieser Zelle berechnet. Sie sind in **Abbildung 79** zusammen mit den entsprechenden Spannungskennlinien der Elektroden aufgetragen. Die Ladekurve der Batterie ist auch hier wieder im Bereich der positiven differentiellen Kapazitäten und die Entladekurve im Bereich der negativen differentiellen Kapazitäten dargestellt. **Abbildung 79 a)** zeigt die ersten 14 Zyklen der Zelle mit einer Auflösung von zwei Zyklen, **Abbildung 79 b)** die folgenden 90 Zyklen mit einer Auflösung von 15 Zyklen. Der abgebildete Potentialbereich liegt zwischen 3,05 V vs. Li/Li^+ und 3,3 V vs. Li/Li^+ . **Abbildung 79 a)** zeigt die beiden Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Analog zu der Beobachtung bei der kathodenlimitierten Zelle nimmt der $\text{Ni}^{III} \leftrightarrow \text{Ni}^{III}$ Peak mit zunehmender Zyklenzahl ab. Das Verhalten des $\text{Ni}^{III} \leftrightarrow \text{Ni}^{IV}$ Peaks unterscheidet sich hier allerdings zu der vorherigen Beobachtung. Dieser nimmt nun mit steigender Zyklenzahl zunächst zu, bis der 15. Zyklus erreicht ist. Auf **Abbildung 79 b)** ist zu sehen, dass die Peakintensität nun mindestens bis zu dem 30. Zyklus konstant bleibt und danach mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt.

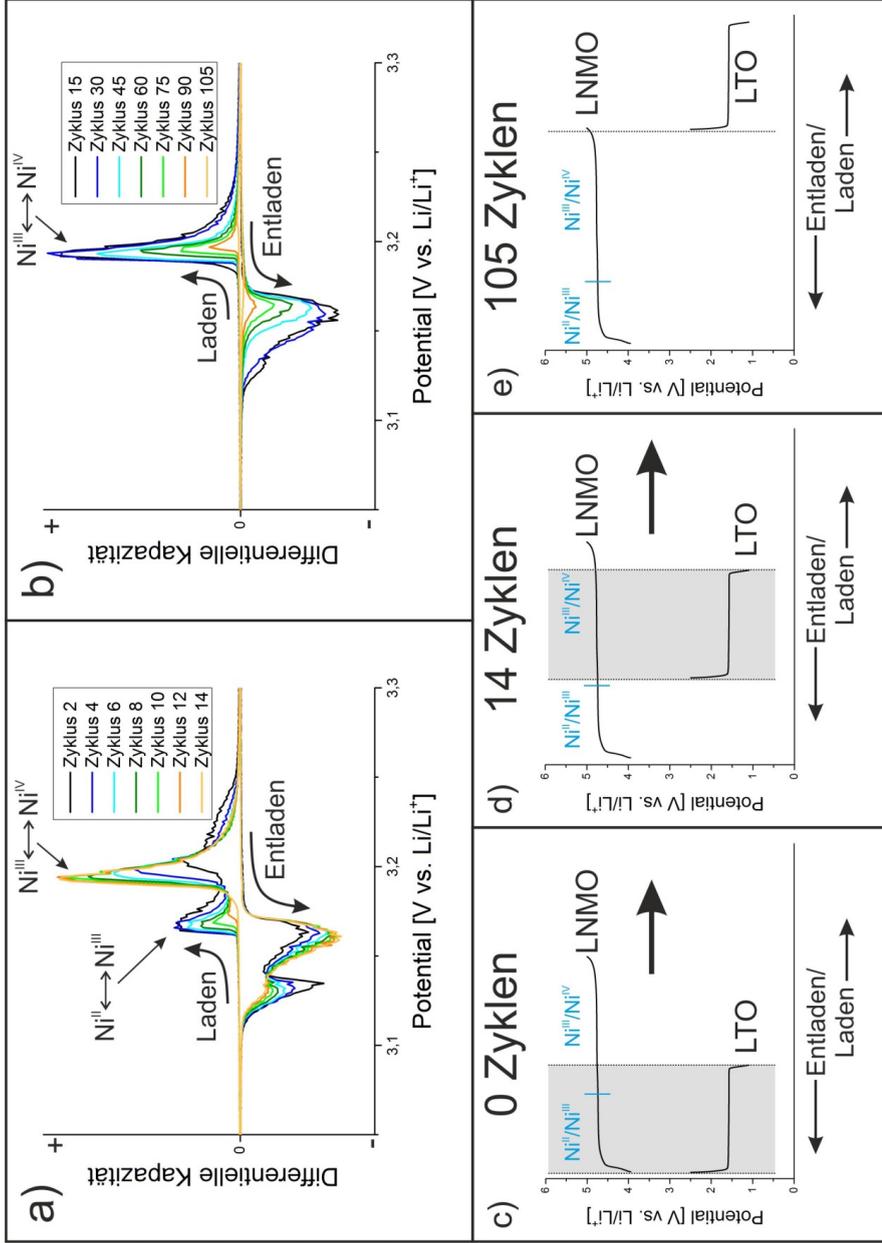


Abbildung 79: Entwicklung der differentiellen Kapazität einer Anoden-limitierten Vollzelle mit $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_{12}$ -Anoden. Bild a) zeigt die ersten 14 Zyklen der Zelle, Bild b) die folgenden 90 Zyklen, Bilder c) bis e) die entsprechende Verschiebung der Spannungskennlinien der Elektroden zueinander. Die blaue Linie trennt die Bereiche der zwei Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Dieses Verhalten kann durch die Betrachtung der Spannungskennlinien dieser Zelle erklärt werden. Diese sind in **Abbildung 79 c)** bis **e)** zu sehen. **Abbildung 79 c)** zeigt den Zustand vor der Zyklisierung der Zelle. Die blaue Linie trennt wieder die Bereiche der beiden Phasenumwandlungen auf der Potentialkurve des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Der grau hinterlegte Bereich zwischen den gestrichelten Linien zeigt den Teil der Potentialkurven an, der an der Zyklisierung der Zelle teilnimmt. Zu Beginn kann das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beim Laden der Batterie vollständig lithiiert werden. Da die Kapazität der Kathode allerdings größer ist, wird diese hierdurch nur teilweise delithiiert. Ist der Grad der Delithiierung zu gering, wandelt sich seine teillithiierte Phase nur teilweise in die vollständig delithiierte um. Der entsprechende Peak für diese Phasenumwandlung ($\text{Ni}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Ni}^{\text{IV}}$) ist somit im Diagramm der differentiellen Kapazität sehr klein. Wird nun aktives Lithium in dem System gebunden, so verschieben sich die Spannungskennlinien gegeneinander. Das $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ wird immer stärker delithiiert und kann immer weniger lithiiert werden. Durch die Verschiebung bildet sich mit jedem Zyklus mehr der vollständig delithiierten Phase des Kathodenmaterials und immer weniger der vollständig lithiierten Phase aus. Dies führt zu der beobachteten Reduzierung des ($\text{Ni}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$) Peaks und der Erhöhung des ($\text{Ni}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Ni}^{\text{IV}}$) Peaks. Der Extremfall ist in **Abbildung 79 d)** dargestellt. Hier ist die Verschiebung so groß, dass keine vollständig lithiierte Phase mehr gebildet wird. Dies ist bei der betrachteten Zelle ab dem 14. Zyklus der Fall. Da die Anode bisher bei jedem Zyklus vollständig lithiiert und delithiiert wurde hat sich die Kapazität der Zelle in den ersten 14 Zyklen nicht verändert. Dies ist noch bis zum 30. Zyklus der Fall. Ab hier ist der Lithiumgehalt in der Zelle so gering, dass auch das LTO nicht mehr vollständig lithiiert werden kann. Die Kurve der Anodenkennlinie liegt dann teilweise nicht mehr unter der Kurve der Kathodenkennlinie. Der Anteil der vollständig delithiierten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, die sich in die teillithiierte Phase umwandelt verringert sich hierdurch mit jedem Zyklus. Der Extremfall dieser Entwicklung ist in **Abbildung 79 e)** gezeigt. Die Kurven haben sich aufgrund des Lithiumverlustes so weit verschoben, dass sie sich nicht mehr überlappen. Beide Elektrodenmaterialien liegen dann nur noch in ihrem vollständig delithiierten Zustand vor. Dieser Fall tritt bei der beschriebenen Zelle etwa ab dem 105. Zyklus ein.

Zusammenfassend lässt sich über die Untersuchungen der anodenlimitierten Zelle sagen:

- Zu Beginn der Zyklisierung nimmt die Kapazität bis zum 30. Zyklus kaum ab. Im Anschluss zeigt die Zelle einen ähnlichen Kapazitätsverlauf zu den kathodenlimitierten Zellen.
- Die Entwicklung der differentiellen Kapazität zeigt innerhalb der ersten 14 Zyklen einen Anstieg bei der Phasenumwandlung der teillithiierten Phase in die komplett delithiierte Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Die Umwandlung der komplett lithiierten Phase in die teillithiierte hingegen nimmt ab.

Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, dass der Grund für den starken Kapazitätsverlust der Zellen die Immobilisierung des frei verfügbaren Lithiums in der Batterie ist.

3.3. Kathodenlimitiert mit Vorladung

Der Vergleich der Zyklovoltammogramme der kathodenlimitierten und der anodenlimitierten Zelle zeigt die dominanten Reaktionen der beiden Zelltypen unterscheiden sich voneinander. Auch die Entwicklung der differentiellen Kapazitäten beider Zellen ist unterschiedlich. Im Folgenden wird nun untersucht, ob dieser Unterschied auch für die abweichenden Kapazitätsverläufe der Zellen verantwortlich ist, oder ob der Grund tatsächlich auf den Lithiumüberschuss der anodenlimitierten Zelle zurückzuführen ist. Hierzu wird eine kathodenlimitierte Zelle aus $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hergestellt, deren Anode um den Faktor 2:5 überdimensioniert ist. Bevor diese Anode in die Vollzelle eingebaut wird, wird sie in einer Halbzelle teilweise lithiiert. Die Vorladung beträgt $250 \mu\text{Ah}$ und ist somit etwas höher als die Kapazität der Kathode ($222 \mu\text{Ah}$). Durch diesen Versuch wird in eine kathodenlimitierte Zelle zusätzliches Lithium eingebracht. Die Ladeschluss- und die Entladeschlussspannung dieser Zelle entspricht der der kathodenlimitierten Zelle ohne Vorladung. Die Batterie wird mit einer C-Rate von 0,5 C zyklisiert. Der Kapazitätsverlauf ist in Form des Batteriezustandes in **Abbildung 80** gezeigt. Zudem ist der Verlauf der *Coulombschen Effizienz* dargestellt.

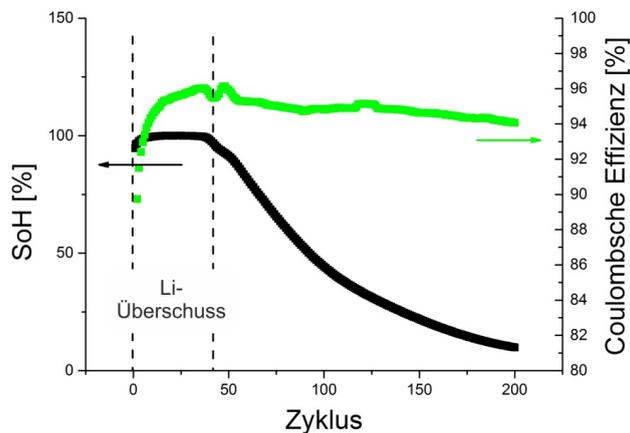


Abbildung 80: Verlauf des Batteriezustandes und der *Coulombschen Effizienz* einer Kathoden-limitierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle über 200 Zyklen, wobei das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine Vorladung besitzt.

Die *Coulombsche Effizienz* ist durch die grüne Linie, der Kapazitätsverlauf durch die schwarze Linie gekennzeichnet. Auch bei dieser Zellkonfiguration ist ein Plateau während der ersten 40 Zyklen zu erkennen. Dieser Bereich ist durch die gestrichelten Linien markiert. Im Anschluss an das Plateau ist eine starke Abnahme der Kapazität zu erkennen. Die Kapazitätsabnahme pro Zyklus wird auch hier mit steigender C-Rate geringer. Im Vergleich zu der anodenlimitierten Zelle nimmt die Kapazität hier allerdings weniger schnell ab. Die *Coulombsche Effizienz* zeigt ebenfalls ein stabileres Verhalten als bei den Zellen zuvor. Während des Kapazitätsplateaus erreicht sie ein Maximum von 96 %. Im weiteren Verlauf der Zyklierung reduziert sie sich auf einen Wert von ca. 94 %. Sie nimmt mit steigender Zyklenzahl nur sehr langsam ab.

Der niedrige Wert der *Coulombschen Effizienz* deutet auf einen hohen Anteil von Nebenreaktionen hin. Im Vergleich mit den Messdaten der rein anoden- und kathodenlimitierten Zelle, weist sie allerdings vergleichsweise nur einen geringen Abfall auf. Das Plateau im Kapazitätsverlauf entspricht auch hier dem Lithiumüberschuss in der Zelle. Ist dieses Lithium aufgebraucht, beginnt die Kapazität stark abzunehmen. Der Verlauf ist vergleichbar mit den vorherigen Zellen. Somit scheint der Unterschied in den dominanten Zellreaktionen, der in den Zyklovoltammogrammen der zuvor untersuchten Zellen beobachtet wurde, keinen Einfluss auf das Degradationsverhalten der Batterie zu haben.

Aus den Messdaten wurde auch bei dieser Zelle wieder ihre differentielle Kapazität errechnet. Ihr Verlauf ist in **Abbildung 81** dargestellt. Der Bereich der positiven differentiellen Kapazität der Diagramme zeigt die Ladekurve der Zelle. Hier wird das Kathodenmaterial delithiiert und das Anodenmaterial lithiiert. Der negative Bereich zeigt die Entladekurve und somit die Lithiierung der Kathode und die Delithiierung der Anode. **Abbildung 81 a)** zeigt die Entwicklung der differentiellen Kapazität während der ersten 90 Zyklen. **Abbildung 81 b)** zeigt die Entwicklung während der darauf folgenden 70 Zyklen. Bei dieser Zelle ist während der ersten 50 Zyklen keine Veränderung des Verlaufes der differentiellen Kapazität festzustellen. Zwischen dem 50. und 60. Zyklus beginnt die Intensität des ($Ni^{II} \leftrightarrow Ni^{III}$) Peaks abzunehmen. Die Intensität des ($Ni^{III} \leftrightarrow Ni^{IV}$) Peaks verändert sich hier noch nicht. Erst ab dem 91. Zyklus wird auch bei diesem Peak die Intensität geringer. Zwischen dem 150. und 160. Zyklus der Zelle verschwindet die Peakintensität völlig.

Diese Beobachtungen decken sich mit dem Kapazitätsverlauf der Zelle und entsprechen dem Erwartungswert für eine vorgeladene Zelle, falls die Kapazitätsabnahme durch den Verlust des freien Lithiums bedingt wird. Eine Erklärung liefern die Verschiebungen der Spannungskennlinien der einzelnen Elektroden während der Zyklierung. In **Abbildung 81 c)** bis **e)** ist dies zu sehen. Die blauen Linien trennen wieder die beiden Phasenumwandlungen des $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ voneinander. **Abbildung 81 c)** zeigt die Verschiebung der Kurven zwischen dem ‚frischen‘ Zustand und dem 50. Zyklus, **Abbildung 81 d)** die Verschiebung zwischen dem 51. und dem 90. Zyklus und **Abbildung 81 e)** zwischen dem 91. und dem 160. Zyklus. Die schwarzen Linien zeigen den Fall zu Beginn der jeweiligen Zyklenperiode. Die orangefarbene Linien zeigen die Verschiebung nach der jeweiligen Zyklenperiode. In **Abbildung 81 c)** ist zu sehen, dass die Kennlinie der Kathode zu Beginn der Zyklierung aufgrund der Vorladung der Anode weit nach rechts verschoben ist. Der Lithiumgehalt in der Zelle ist hoch genug, um das Kathodenmaterial während des Entladevorganges vollständig zu lithiieren, auch wenn freies Lithium in der Zelle gebunden wird. Dies ändert sich in den ersten 50 Zyklen nicht. Am Ende der 50 Zyklen entspricht der Gehalt des freien Lithiums in der Zelle der Kapazität der Kathode. Dieser Fall ist in **Abbildung 81 c)** durch die orangefarbene Linie angedeutet. Das zusätzlich in die Zelle eingebrachte Lithium ist zu diesem Zeitpunkt vollständig gebunden und die Zelle verhält sich ab hier wie die kathodenlimitierte aus **Kapitel VI.3.1**. Bei der folgenden Zyklierung verringert sich der Lithiumgehalt in der Zelle weiter. Die Kurven verschieben sich und der Anteil der volllithiierten Phase des $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, der pro Zyklus gebildet wird, nimmt ab. In **Abbildung 81 d)** ist dies dargestellt. Nach 90 Zyklen ist der Lithiumgehalt in der Zelle so niedrig, dass sich die volllithiierte Phase des Kathodenmaterials nicht mehr bildet. Ab diesem Zeitpunkt beginnt auch die Intensität des ($Ni^{III} \leftrightarrow Ni^{IV}$) Peaks geringer zu werden. Zwischen dem 150. und 160. Zyklus ist das gesamte Lithium in der Zelle gebunden und die Elektroden liegen nur noch in ihren vollständig delithiierten Zuständen vor.

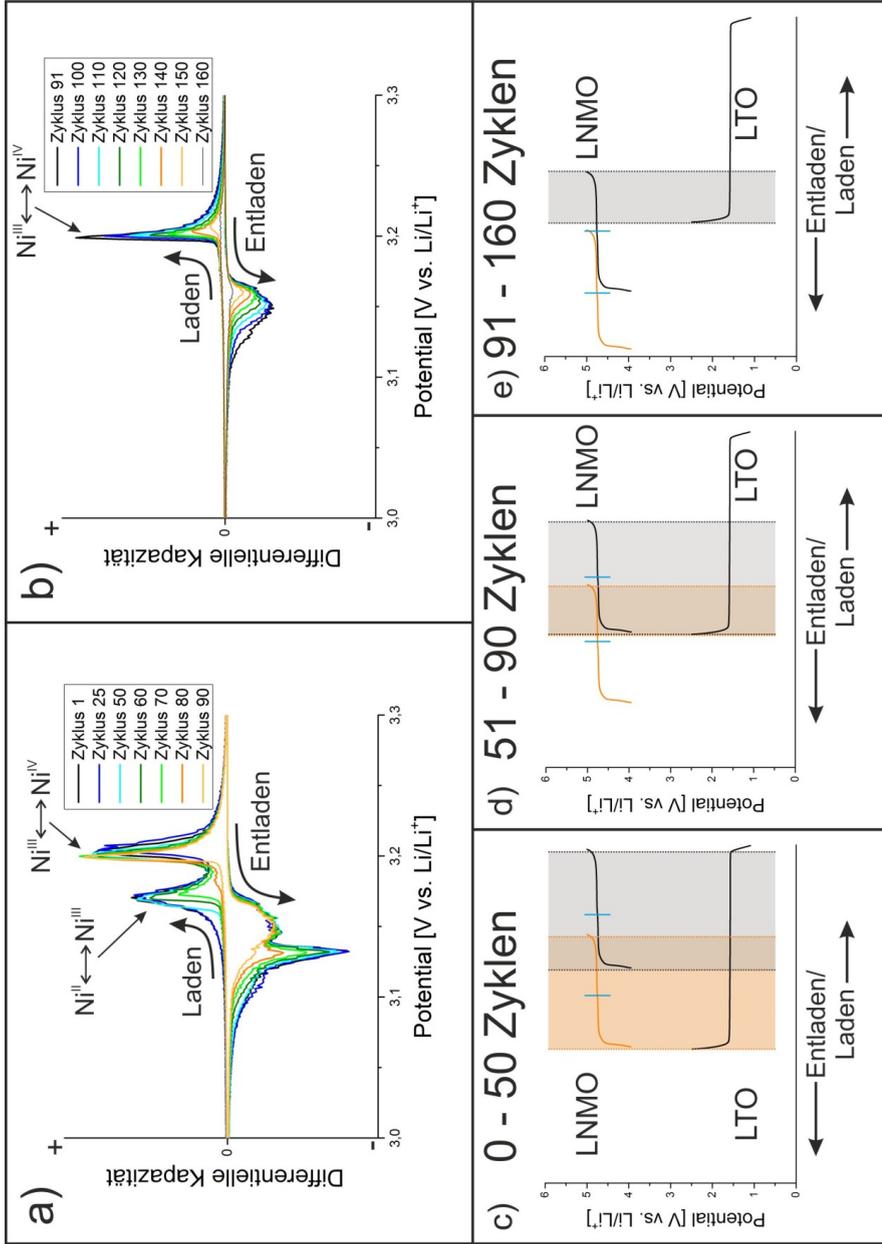


Abbildung 81: Entwicklung der differentiellen Kapazität einer Kathoden-limitierten Vollzelle mit LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-Kathoden und Li₄Ti₅O₁₂-Anoden. Die Anode wird teilgeladen in die Zelle eingebaut. Bild a) zeigt die ersten 90 Zyklen der Zelle, Bild b) die folgenden 70 Zyklen, Bilder c) bis e) die entsprechende Verschiebung der Spannungskennlinien der Elektroden zueinander. Die blaue Linie trennt die Bereiche der zwei Phasenumwandlungen des LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄.

Somit lässt sich sagen:

- Der Kapazitätsverlauf dieser Zelle zeigt ein sehr ähnliches Verhalten zu dem der anodenlimitierten Zelle.
- Das Plateau, das in dem Kapazitätsverlauf der Zelle auftritt, weist auch hier auf eine Degradation aufgrund der Immobilisierung des Lithiums hin.
- Die Diagramme der differentiellen Kapazität bestätigen einen starken Lithiumverlust in der Zelle während der Zyklierung.

Der Mechanismus, der die starke Degradation dieser Vollzellen dominiert, wurde somit eindeutig als Immobilisierung des freien Lithiums in der Batterie identifiziert.

3.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Vollzellen mit verschiedenen Elektrodenkonfigurationen untersucht. Ziel war es, den grundlegenden Mechanismus zu identifizieren, der für die rapide Kapazitätsabnahme in $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Vollzellen verantwortlich ist. Die Beobachtungen und Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

- Kathodenlimitierte Vollzellen, bestehend aus einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode und einer Graphit- oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode, verlieren während ihrer Zyklierung sehr stark an Kapazität. Hierbei zeigen beide Zellen einen sehr ähnlichen Kapazitätsverlauf. Der Mechanismus, der für die Kapazitätsabnahme verantwortlich ist, scheint an das Kathodenmaterial gekoppelt zu sein.
- Anodenlimitierte Vollzellen, bestehend aus einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode und einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode, besitzen einen Überschuss von freiem Lithium in der Zelle. Ihre Kapazität ändert sich während der ersten Zyklen kaum und sinkt nach einigen Zyklen mit analogem Verhalten zu den kathodenlimitierten Zellen ab.
- Kathodenlimitierte Zellen mit Vorladung, deren Anode zuvor bereits teilweise lithiiert wurde, sind, bis auf den Überschuss von freiem Lithium in der Zelle, identisch zu den kathodenlimitierten Zellen ohne Vorladung. Ihre Kapazität zeigt in den ersten Zyklen ebenfalls keine Veränderung. Nach einigen Zyklen nimmt sie analog zu den vorherigen Zellen rapide ab.
- In der differentiellen Kapazität der kathodenlimitierten Zelle nimmt die Intensität eines der Peaks ab dem ersten Zyklus ab. Dieser Peak kann der Umwandlung der teillithiierten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ in die volllithiierte Phase zugeordnet werden. Der Anteil des Kathodenmaterials, der sich in seine volllithiierte Phase umwandelt, nimmt mit jedem Zyklus weiter ab. Ist der entsprechende Peak in dem Diagramm nicht mehr vorhanden, beginnt sich auch die Intensität des zweiten Peaks zu verringern. Dieser kann der Umwandlung der vollständig delithiierten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ in seine teillithiierte Phase zugeordnet werden. Ist auch dieser Peak in dem Diagramm nicht mehr vorhanden, besitzt die Zelle keine Kapazität mehr.

- Die differentielle Kapazität der anodenlimitierten Zelle zeigt zu Beginn der Zyklisierung ebenfalls eine Reduzierung eines Peaks. Dieser entspricht wieder der Umwandlung in die volllithiierte Phase. Gleichzeitig steigt allerdings die Intensität des anderen Peaks an. Dieser entspricht analog der Umwandlung aus der vollständig delithiierten Phase. Die Kapazität unter beiden Peaks bleibt somit einige Zyklen gleich. Anschließend beginnt die Kapazität der Batterie zu sinken. Auch die Intensität des verbliebenen Peaks der differentiellen Kapazität nimmt hierbei mit jedem Zyklus weiter ab. Ist dieser nicht mehr in dem Diagramm vorhanden, besitzt auch diese Zelle keine Kapazität mehr.
- Die differentielle Kapazität der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung, zeigt während der ersten Zyklen keine Veränderung. Erst wenn sich auch im Kapazitätsverlauf der SoH der Batterie ändert, reduziert sich die Intensität eines der Peaks. Die Entwicklung ist hier identisch zu der ‚normalen‘ kathodenlimitierten Zelle.

Der Kapazitätsverlauf, der bei diesen Versuchen beobachtet wurde und die analoge Entwicklung der differentiellen Kapazität lassen sich nur mit einer stetigen Immobilisierung des freien Lithiums in der Zelle erklären. Das Lithium wird in der Batterie gebunden und steht somit nicht mehr für die Lithierung der Elektroden zur Verfügung. Durch diese Versuche wurde die Immobilisierung des frei verfügbaren Lithiums in der Zelle eindeutig als Mechanismus identifiziert, der maßgeblich für den starken Kapazitätsverlust von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Vollzellen verantwortlich ist.

In der Literatur wird oft beschrieben, dass anodenlimitierte $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Zellen eine bessere Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit zeigen als kathodenlimitierte Zellen des gleichen Typs [120, 121]. Wie zuvor gezeigt liegt dies an dem Lithiumüberschuss der in dieser Art von Zellen vorhanden ist. Je nachdem wie groß die Überdimensionierung in einer solchen Laborzelle gewählt wird, kann das Plateau des Kapazitätsverlaufs beliebig ausgedehnt werden. Diese Maßnahme behebt allerdings nicht das eigentliche Problem der Lithiumimmobilisierung in dieser Art von Zellen.

4. Alterungsuntersuchungen an Schichtelektroden

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass dem starken Kapazitätsverlust von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Vollzellen wahrscheinlich die Immobilisierung des aktiven Lithiums der Zelle zu Grunde liegt. Im Folgenden wird untersucht auf welche Art diese Immobilisierung erfolgt. Eine Vermutung in der Literatur ist die Ablagerung von lithium-haltigen Deckschichten auf der Oberfläche der Kathode. Um die Elektrodenoberfläche hinsichtlich der Deckschichtbildung besser untersuchen zu können, wurde in dieser Arbeit eine spezielle Probenform entwickelt. Sie wurde in **Kapitel V.2.1** bereits beschrieben. Diese ‚Schichtelektroden‘ werden im Folgenden zunächst charakterisiert, anschließend zyklisch gealtert und die Oberflächenmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

4.1. Charakterisierung der polierten Oberfläche

Um die Oberfläche der Schichtelektroden zu charakterisieren, wurde eine polierte $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode nach ihrer Herstellung mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. **Abbildung 82** zeigt den polierten Bereich dieser Elektrode. Der Aufbau der verwendeten Schichtelektroden wurde bereits in **Kapitel V.2.1** beschrieben.

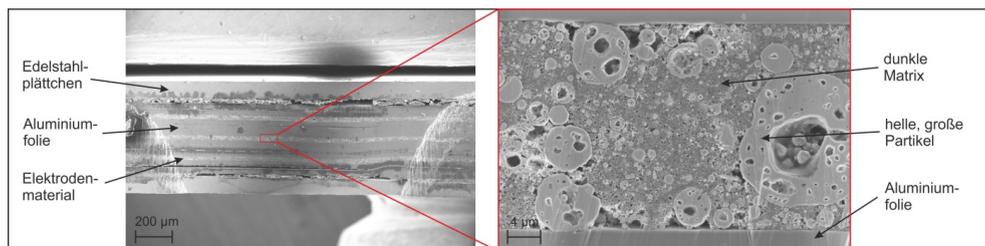


Abbildung 82: Rasterelektronenaufnahme des polierten Bereichs einer ‚frischen‘ Schichtelektrode. Links ist eine Übersicht des Kraters zu sehen, rechts der vergrößerte Bereich einer der Elektroden-schichten.

Die linke Abbildung zeigt eine Übersicht über den Polierkrater der Elektrode. Hier sind die stabilisierenden Edelstahlplättchen an der Ober- und Unterseite der Elektrode gut zu erkennen. Mehrere Lagen Aluminiumfolie trennen die einzelnen Schichten des Elektrodenmaterials voneinander. In der Regel besteht eine Schichtelektrode aus drei Lagen Elektrodenmaterial. Die rechte Abbildung zeigt vergrößert einen Bereich der Elektrodenmaterialschiicht. Hier sind an der Ober- und Unterseite die Streifen Aluminiumfolie zu sehen, die für die Elektroden als Stromsammler dienen. Die Elektrode besteht aus hellen Partikeln, die in einer etwas dunkleren Matrix eingebettet sind.

Das verwendete Aktivmaterial, in diesem Fall $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, besitzt laut Hersteller eine Partikelgröße von $<0,5 \mu\text{m}$. Die Partikelgröße des verwendeten Leitrußes liegt darunter. Einige der hellen Partikel der Elektroden-schicht besitzen allerdings Durchmesser bis zu $12 \mu\text{m}$. Es ist somit nicht eindeutig klar,

ob diese Partikel dem Aktivmaterial oder dem Passivmaterial zuzuordnen sind. Der Detektor, der zur Erstellung des Bildes mittels Rasterelektronenmikroskop verwendet wurde, war der sogenannte ‚In-Lens‘-Detektor. Dieser bildet Sekundärelektronen ab, die aus der Probenoberfläche austreten. Die Elektronenausbeute hängt dabei von der jeweiligen Austrittsarbeit des untersuchten Materials ab. Bereiche mit geringerer Austrittsarbeit werden in der Abbildung heller dargestellt. Eine Vermutung ist, dass die großen Partikel, die auf dem vergrößerten Bereich von **Abbildung 82** zu sehen sind, agglomerierte Aktivmaterialpartikel sein könnten. Die dunklere Matrix bestünde demnach aus dem Leitruß und dem Binder. Um dies zu überprüfen wurde der entsprechende Bereich der Elektrode im Rasterelektronenmikroskop mittels *energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse* (EDX) untersucht. Die Beschleunigungsspannung wurde für die Messung auf 15 kV gesetzt. Das Resultat ist in **Abbildung 83** zu sehen.

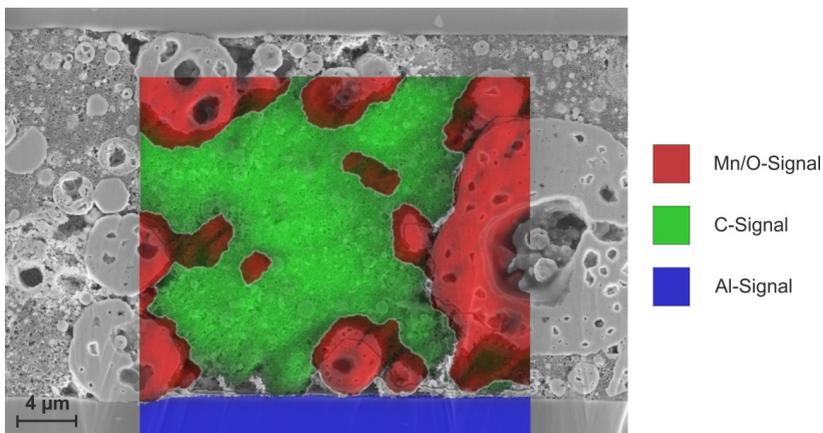


Abbildung 83: Untersuchung der Probenoberfläche mittels *energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse*. In blau das Aluminiumsignal, grün das Kohlenstoffsignal und rot das Mangansignal.

Die Abbildung zeigt den Bereich der Elektrode aus **Abbildung 82**. Im inneren Teil des Ausschnitts wurde die EDX-Untersuchung durchgeführt. In der Darstellung überlagert die EDX-Messung das Rasterelektronenbild. Aluminium ist in der Messung blau dargestellt. Grün zeigt Kohlenstoff und rot Mangan in der Probe an. Nickel wurde aufgrund seiner schlechten Detektierbarkeit nicht dargestellt. Das Lithium aus dem Aktivmaterial kann mit dieser Methode nicht untersucht werden. Das Sauerstoffsignal liefert die gleiche Verteilung wie das Signal des Mangans.

Die Messung bestätigt die vorherige Vermutung. Die großen, hellen Partikel, die in der Probe zu sehen sind, enthalten Mangan und Sauerstoff. Dies lässt den Schluss zu, dass sie aus dem Aktivmaterial $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bestehen. Die etwas dunklere Matrix zwischen diesen Partikeln enthält hingegen ausschließlich Kohlenstoff. Sie besteht somit aus dem verwendeten Leitruß. Die Signale kleinerer Aktivmaterialpartikel in der Passivmaterialmatrix können aufgrund der Auflösung der EDX-Messung von etwa 1 µm nicht von dem Kohlenstoffsignal getrennt werden.

Einer der Hintergründe für die Entwicklung der Schichtelektroden war es, eine möglichst glatte Probenoberfläche zu erzeugen. Um die Rauigkeit der Probenoberfläche zu untersuchen, wurde die

Topographie eines Bereiches der Elektrodenschicht mittels Laserscanmikroskop abgebildet. Er ist in **Abbildung 84** dargestellt.

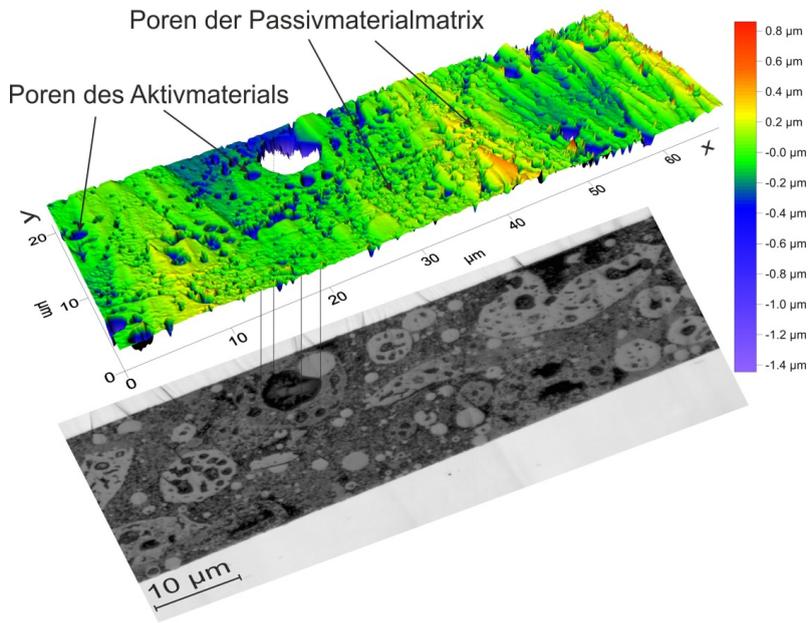


Abbildung 84: Abbildung der Topographie einer $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Schichtkathode mittels Laserscanmikroskop. Oben ist das Topographiebild zu sehen, darunter eine lichtmikroskopische Abbildung desselben Bereiches.

Im oberen Bereich der Abbildung ist das Topographiebild der Probenoberfläche zu sehen, das durch das Laserscanmikroskop aufgenommen wurde. Darunter eine Lichtmikroskopische Darstellung des entsprechenden Bereiches. Die Farbskala zeigt die Höhenunterschiede auf der Oberfläche der Probe an.

Es ist zu erkennen, dass sich in der Probe viele Poren befinden. Eine Ursache für die Porenbildung ist die Agglomeration der Aktivmaterialpartikel. Der Durchmesser dieser Poren liegt zwischen einigen hundert Nanometern und mehreren Mikrometern. In dem Topographiebild sind sie als blaue Vertiefungen dargestellt. Eine weitere Ursache für die Porenbildung in der Oberfläche der Schichtelektroden ist die Passivmaterialmatrix. Diese besteht aus feinen Rußpartikeln, die mit dem Binder einen lockeren Verbund bilden. Eine ihrer Aufgaben in der Elektrode ist die Erhöhung der Porosität. Diese Poren sind feiner als die der Aktivmaterialpartikel und besitzen Durchmesser von einigen zehn Nanometern. In dem Topographiebild sind sie als raue Bereiche zu erkennen, die keine Farbänderung hervorrufen. Insgesamt zeigt die Probenoberfläche eine Welligkeit. Die Höhe der Oberfläche ändert sich innerhalb von $20\ \mu\text{m}$ um $200\text{-}400\ \text{nm}$. Diese Welligkeit wird von größeren Poren in der Probe erzeugt. In Bereichen von Poren ist weniger Material vorhanden als in Bereichen ohne Poren. Während des Ionenpolierens der Probe wird an jeder Stelle etwa gleich viel Material abgetragen. Dies hat zur Folge, dass in Bereichen von Poren eine Senke in der Probe entsteht. Ein Beispiel für eine solche Senke ist in **Abbildung 84** auf der x-Achse bei $20\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$ zu sehen. Die

Welligkeit hat keinen Einfluss auf die Untersuchung der Deckschichtbildung, größere Poren hingegen könnten einige Untersuchungsmethoden stören. Die Spitzen in der Oberfläche, bei ca. 65 μm auf der *x*-Achse sind Messartefakte (Kanteneffekte).

4.2. Zyklische Alterung von Schichtelektroden

Um die Deckschichtbildung auf der Oberfläche der Schichtelektroden zu untersuchen, müssen diese zunächst zyklisch gealtert werden. Hierzu werden die präparierten Elektroden, wie in **Kapitel V.3.1** beschrieben, als Halbzelle in ein *ECC-Ref-Gehäuse* eingebaut. Als Elektrolyt dient auch hier wieder der LiPF_6 -haltige Elektrolyt aus **Kapitel V.1.3**. Als Separator wird ein gelochter Glasfaserseparator der Firma *EL-CELL*[®] verwendet. Es werden sowohl Elektroden aus $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, als auch Elektroden aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untersucht.

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Schichtelektroden

Die Halbzelle der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtkathode wird mit einem konstanten Strom von 30 μA zyklisiert. Dies entspricht einer Rate von 0,5 C. Aus den Daten der Zyklisierung werden der Batteriezustand und die *coulombsche Effizienz* der Zelle bestimmt. Beide sind in **Abbildung 85** aufgetragen.

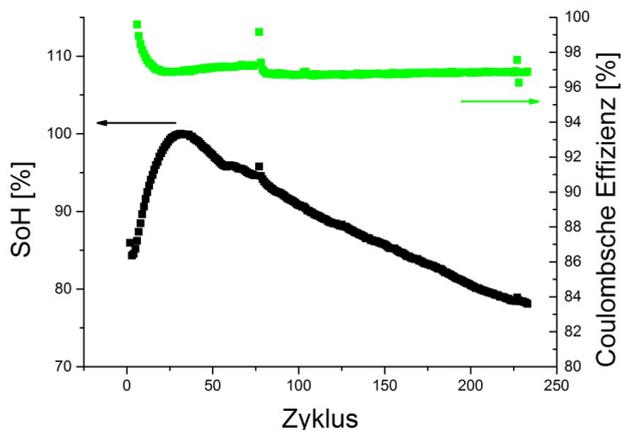


Abbildung 85: Verlauf des Batteriezustandes und der *Coulombschen Effizienz* einer Halbzelle (gegen Li-Metall) mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtkathode. Die grüne Kurve entspricht dem Verlauf der *Coulombschen Effizienz*, die schwarze dem Verlauf des Batteriezustandes (SoH).

Die grüne Kurve beschreibt den Verlauf der *Coulombschen Effizienz*, die schwarze Kurve den Verlauf des Batteriezustandes und damit den Verlauf der Kapazität der Zelle. Diese steigt in den ersten 30

Zyklen der Messung steil an und fällt anschließend flacher, aber konstant ab. Nach 100 Zyklen nimmt der Batteriezustand hier um 12,5 % ab. Die *Coulombsche Effizienz* zeigt zu Beginn sehr hohe Werte und pendelt sich nach 30 Zyklen bei 97 % ein. Dieser Wert bleibt über die gesamte Messung konstant. Die Unregelmäßigkeit in den Kurven bei Zyklus 75 hängt mit einem Neustart des Messsystems zusammen.

Der Anstieg des Batteriezustandes in den ersten 30 Zyklen kann dadurch erklärt werden, dass der Elektrolyt hier in die kleineren Poren der Probe eindringt. Somit werden immer tiefere Bereiche der Probe durch den Elektrolyten kontaktiert und es nimmt immer mehr Aktivmaterial an der Zyklisierung teil. Die Kapazität der Elektrode nimmt folglich zu. Dieser Effekt kann auch durch Rissbildung im Elektrodenmaterial hervorgerufen werden. Im Vergleich mit den Messwerten der Halbzelle aus **Kapitel VI.2.1** nimmt die Kapazität der Schichtelektrode durch die Zyklisierung stärker ab. Sie zeigt dennoch eine vergleichbare Zyklenstabilität. Die Werte und die Verläufe der *Coulombschen Effizienzen* beider Zellen sind hingegen sehr ähnlich.

Li₄Ti₅O₁₂-Schichtelektroden

In den Untersuchungen an Vollzellen von **Kapitel VI.3** wurde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial eingesetzt. Um auch die Vorgänge auf der Oberfläche dieser Anoden während des Zyklisierens beobachten zu können, wurden $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektroden hergestellt. Diese wurden analog zu den $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden in Halbzellen verbaut und zyklisch gealtert. Hierzu wurde ein konstanter Strom von $20 \mu\text{A}$ angelegt. Dieser entspricht auch hier wieder einer Rate von 0,5 C. Aus den Daten wurden anschließend der Batteriezustand und die *Coulombsche Effizienz* der Zelle bestimmt. Beide sind in **Abbildung 86** dargestellt.

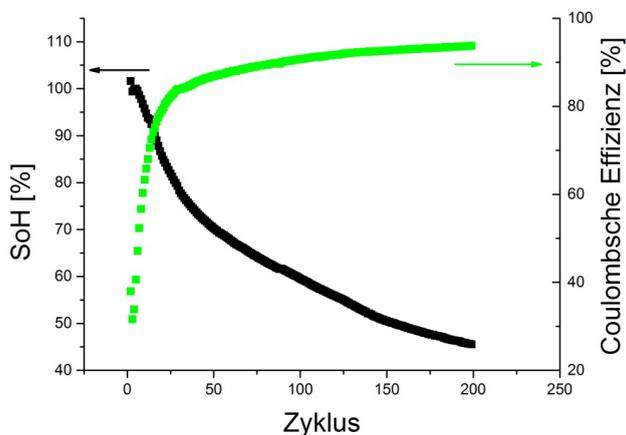


Abbildung 86: Verlauf des Batteriezustandes (SoH) und der *Coulombschen Effizienz* einer Halbzelle (gegen Li-Metall) mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtkathode. Die grüne Kurve entspricht dem Verlauf der *Coulombschen Effizienz*, die schwarze dem Verlauf des Batteriezustandes.

Die grüne Kurve entspricht dem Verlauf der *Coulombschen Effizienz* der Zelle, die schwarze Kurve dem Verlauf des Batteriezustandes (SoH). Dieser nimmt in den ersten 30 Zyklen sehr stark ab. Danach sinkt er zwar immer noch stetig, aber langsamer als zuvor. In dem flacheren Bereich beträgt die Abnahme 20 % innerhalb von 100 Zyklen. Die *Coulombsche Effizienz* steigt innerhalb der ersten 30 Zyklen von anfangs 38 % auf einen Wert von 84 % an. Innerhalb der folgenden 170 Zyklen steigt sie langsamer aber stetig weiter bis auf einen Wert von 94 %.

Die starke Abnahme der Kapazität der Elektrode und auch die sehr niedrige *Coulombsche Effizienz* zu Beginn der Zyklierung sind untypisch für das verwendete Elektrodenmaterial. Da dieses Verhalten reproduzierbar ist, kann ein Fehler bei der Elektrodenherstellung ausgeschlossen werden.

4.3. Untersuchung der Deckschichtbildung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Im Anschluss an die zyklische Alterung der Elektroden in Halbzellen werden ihre Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl an vollständig entladenen (SoC = 0 %) als auch vollständig geladenen (SoC = 100 %) Proben durchgeführt. Um einen Ladezustand von 0 % einzustellen wurde die Zelle zwei Stunden konstant auf ihrer Entladeschlussspannung gehalten (potentiostatisch). Um einen Ladezustand von 100 % einzustellen wurde die Zelle zwei Stunden konstant auf ihrer Ladeschlussspannung gehalten. Vor der Untersuchung wurden die Elektroden, wie in **Kapitel VI.1.2** beschrieben, in einer 1:1 Dimethylcarbonat/Ethylencarbonat-Mischung und anschließend in reinem Dimethylcarbonat gewaschen.

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Schichtelektroden

Zunächst wurde eine LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Schichtelektrode für 173 Zyklen mit einer Rate von 0,5 C gealtert, vollständig entladen und für die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie vorbereitet. **Abbildung 87** zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Probenoberfläche vor und nach der zyklischen Alterung.

Auf der linken Seite der Abbildung ist der Zustand vor der Alterung zu sehen. Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt aus der Elektrodenmaterialschicht der Schichtelektrode. Dieser ist in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Der rote Rahmen markiert jeweils den vergrößerten Bereich. Wie schon in **Abschnitt VI.4.1** beschrieben, sind die einzelnen Bestandteile (Aktivmaterial und Passivmaterial) der Elektrode gut zu erkennen. Auf der rechten Seite der Abbildung ist derselbe Bereich der Probe abgebildet, nachdem sie 172 Batteriezyklen durchlaufen hat. Nach der Zyklierung hat sich auf der Probenoberfläche eine deckende Schicht abgelagert. Diese lässt die zugrundeliegende Struktur der Elektrode nur noch teilweise erkennen und verdeckt den größten Teil des abgebildeten Bereichs. In dem vergrößerten Ausschnitt zeigt sich, dass sich die Schicht sowohl auf dem Aktivmaterial als auch auf dem Passivmaterial bildet. Dieselben Beobachtungen konnten an Schichtelektroden gemacht werden, die nach 83 bzw. 53 Zyklen im vollständig entladenen Zustand untersucht wurden. Dies unterstützt die Vermutung, dass sich Lithium in Form von lithium-haltigen Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche abgelagert und hierdurch immobilisiert wird.

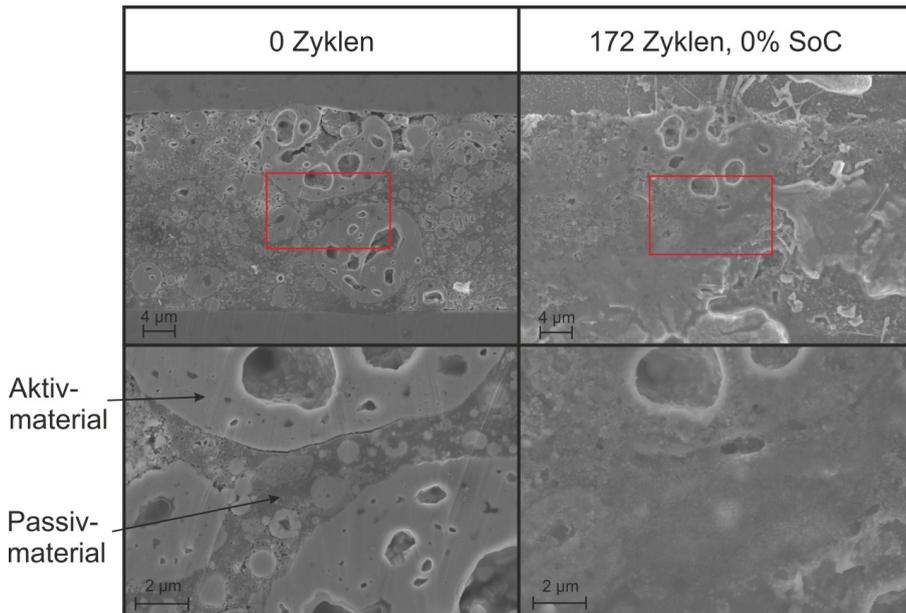


Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bereiches der Elektroden­schicht einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode bei 0 % SoC. Auf der linken Seite ist der Zustand vor der zyklischen Alterung zu sehen, auf der rechten nach 172 Zyklen. Der Bereich wird in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

Um zu ermitteln, ob die Bildung der Deckschicht von dem Ladezustand der Elektrode abhängt, wurde eine weitere $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode für 230 Zyklen gealtert und im vollständig geladenen Zustand untersucht. Die Rasterelektronenmikroskop­aufnahmen der Oberfläche vor und nach der zyklischen Alterung sind in **Abbildung 88** dargestellt.

Die linke Seite der Abbildung zeigt hier wieder den Zustand vor der zyklischen Alterung der Zelle. Es wird ein Ausschnitt aus der Elektrodenmaterialschicht der Elektrode in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Der rote Rahmen markiert den vergrößerten Bereich. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Probenoberfläche nach einer Alterung von 230 Zyklen mit einer Rate von 0,5 C zu sehen. Sie hat sich im Vergleich zu dem Zustand bei 0 Zyklen kaum verändert. Auf der Oberfläche der Elektrode hat sich nur vergleichsweise wenig deckende Schicht abgelagert. Dieses Resultat wurde durch die Untersuchung einer weiteren Probe bestätigt, die 48 Zyklen gealtert wurde.

Die Untersuchung der Probenoberfläche von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden im vollständig geladenen und vollständig entladenen Zustand zeigt, dass auf den Elektroden im vollständig entladenen Zustand eine Deckschicht zu finden ist, sich im vollständig geladenen Zustand hingegen kaum eine Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche befindet. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich eine Deckschicht ladezustandsabhängig oder potentialabhängig auf der Oberfläche dieser Proben abgelagert und sich zyklisch wieder von ihr löst.

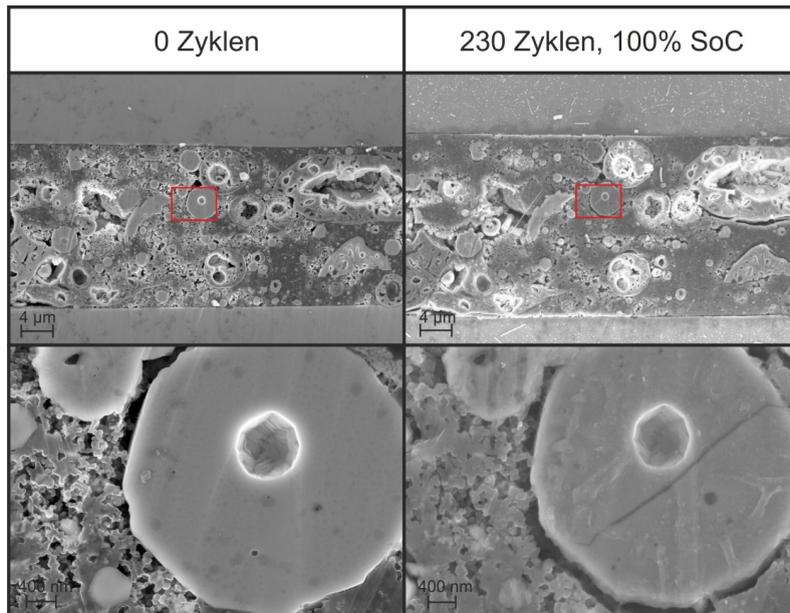


Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bereiches der Elektrodenschicht einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode bei 100 % SoC. Auf der linken Seite ist der Zustand vor der zyklischen Alterung zu sehen, auf der rechten nach 230 Zyklen. Der Bereich wird in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektroden

Im Anschluss an die Untersuchungen an $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden wurde auch die Oberfläche einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektrode untersucht. Sie wurde zunächst 200 Zyklen in einer Halbzelle bei einer Rate von 0,5 C gealtert. Danach wurde die Zelle vollständig entladen und die Schichtelektrode für die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie vorbereitet. **Abbildung 89** zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen vor und nach der zyklischen Alterung der Zelle.

Auf der linken Seite der Abbildung ist die Probenoberfläche vor der Zyklisierung zu sehen. Das obere Bild zeigt eine Übersicht des Polierkraters der Schichtelektrode. Auf dem unteren Bild ist der rot umrahmte Bereich nochmals vergrößert dargestellt. Hier ist der Aufbau der Elektrode gut zu erkennen. Die hellen Streifen in der Abbildung entsprechen der Aluminiumfolie, die in der Probe als Stromsammler dient. In der Mitte der Abbildung ist ein schmaler dunkler Streifen zu sehen. Er entspricht einer Schicht aus Elektrodenmaterial. Die stark zerklüfteten Bereiche zwischen den Lagen der Aluminiumfolie entsprechen dem *m-bond*, welches zum Verkleben der einzelnen Schichten der Schichtelektrode verwendet wurde. Auf der rechten Seite der Abbildung ist derselbe Bereich der Probe nach 200 Zyklen dargestellt. Der Polierkrater hat sich nahezu vollständig mit Materialablagerungen zugesetzt. In der Vergrößerung ist die Struktur der Elektrode nicht mehr zu erkennen.

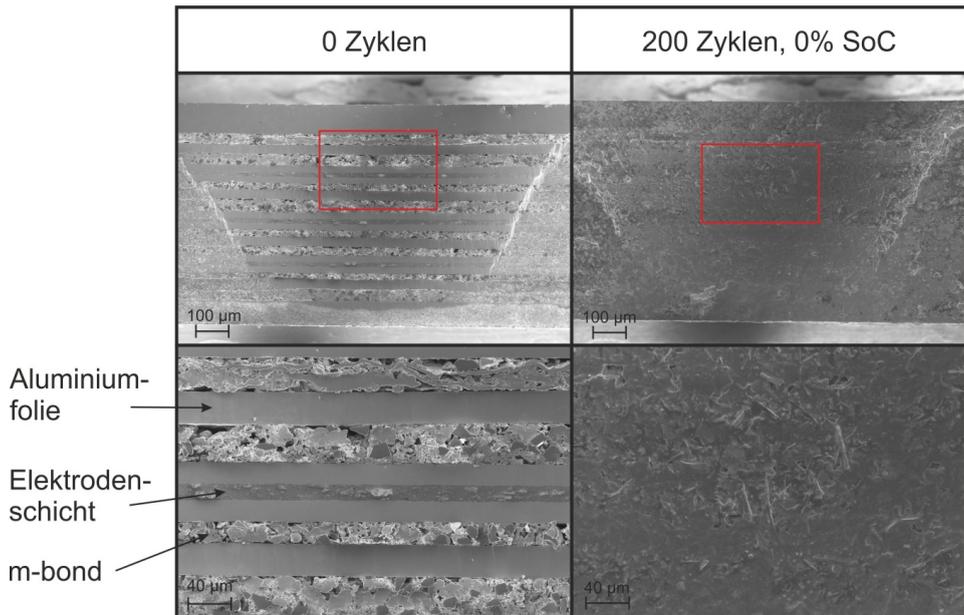


Abbildung 89: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bereiches der Elektroden-schicht einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektrode bei 0 % SoC. Auf der linken Seite ist der Zustand vor der zyklischen Alterung zu sehen, auf der rechten nach 200 Zyklen. Der Bereich wird in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

Aufgrund des hohen Elektrodenpotentials der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode sollte während der Zyklisierung der Zelle keine Zersetzung des Elektrolyten stattfinden. Eine derart massive Deckschichtbildung kann allerdings auf anderem Wege nicht erfolgen. Auch *He et. al* [122] vermutete schon eine Deckschichtbildung auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden bei Elektrodenpotentialen über 1 V vs. Li/Li^+ .

4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Schichtelektroden in Halbzellen gegen Li-Metall charakterisiert, um ihre Tauglichkeit zur Untersuchung der Deckschichtbildung auf Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien zu überprüfen. Außerdem wurden die Oberflächen von zyklisch gealterten Schichtelektroden aus $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ per Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse und Beobachtungen sind im Folgenden zusammengefasst.

- Eine EDX-Analyse der polierten Oberfläche einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektrode konnte bestätigen, dass dort sämtliche Bestandteile vertreten sind, die sich auch in einer ‚normalen‘ gerakelten Elektrode befinden. Hierzu zählen das Aktivmaterial, das Passivmaterial und der Stromsammler. Untersuchungen an Schichtelektroden geben demnach den Realfall sehr gut wieder.

- Die Oberfläche der Schichtelektrode weist eine Vielzahl von Poren auf, die der Verwendung derselben Materialien geschuldet ist, wie in ‚normalen‘ großflächigen Elektroden. Abgesehen davon konnte sie durch die Herstellungsmethode sehr glatt poliert werden. Schichtelektroden sind somit gut dazu geeignet, die Prozesse an der Oberfläche von Elektroden zu beobachten.
- Sowohl Schichtelektroden aus $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, als auch aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ können zyklisch gealtert werden. Ihre Kapazität in Halbzellen gegen Li-Metall zeigt einen sehr konstanten Verlauf und ihre *Coulombsche Effizienz* ist vergleichbar mit der von ‚normalen‘ großflächigen Elektroden.
- Auf der Oberfläche von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden aus vollständig entladene Halbzellen hat sich eine deckende Schicht abgelagert. Diese findet sich flächendeckend über der gesamten Oberfläche der Probe und bleibt nicht auf die Bereiche des Aktivmaterials beschränkt. Die Schichtbildung findet daher auf allen Bereichen der Elektrode statt, die sich auf dem gleichen elektrischen Potential befinden. In der Deckschicht könnte das Lithium gebunden werden, das beim Zyklisieren der Zelle verloren geht.
- Auf der Oberfläche von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden aus vollständig geladene Halbzellen hat sich hingegen nur eine kaum sichtbare Schicht abgelagert. Es besteht die Möglichkeit, dass die Deckschicht auf der Probenoberfläche in jedem Batteriezyklus potentialabhängig neu gebildet wird und sich wieder ablöst.
- Auch auf der Oberfläche von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektroden aus vollständig entladene Halbzellen hat sich eine sehr dicke, deckende Schicht abgelagert.

Die Bildung einer Deckschicht auf der Oberfläche von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden konnte somit beobachtet werden. Der Verdacht, Lithium wird durch Reaktionen mit dem Elektrolyten in der Form von Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche gebunden, wurde dadurch erhärtet. Zudem scheint sich die Deckschicht nach jedem Zyklus wieder von der Elektrodenoberfläche abzulösen. Die Deckschichtbildung würde die Elektrodenoberfläche somit nicht passivieren und in jedem Zyklus würden sich erneut der Elektrolyt und insbesondere das Leitsalz, an der freien Oberfläche zersetzen. Dies könnte den rasanten und anhaltenden Lithiumverlust in der Zelle erklären. Der Elektrolyt wurde nach den Alterungstests nie genauer auf Schwebstoffe untersucht, es tritt jedoch in der Regel eine Trübung des Elektrolyten während des Zellbetriebs ein. Hinweise auf die hier beobachtete Bildung einer Deckschicht auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden sind ebenfalls bei Untersuchungen von *Kurc et al.* zu finden [123].

Mit dieser Art von Proben können die Oberflächen und somit die Grenzflächenreaktionen verschiedenster Elektrodenmaterialien beobachtet werden. Es stellt ein Werkzeug zur systematischen Untersuchung der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche von Batteriematerialien dar.

5. Charakterisierung der Deckschicht

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass sich beim Zyklieren sowohl auf der Oberfläche von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden als auch auf der Oberfläche von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden eine Deckschicht bildet. Im Folgenden soll diese nun genauer charakterisiert werden. Durch Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden die Bestandteile der Deckschicht analysiert. Diese werden im Anschluss mit Literaturdaten von XPS-Messungen der SEI verglichen, die sich bei niedrigen Elektrodenpotentialen auf der Oberfläche von Graphitanoden bildet. Es wurde auch beobachtet, dass sich die Deckschicht möglicherweise zyklisch auf der Elektrodenoberfläche ablagert, wieder auflöst und neu bildet. Um dies weiter zu untersuchen, ist es notwendig die Deckschichtbildung auf der Elektrodenoberfläche *in-situ* oder sogar *in-operando* beobachten zu können. Die Ramanspektroskopie stellt hierfür möglicherweise eine geeignete Untersuchungsmethode dar.

5.1. XPS-Untersuchungen

Die Charakterisierung der Deckschicht mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgt an den Oberflächen vier verschiedener Proben. Zunächst wird die Oberfläche einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode untersucht, die in einer Halbzelle (gegen Lithiummetall) zyklisch gealtert wurde. Anschließend wird die Oberfläche einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode untersucht, die in einer Halbzelle zyklisch gealtert wurde. Zum Schluss werden noch die Oberflächen der beiden Elektroden aus einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle untersucht. Die Zellen wurden jeweils mit einer Rate von 0,5 C zyklisiert und im vollständig entladenen Zustand (SoC = 0 %) zerlegt. Vor der spektroskopischen Untersuchung wurden diese Proben wieder, wie in **Kapitel VI.1.2** beschrieben, in einer 1:1 Dimethylcarbonat/Ethylencarbonat-Mischung und anschließend in reinem Dimethylcarbonat gewaschen.

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Halbzelle

Die XPS-Spektren der Oberfläche der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode, die in einer Halbzelle gealtert wurde, sind in **Abbildung 90** zu sehen. Es sind die Kernlevelspektren für den F1s-, den O1s-, den P2p-, den Ni3p-, den Li1s- und den Mn3p-Bereich gezeigt. Die Spektren des Ni3p-, des Li1s- und des Mn3p-Bereichs sind hierbei in einem Diagramm zusammengefasst, da die Bereiche der Bindungsenergien in dem sich diese Spektren befinden sehr nahe zusammen liegen. Die Lagen der einzelnen Spektren wurden auf das Kohlenstoffsignal normalisiert, die Intensitäten jedoch nicht normiert. Ihre Verhältnisse ermöglichen somit keine Aussage über eine Quantifizierung der Bestandteile.

In **Abbildung 90** sind die Spektren einer ‚frischen‘ Elektrode mit den Spektren einer Elektrode verglichen, die bereits 110 Zyklen in einer Halbzelle gealtert wurde. Die Spektren der ‚frischen‘ Elektrode werden durch die grünen Linien dargestellt, die der ‚gealterten‘ Elektrode durch die schwarzen Linien. Die gestrichelten Linien zeigen die Bindungsenergien der jeweiligen Peaklagen der Spektren an. Die Kurven der Peaks wurden mit einer *Voigt-Funktion* angepasst. Die Anpassungen sind als dünne Linien in den Diagrammen dargestellt.

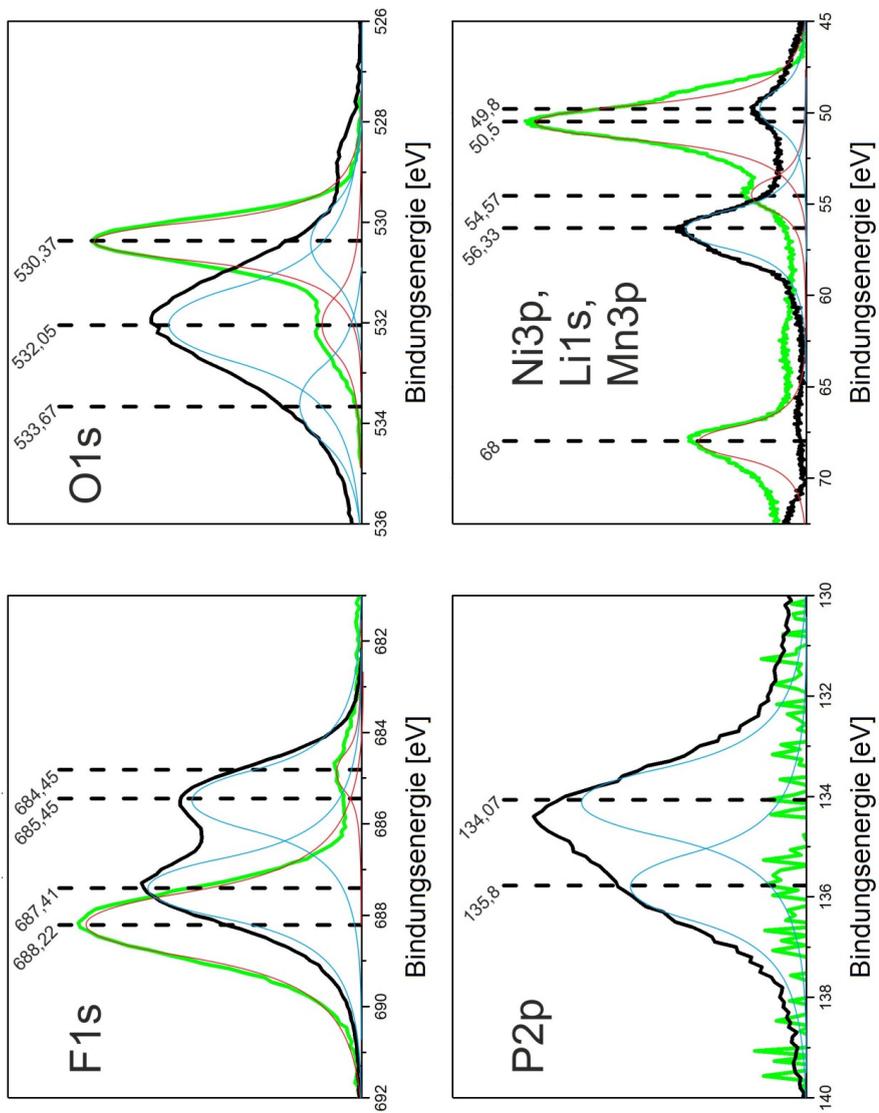


Abbildung 90: Vergleich der Röntgenphotoelektronenspektren einer $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Elektrode (grüne Linie), dargestellt sind der F1s-, der O1s-, der P2p-, der Ni3p-, der Li1s- und der Mn3p-Bereich des Spektrums. Die Ni3p-, Li1s- und Mn3p-Bereiche sind hierbei in einem Diagramm dargestellt. Die dünnen blauen und roten Linien zeigen die Anpassungen mittels Voigt-Funktion.

Die Spektren der ‚frischen‘ und der ‚gealterten‘ Probe unterscheiden sich deutlich voneinander. Im F1s-Bereich ist bei der ‚frischen‘ Probe ein intensiver Peak bei 688,22 eV zu erkennen und ein kleiner Peak bei 684,45 eV. Die ‚gealterte‘ Probe weist hingegen zwei etwa gleich große Peaks bei 687,41 eV und 685,45 eV auf. Im O1s-Bereich ist bei der ‚frischen‘ Probe ein intensiver Peak bei 530,37 eV und ein kleiner Peak bei 532,05 eV zu erkennen. Bei der ‚gealterten‘ Probe ist hier ein sehr breiter Peak bei 532,05 eV zu sehen, der einen kleineren Peak bei 533,67 eV und 530,37 eV überlagert. Im P2p-Bereich weist die ‚frische‘ Probe keine Peaks auf, die ‚gealterte‘ hingegen besitzt zwei sich überlagernde Peaks bei 134,07 eV und 135,8 eV. In dem Bereich der Kernlevelspektren von Ni3p, Li1s und Mn3p besitzt die ‚frische‘ Elektrode einen ausgeprägten Peak bei 68 eV und 50,5 eV und einen kleineren Peak bei 54,57 eV. Die ‚gealterte‘ Elektrode besitzt hier einen ausgeprägten Peak bei 56,33 eV und einen kleineren bei 49,8 eV.

Die Zuordnung der einzelnen Peaks wird im Folgenden mit Hilfe der *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* [124] und von Literaturquellen vorgenommen:

F1s: Der Peak der ‚frischen‘ Elektrode im F1s-Bereich bei einer Bindungsenergie von 688,22 eV kann dem PVdF-Binder zugeordnet werden, das für die Herstellung der Elektroden verwendet wurde. Der kleinere Peak bei 684,45 eV kann durch fluoridierte Spezies auf der Probenoberfläche, wie zum Beispiel LiF, MnF₂ oder NiF₂ hervorgerufen werden [23, 89, 125-127]. Diese entstehen durch die Defluorierung des fluor-haltigen PVdF-Binders. Die Peaks von LiF und MnF₂ müssten ebenfalls in dem Bereich der Kernlevelspektren von Li1s und Mn3p bei einer Bindungsenergie von 49,4 eV bzw. 55,7 eV zu finden sein [124]. Die Schulter des ausgeprägten Peaks bei 49,5 eV könnte auf diese Elemente hindeuten. Bei der ‚gealterten‘ Probe ist der Peak des PVdF bei 688,22 eV durch einen Peak bei 687,41 eV überlagert. Diese Bindungsenergie könnte ebenfalls dem PVdF, aber auch AlF₃ entsprechen [124]. AlF₃ entsteht durch die Reaktion des Aluminiumstromsammlers mit HF, dass bei der Zyklisierung der Zelle gebildet wird. Der zweite Peak bei 685,45 eV kann hingegen den fluoridierten Zersetzungsprodukten LiF, Li_xPF_y und Li_xPF_yO_z des Leitsalzes LiPF₆ und dem Leitsalz selbst zugeordnet werden [89, 125, 126].

O1s: In diesem Bereich der Bindungsenergie zeigt die ‚frische‘ Probe einen ausgeprägten Peak bei 530,37 eV. Dieser kann den O²⁻-Ionen des LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ zugeordnet werden. Der kleinere Peak bei 532,05 eV kann organischen Verbindungen auf der Probenoberfläche aber auch Li₂O oder Li₂CO₃ zugeordnet werden [23, 89, 125-127]. Die ‚gealterte‘ Probe weist hingegen einen breiten Peak bei 532,05 eV auf. Auch dieser kann wieder organischen Verbindungen und Polymeren zugeordnet werden. Hierzu zählen auch die in **Kapitel IV.6** besprochenen, organischen Zersetzungsprodukte des Elektrolyten wie CH₃OCO₂Li oder (CH₂OCO₂Li)₂. Unter dem Peak liegen zwei weitere mit geringerer Intensität. Einer davon entspricht dem Peak der O²⁻-Ionen des LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ bei 530,37 eV, der andere liegt bei einer Bindungsenergie von 533,67 eV und kann Phosphorverbindungen wie P₂O₅ oder Li_xPF_yO_z zugeordnet werden [23, 89, 125-127]. Der Peak des Elektrodenmaterials wird von dem Peak der organischen Zersetzungsprodukte überlagert. Die Verbindung Li_xPF_yO_z wurde auch schon aufgrund des F1s-Spektrums auf der Probenoberfläche vermutet.

P2p: Im P2p-Bereich des Diagramms zeigt die ‚frische‘ Probe keinerlei Peaks, es befinden sich also keine Phosphorverbindungen auf der Oberfläche der Probe. Die ‚gealterte‘ Probe hingegen zeigt in diesem Bereich ein ausgeprägtes Signal. Es besteht aus zwei sich überlagernden Peaks bei 134,07 eV und 135,8 eV. Der Peak bei 134,07 eV kann Phosphorverbindungen wie P₂O₅ oder

$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ zugeordnet werden, bei der höheren Bindungsenergie von 135,8 eV sind eher lithiierte Phosphorverbindungen wie Li_xPF_y oder ebenfalls $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ zu finden [32, 89, 124]. Diese Verbindungen wurden auch schon im F1s- und O1s-Bereich des Spektrums vermutet.

Ni3p, Li1s und Mn3p: Hier ist bei der ‚frischen‘ Probe ein sehr ausgeprägter Peak bei 50,5 eV mit einer kleinen Schulter bei ca. 49,5 eV zu sehen. Der Peak bei 50,5 eV kann dem Mn^{IV} des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zugeordnet werden. Die Schulter bei 49,5 eV hingegen kann, wie schon zuvor erwähnt, LiF oder MnF_2 aber auch Mn^{III} zugeordnet werden [23, 124]. Hinweise für die Elemente LiF oder MnF_2 auf der Oberfläche der ‚frischen‘ Probe sind auch schon in dem Spektrum des F1s-Bereichs zu finden. Die Existenz von Mn^{III} auf der Probenoberfläche ist allerdings ebenfalls möglich. Die Probe besitzt in diesem Bindungsenergiebereich noch einen weiteren ausgeprägten Peak bei 68 eV und einen kleineren Peak bei 54,57 eV. Der Peak bei 68 eV wird den Ni^{II} -Ionen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zugeordnet [23]. Der Peak bei 54,57 eV wird den Li-Ionen zugeordnet, die in dem Elektrodenmaterial gebunden sind [23, 125]. Eine Schulter des Peaks im Bereich von 55 eV bis 55,6 eV weist auf die im O1s-Bereich gefundenen Verbindungen Li_2O und Li_2CO_3 hin. Die ‚gealterte‘ Probe besitzt in diesem Bereich nur zwei Peaks. Einen prägnanten bei 56,33 eV und einen kleineren bei 49,8 eV. Der prägnante Peak bei 56,33 eV kann sowohl fluoridierten Lithiumverbindungen wie LiF_x , Li_xPF_y und $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ als auch Li_2CO_3 zugeordnet werden [23, 89, 125]. Peaks dieser Elemente wurden auch schon im F1s- und O1s-Bereich des Spektrums gefunden. Der kleinere Peak bei 49,8 eV kann wie zuvor auch Mn^{III} , LiF oder MnF_2 zugeordnet werden [23, 124]. Der Mn^{IV} und Ni^{II} Peak des Elektrodenmaterials bei 50,5 eV und 68 eV ist bei der ‚gealterten‘ Probe hingegen nicht mehr zu erkennen.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung an der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenfassung der XPS-Untersuchung der ‚frischen‘ und ‚gealterten‘ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle. Die möglichen Verbindungen sind gegen ihre jeweiligen Peaklagen in eV aufgetragen.

Verbindung:	F1s	O1s	P2p	Ni3p, Li1s, Mn3p
PVdF	688,22 ; 687,41			
Li_xPF_y	685,45		135,8	56,33
$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	685,45	533,67	135,8 ; 134,07	56,33
Li_2CO_3		532,05		55-55,6 ; 56,33
LiF_x	685,45 ; 684,45			56,33 ; 49,8-49,5
MnF_2	684,45			49,8-49,5
AlF_2	687,41			
Li_2O		532,05		55-55,6
P_2O_5		533,67	134,07	
$\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$		532,05		
$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$		532,05		
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$		530,37		68 ; 54,57 ; 50,5

Auf der Probenoberfläche können nach der zyklischen Alterung hauptsächlich anorganische Verbindungen wie beispielsweise LiF , Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, Li_2O , Li_2CO_3 , sowie eine größere Menge organischer Verbindungen wie beispielsweise $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ oder $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ gefunden werden. Wie in **Kapitel IV.6** beschrieben sind diese Elemente Bestandteile der SEI, die sich auf der Oberfläche von graphitischen Anoden bildet. Sie entstehen durch die Zersetzung des Elektrolyten.

Des Weiteren sind die charakteristischen Peaks des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bei der zyklisierten Probe nicht mehr zu erkennen, oder durch andere Peaks verdeckt. Dies bestätigt die Beobachtungen aus **Kapitel VI.4.3**, dass sich eine deckende Schicht auf der Probenoberfläche während der zyklischen Alterung bildet.

Somit lässt sich zusammenfassend sagen:

- Auf der Oberfläche der in einer Halbzelle zyklisierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode bilden sich Zersetzungsprodukte des Elektrolyten. Ihre XPS-Spektren entsprechen den aus der Literatur bekannten Spektren der Verbindungen der anodischen SEI.
- Die Deckschicht auf der Oberfläche der zyklisierten Probe scheint so dicht zu sein, dass die XPS-Signale des Elektrodenmaterials nicht mehr eindeutig detektiert werden können.

Li₄Ti₅O₁₂-Halbzelle

Im Anschluss an die Untersuchung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode wurde die Oberfläche einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode untersucht, die zyklisch in einer Halbzelle gealtert wurde. **Abbildung 91** zeigt die Kernlevelspektren des F1s-, O1s-, P2p-, Ti3s- und Li1s-Bereichs. Die Spektren des Ti3s- und des Li1s-Bereichs sind in einem Diagramm zusammengefasst, da die Bereiche der Bindungsenergien in dem sich diese Spektren befinden sehr nahe zusammen liegen. Wie zuvor wurden nur die Peaklagen auf das Graphitsignal Normalisiert. Der Intensitätsunterschied der beiden Spektren ermöglicht somit auch bei dieser Messung keine quantitative Aussage.

In **Abbildung 91** sind in grün die XPS-Spektren einer ‚frischen‘ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode und in schwarz die Spektren einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode, die 110 Zyklen gealtert wurde, verglichen. Die gestrichelten Linien beschreiben die Bindungsenergien der jeweiligen Peaklagen des Spektrums. Wie schon bei der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle unterscheiden sich auch hier die Spektren der ‚frischen‘ und der ‚gealterten‘ Probe voneinander. Im F1s-Bereich des Spektrums zeigt die ‚frische‘ Probe ein breites Signal, das aus zwei sich überlagernden Peaks bei 688 eV und 687 eV besteht. Außerdem ist in der ‚frischen‘ Probe ein kleinerer Peak bei 684,1 eV zu erkennen. Die ‚gealterte‘ Probe besitzt hier einen intensiven Peak bei 685,14 eV der zwei weitere Peaks bei 687 eV und 688 eV überlagert. Im O1s-Bereich besitzt die ‚frische‘ Probe einen ausgeprägten Peak bei einer Bindungsenergie von 529,6 eV. Dieser überlagert einen weiteren Peak im Bereich von 531,2 eV. Die ‚gealterte‘ Probe hingegen besitzt einen ausgeprägten Peak bei 531,8 eV, der zwei weitere Peaks bei 533,23 eV und 534,62 eV überlagert. Analog zu der ‚frischen‘ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode zeigt auch die ‚frische‘ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode im P2p-Bereich keine Signale. Die ‚gealterte‘ Probe hingegen besitzt zwei sich überlagernde Peaks bei 133,9 eV und 136 eV. Im Ti3s- und Li1s-Bereich besitzt die ‚frische‘ Probe einen ausgeprägten Peak bei 62 eV und zwei kleinere Peaks bei 54,3 eV und 50,3 eV.

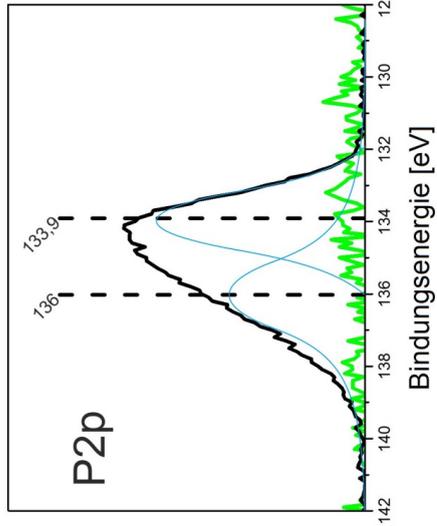
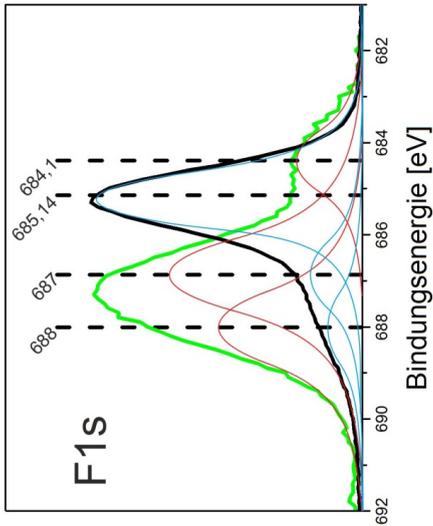
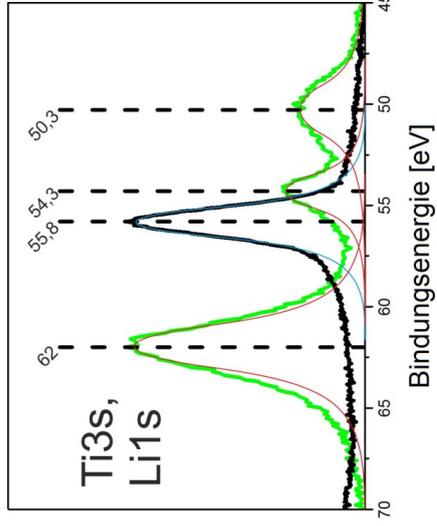
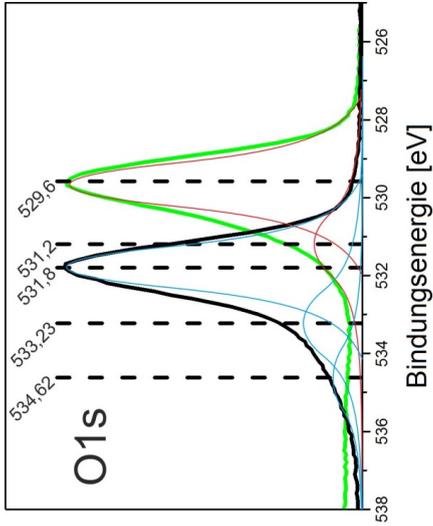


Abbildung 91: Vergleich der Röntgenphotoelektronenspektren einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode, die in einer Halbzelle zyklisch gealtert wurde (schwarze Linie) und einer „frischen“ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (grüne Linie). Dargestellt sind der F1s, der O1s, der P2p, der Ti3s, und der Li1s Bereich des Spektrums. Der Ti3s und Li1s Bereich sind hierbei in einem Diagramm dargestellt. Die dünnen blauen und roten Linien zeigen die Anpassungen mittels Voigt-Funktion.

Die ‚gealterte‘ Probe besitzt hier lediglich einen prägnanten Peak bei 55,8 eV. Diese Beobachtungen wurden durch eine zweite Probe des gleichen Typs verifiziert.

F1s: Die beiden sich überlagernden Peaks der ‚frischen‘ Elektrode im F1s-Bereich können dem Bindermaterial PVdF bei 688 eV und bei 687 eV zugeordnet werden. Das Signal bei der Bindungsenergie von 687 eV könnte außerdem der Verbindung CuF_2 zugeordnet werden [32, 124]. Dieses bildet sich möglicherweise durch die Defluorierung des Bindermaterials und anschließender Reaktion mit dem Kupferstromsammeler der Elektrode. Der kleinere Peak bei 684,1 eV der ‚frischen‘ Elektrode kann fluorierten Oberflächenspezies wie LiF zugeordnet werden [23, 89, 126]. Der ausgeprägte Peak der ‚gealterten‘ Probe bei 685,14 eV entspricht den fluorierten Zersetzungsprodukten LiF, Li_xPF_y und $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ des Leitsalzes LiPF_6 und dem Leitsalz selbst [89, 125, 126]. Die überlagerten Peaks bei 688 eV und 687 eV entsprechen dem PVdF-Binder und möglicherweise CuF_2 . Im Vergleich zu den F1s-Spektren des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zeigt die ‚gealterte‘ Probe deutliche Unterschiede. Der Peak bei 685,17 eV ist stark ausgeprägt, und der zweite Peak bei 687,41 eV fehlt im Spektrum der ‚gealterten‘ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Probe.

O1s: Im O1s-Bereich entspricht der dominante Peak der ‚frischen‘ Elektrode bei 529,6 eV dem Signal des Sauerstoffs in dem Elektrodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Der überlagerte Peak bei 531,2 eV entspricht organischen Verbindungen auf der Oberfläche wie beispielsweise Li_2O oder Li_2CO_3 [23, 32]. Der dominante Peak der ‚gealterten‘ Elektrode bei einer Bindungsenergie von 531,8 eV entspricht ebenfalls organischen Verbindungen und Polymeren. Hierzu zählen auch wieder die in **Kapitel IV.6** besprochenen organischen Zersetzungsprodukte des Elektrolyten wie $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ oder $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$. Der Peak überlagert zwei weitere Peaks im Bereich von 533,23 eV und 534,62 eV. Diese können Phosphorverbindungen wie P_2O_5 oder $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ zugeordnet werden [23, 32, 89, 125-127]. Der Sauerstoffpeak des Elektrodenmaterials ist bei der ‚gealterten‘ Probe nicht detektierbar.

P2p: Die ‚frische‘ Probe besitzt keine XPS-Signale im P2p-Bereich des Spektrums. Die ‚gealterte‘ Probe hingegen zeigt zwei sich überlagernde Peaks bei 133,9 eV und 136 eV. Der Peak bei 133,9 eV kann Phosphorverbindungen wie $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ oder P_2O_5 zugeordnet werden. Der Peak bei einer Bindungsenergie von 136 eV entspricht eher lithiierten Phosphorverbindungen wie Li_xPF_y oder auch $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ [32].

Ti3s und Li1s: Im Bereich der Ti3s und Li1s Kernlevelspektren besitzt die ‚frische‘ Elektrode einen intensiven Peak bei 62 eV. Dieser entspricht dem Signal des Ti in dem Elektrodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Der kleinere Peak bei 54,3 eV entspricht analog dem Signal des Li in dem Elektrodenmaterial [23, 32]. Das Signal bei 50,3 eV kann hingegen keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Bei dieser Bindungsenergie können sowohl Mangan-, als auch Magnesiumverbindungen vermutet werden [124]. Da beide Elementen in der Zelle jedoch nicht vorkommen, kann die Herkunft des Signals ohne weitere Untersuchungen nicht eindeutig beschreiben werden. Der Peak der ‚gealterten‘ Probe bei 55,8 eV kann fluorierten Spezies auf der Probenoberfläche wie LiF_x , Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, aber auch Verbindungen wie Li_2O oder Li_2CO_3 zugeordnet werden [23, 32, 89, 124]. Die charakteristischen Signale des Elektrodenmaterials sind auch in diesem Bereich auf der ‚gealterten‘ Elektrode nicht detektierbar.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung an der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der XPS-Untersuchung der ‘frischen’ und ‘gealterten’ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle. Die möglichen Verbindungen sind gegen ihre jeweiligen Peaklagen in eV aufgetragen.

Verbindung:	F1s	O1s	P2p	Ti3s, Li1s
PVdF	688 ; 687			
Li_xPF_y	685,14		136	55,8
$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	685,14	534,62 ; 533,23	136 ; 133,9	55,8
Li_2CO_3		531,2		55,8
LiF_x	685,14 ; 684,1			55,8 ; 50,3
CuF_2	687			
Li_2O		531,2		55,8
P_2O_5		534,62 ; 533,23	133,9	
$\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$		531,8		
$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$		531,8		
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$		529,6		62 ; 54,3

Auf der Oberfläche der ‚gealterten‘ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode konnten somit analog zu den Untersuchungen der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode anorganische Verbindungen wie beispielsweise LiF , Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, Li_2O , Li_2CO_3 , sowie eine größere Menge organische Verbindungen wie $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ oder $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass sich der Elektrolyt auch in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzellen zersetzt und sich dessen Zersetzungsprodukte auf der Elektrodenoberfläche ablagern.

Die charakteristischen Signale des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind zudem in den Spektren der ‚gealterten‘ Probe nicht detektierbar. Dies könnte auf die Bildung einer deckenden Schicht auf der Probenoberfläche hindeuten. Die Deckschichtbildung auf der Oberfläche von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden konnte in **Kapitel VI.4.3** bereits beobachtet werden. Die Abschirmung der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Signale durch die Bildung einer Deckschicht wurde auch schon von *He et al.* vermutet [122].

Zusammenfassend lässt sich zu diesen Untersuchungen sagen:

- Auch die Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden, die in einer Halbzelle zyklisiert wurden, sind mit Zersetzungsprodukten des Elektrolyten bedeckt. Ihre XPS-Spektren entsprechen den Spektren der Verbindungen der anodischen SEI.
- Die Ablagerungen auf der Oberfläche der zyklisierten Probe sind so dicht, dass die XPS-Signale des Elektrodenmaterials nicht mehr detektiert werden können.

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂-Vollzelle

Im Folgenden wurden nun noch XPS-Untersuchungen an der Oberfläche einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ - und einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode durchgeführt, die zusammen in einer Vollzelle für 180 Zyklen gealtert wurden. Die Kernlevelspektren des F1s-, des O1s-, des P2p-, des Ni3p-, des Ti3s-, des Li1s- und des Mn3p-Bereichs sind in **Abbildung 92** dargestellt.

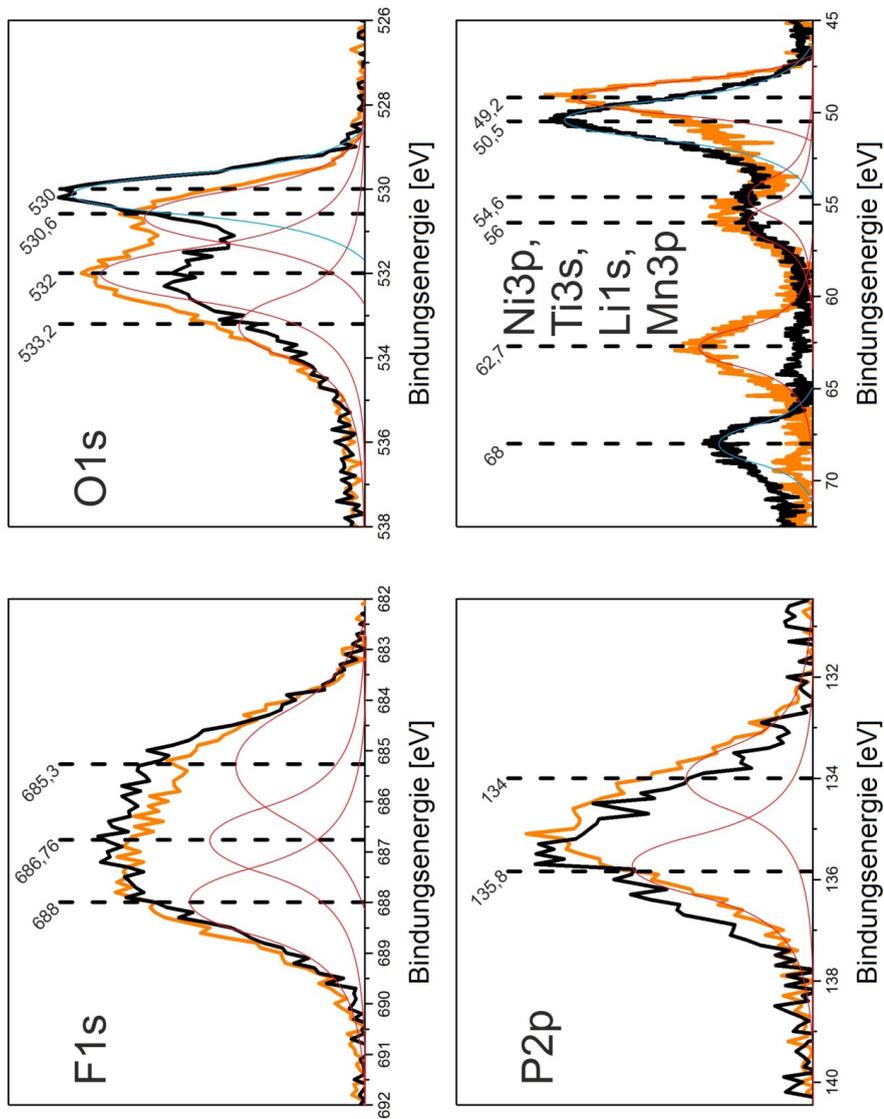


Abbildung 92: Vergleich der Röntgenphotoelektronenspektren einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (orangefarbene Linie) und einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode (schwarze Linie), die in einer Vollzelle zusammen zyklisch gealtert wurden. Dargestellt sind der F1s, der O1s, der P2p, der Ni3p, der Ti3s, der Li1s, und der Mn3p Bereich des Spektrums. Der Ni3p, der Ti3s, der Li1s, und der Mn3p Bereich sind hierbei in einem Diagramm dargestellt. Die dünnen blauen und roten Linien zeigen die Anpassungen mittels Voigt-Funktion.

Die Spektren des Ni3p-, Ti3s-, Li1s- und Mn3p-Bereichs sind in einem Diagramm zusammengefasst, da ihre Bindungsenergien sehr nahe zusammen liegen. Die Peaklagen wurden auf das Graphitsignal normalisiert. Die Intensitäten enthalten wie zuvor keine Aussage über eine Quantifizierung der entsprechenden Verbindungen.

In **Abbildung 92** sind die Spektren der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode als schwarze Linie dargestellt und die Spektren der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode als orangefarbene Linie. Die gestrichelten Linien zeigen die Lagen der einzelnen Peaks. Diese wurden durch die Anpassung von *Voigt-Funktionen* an die Kurven ermittelt. In dem Fall der Vollzelle ähneln sich die XPS-Spektren der beiden Elektroden sehr. Der F1s-Bereich beider Proben ist nahezu identisch. Beide Elektroden besitzen ein sehr breites Signal im Bereich von 690 eV bis 684,5 eV. Hier überlagern sich insgesamt drei Peaks bei 688 eV, 686,76 eV und 685,3 eV. Auch der O1s-Bereich der beiden Proben ist sehr ähnlich. Beide besitzen einen ausgeprägten Peak bei 532 eV, der einen kleineren Peak bei 533,2 eV überlagert. Die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode besitzt einen weiteren dominanten Peak bei 530,6 eV. Bei der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode ist hingegen ein charakteristischer Peak bei einer Bindungsenergie von 530 eV zu finden. Das P2p-Spektrum der beiden Proben ist wieder nahezu identisch mit zwei sich überlagernden Peaks bei 134 eV und 135,8 eV. Im Bereich der Ni3p-, Ti3s-, Li1s- und Mn3p- Kernlevelspektren besitzen beide Proben ein Signal im Bereich von 54,5 eV bis 57 eV. Dieses besteht aus zwei sich überlagernden Peaks bei 54,6 eV und 56 eV. Die $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode besitzt einen weiteren Peak bei 68 eV und einen ausgeprägten Peak bei 50,5 eV. Die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode weist hingegen einen Peak bei 62,7 eV und einen ausgeprägten bei 49,2 eV auf.

F1s: Der Peak bei 688 eV des F1s-Bereichs kann dem verwendeten PVdF-Binder zugeordnet werden [23, 32, 89, 125-127]. Der Peak bei 686,7 eV kann ebenfalls dem PVdF-Binder, aber möglicherweise auch den fluorierten Stromsammlermaterialien AlF_3 und CuF_2 entsprechen [124]. Der dritte Peak bei 685,3 eV entspricht den Zersetzungsprodukten des Leitsalzes LiPF_6 wie LiF_x , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ und Li_xPF_y [32, 89, 125, 126].

O1s: In dem Bereich der O1s-Spektren besitzen beide Proben einen breiten Peak bei 532 eV. Dieser kann Verbindungen wie Li_2CO_3 oder Li_2O aber auch den organischen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ und $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ zugeordnet werden. Dieser Peak überlagert einen kleineren bei 533,2 eV. Hier ist das Messsignal von Phosphorverbindungen wie P_2O_5 aber auch $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ zu finden. Der zweite ausgeprägte Peak des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bei 530 eV entspricht seinem Sauerstoffsignal. Der ausgeprägte Peak des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bei 530,6 eV entspricht hingegen dem Sauerstoffsignal des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [23, 32, 89, 125-127].

P2p: Das XPS-Spektrum der beiden Elektroden im P2p-Bereich ist wieder nahezu identisch, wobei sich zwei Peaks überlagern. Der Peak bei 134 eV entspricht Phosphorverbindungen wie P_2O_5 oder $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$. Der Peak bei 135,8 eV entspricht den lithiierten Verbindungen Li_xPF_y aber auch $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ [32, 89, 124].

Ni3p, Ti3s, Li1s, Mn3p: In diesem Bereich besitzen beide Proben zwei sich überlagernde Peaks bei 56 eV und bei 54,6 eV. Der Peak bei 56 eV entspricht fluorierten Verbindungen wie LiF_x , Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, aber auch Verbindungen wie LiCO_3 oder Li_2O [23, 32, 89, 124]. Der Peak bei 54,6 eV kann hingegen den Lithium-Ionen in $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ aber auch den Lithium-Ionen in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zugeordnet werden [23, 32]. Die $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode besitzt außerdem einen Peak bei einer Bindungsenergie von 68 eV und einen ausgeprägten Peak bei 50,5 eV. Der Peak bei 68 eV kann den

Nickel-Ionen des Elektrodenmaterials zugeordnet werden. Der Peak bei 50,5 eV entspricht den Mangan-Ionen des Elektrodenmaterials [23, 32]. Die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode besitzt hingegen einen Peak bei 62,7 eV und einen ausgeprägten Peak bei 49,2 eV. Der Peak bei 62,7 eV entspricht den Titan-Ionen des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [23]. Der Peak bei 49,2 eV kann verschiedenen Mn-Verbindungen wie MnF_2 oder Mn_xO_y , aber auch LiF zugeordnet werden [23, 124].

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung an der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der XPS-Untersuchung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle. Die möglichen Verbindungen sind gegen ihre jeweiligen Peaklagen in eV aufgetragen.

Verbindung:	F1s	O1s	P2p	Ni3p, Ti3s, Li1s, Mn3p
PVdF	688			
Li_xPF_y	685,3		135,8	56
$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	685,3	533,2	135,8 ; 134	56
Li_2CO_3		532		56
LiF_x	685,3			56 ; 49,2
MnF_2				49,2
AlF_3	686,7			
CuF_2	686,7			
Mn_xO_y		530		49,2
Li_2O		532		56
P_2O_5		533,2	134	
$\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$		532		
$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$		532		
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$		530		68 ; 54,6 ; 50,5
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$		530,6		62,7 ; 54,6

Auf den Oberflächen beider Elektroden können somit nach dem Zyklisieren anorganische Verbindungen wie LiF, Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, Li_2O , Li_2CO_3 , sowie eine größere Menge organischer Verbindungen wie $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ oder $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ gefunden werden. Der Elektrolyt wird folglich in der Zelle zersetzt und seine Zersetzungsprodukte lagern sich sowohl auf der Oberfläche der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode, als auch auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode ab.

Bei den Untersuchungen dieser Elektroden sind allerdings, im Gegensatz zu den Untersuchungen der Elektroden aus Halbzellen, zusätzlich die charakteristischen Signale der jeweiligen Elektrodenmaterialien zu finden. Die Schicht auf den Elektroden scheint somit nicht die gesamte Probenoberfläche zu bedecken. Grund hierfür könnte eine verminderte Deckschichtbildung auf den Elektrodenoberflächen wegen des reduzierten Lithiumgehalts in einer Vollzelle sein.

Zusätzlich finden sich Hinweise, dass sich auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode Manganverbindungen ablagern.

Zusammenfassend lässt sich zu diesen Untersuchungen sagen:

- Sowohl auf der Oberfläche der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode, als auch auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode können Zersetzungsprodukte des Elektrolyten gefunden werden. Ihre XPS-Spektren entsprechen auch hier den Komponenten der anodischen SEI.
- Die Ablagerungen auf der Oberfläche der Elektroden von Vollzellen bedecken diese nicht vollständig. Die Signale der Elektrodenmaterialien sind nach der Zyklisierung noch detektierbar.
- Auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode lagern sich mangan-haltige Verbindungen ab.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden sowohl die Oberflächen von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ - als auch von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Ziel war es die Zusammensetzung der Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche zu bestimmen. Die zyklische Alterung der Elektroden fand hierbei sowohl in Halbzellen, als auch in $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzellen statt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Folgenden zusammengefasst.

- Bei der Untersuchung einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode, die in einer Halbzelle gegen Lithiummetall zyklisiert wurde, konnten auf der Oberfläche der zyklisierten Probe Hinweise auf große Mengen organischer Ablagerungen und Zersetzungsprodukte des Leitsalzes LiPF_6 gefunden werden. Außerdem befindet sich auf der Probenoberfläche eine große Menge lithierter Spezies. Die XPS-Spektren der Probenoberfläche ähneln stark den XPS-Spektren der anodischen SEI, die in der Literatur gefunden werden können.
- Die Signale des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sind bei der Untersuchung der zyklisierten Probe nicht mehr zu erkennen. Die Schicht auf der Oberfläche ist demnach geschlossen und dick genug, um die Signale der Elektrode weitestgehend abzuschirmen.
- Da in der Deckschicht eine größere Menge lithierter Spezies gefunden wurden, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Lithium, welches in der Zelle verloren geht, in der sich bildenden Deckschicht gebunden wird.
- Bei der Untersuchung einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode, die in einer Halbzelle gegen Lithiummetall zyklisiert wurde, konnten auf der Oberfläche der zyklisierten Probe dieselben organischen Ablagerungen und Zersetzungsprodukte des Leitsalzes gefunden werden, wie auf der Oberfläche der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode. Auch hier scheint sich somit der Elektrolyt in der Zelle zu zersetzen. Die Zersetzungsprodukte lagern sich anschließend auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode ab.
- Die Signale des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind auch hier nach der Zyklisierung nicht mehr zu erkennen. Die Schicht auf der Oberfläche ist demnach ebenfalls geschlossen und dick genug, um die Signale der Elektrode abzuschirmen.

- Bei der Untersuchung der Oberflächen einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode und einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode, die zusammen in einer Vollzelle verbaut waren, fällt auf, dass sich die XPS-Spektren beider Elektroden stark ähneln. Auf beiden Oberflächen sind dieselben Zersetzungsprodukte des Elektrolyten zu finden, wie auf den Oberflächen der Elektroden die in Halbzellen zyklisiert wurden. Somit finden in einer Vollzelle dieselben Prozesse statt wie in einer Halbzelle.
- Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Halbzellen sind bei der Untersuchung der Vollzelle die charakteristischen Signale beider Elektroden nach der Zyklisierung noch klar zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass die Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche hier keine geschlossenen Deckschichten gebildet haben.
- Zusätzlich können auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode nach der Zyklisierung in einer Vollzelle die Signale von Manganverbindungen gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass sich die Zersetzungsprodukte der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode ablagern.

Diese Untersuchungen haben somit gezeigt, dass sich sowohl auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden als auch auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden eine Deckschicht aus lithium-haltigen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten bildet. Die Vermutung, das Lithium aus der Zelle wird in Deckschichten auf den Elektrodenoberflächen gebunden, wird somit bestätigt. Zudem wurde ebenfalls bestätigt, dass sich auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden eine Deckschicht bildet. Diese Deckschichtbildung wurde zudem in einer Halbzelle beobachtet. Wie in **Kapitel IV.5** beschrieben, passiviert die Oberfläche des Lithiums in dem verwendeten Elektrolyten relativ gut. Somit kann die Zersetzung des Elektrolyten, die notwendig ist um eine so dichte Deckschicht auf der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode zu bilden, nicht an der Oberfläche der Lithiumfolie geschehen. Eine Erklärung ist, dass sich der Elektrolyt an der Oberfläche des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zersetzt. Die verminderte Deckschichtbildung auf den Elektroden einer Vollzelle kann mit dem geringen Lithiumanteil in einer solchen Zelle verbunden sein. Durch die schnelle Abnahme der Kapazität einer solchen Zelle steigt, wie in **Kapitel VI.3** beschrieben, bei einer Zyklisierung mit konstantem Strom die C-Rate an. Die Zeit, die die Zelle pro Zyklus auf einem Potential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten verbringt, nimmt somit ab. Dies reduziert die Zersetzung des Elektrolyten pro Zyklus. In einer solchen Zelle bilden sich demnach weniger Zersetzungsprodukte als in einer Halbzelle, die dieselbe Anzahl an Zyklen geadert wurde. Dieser Effekt ist auf die Art der Zyklisierung zurückzuführen.

5.2. Untersuchung der Deckschicht mittels Ramanspektroskopie

Um den Bildungsmechanismus der Deckschichten auf den Elektroden möglichst genau beschreiben zu können, ist es, wie eingangs beschrieben, notwendig die Vorgänge auf der Elektrodenoberfläche *in-situ* oder sogar *in-operando* untersuchen zu können. Im Folgenden werden zyklisch geaderte $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden zunächst *ex-situ* mittels Ramanspektroskopie untersucht. Hierdurch soll getestet werden, ob sich diese Methode generell für die Untersuchung der Deckschichtbildung eignet und somit auch für *in-operando* Untersuchungen an Elektroden eingesetzt werden kann. Die

verwendeten Elektroden wurden in dem in **Kapitel V.3.1** beschriebenen *ECC-Ref-Gehäuse* als Halbzellen konditioniert, anschließend wie in **Kapitel VI.1.2** beschrieben gewaschen und für die Messung in das in **Kapitel V.4.3** beschriebene *ECC-Opto-Std-Gehäuse* eingebaut. Hierdurch sind die Elektroden während der Messung vor der Umgebungsluft geschützt und eine Reaktion der Elektrodenbestandteile mit dem in der Luft enthaltenen Wasser und Sauerstoff wird verhindert. Die Untersuchungen werden an Elektroden durchgeführt, die verschieden lange zyklisiert wurden. Für jede Zyklendauer werden Proben mit den Ladezuständen 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC betrachtet.

Referenzmessungen

Als Referenz für die Untersuchungen der Elektroden wurde zunächst eine unbehandelte $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode untersucht und mit einer Probe verglichen, die für 48 h in dem Standard-elektrolyten gelagert, aber noch nicht zyklisiert wurde. Die beiden Proben sind in **Abbildung 93** gegenübergestellt. Aufgrund der Darstellungsweise, bei der die Spektren gegeneinander verschoben werden, ist keine Aussage über die Intensität der Banden möglich.

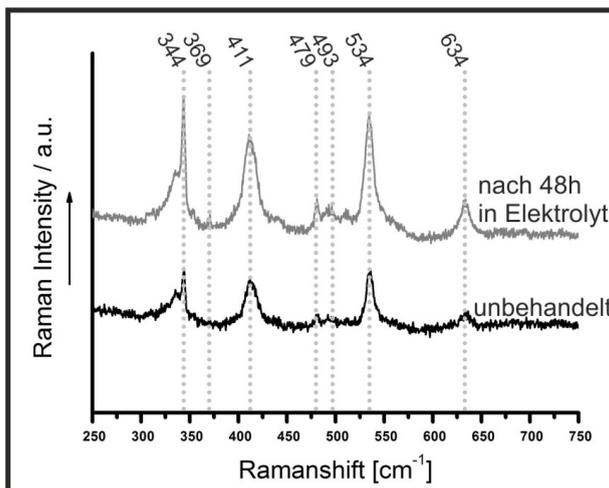


Abbildung 93: Vergleich der Ramanspektren einer unbehandelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode und einer Elektrode, die für 48 h in einer Elektrolytlösung gelagert wurde. Das Spektrum der unbehandelten Probe ist in schwarz, das der Probe, die in der Elektrolytlösung gelagert wurde in grau dargestellt.

Das schwarze Spektrum in der Abbildung zeigt die Messdaten der unbehandelten Probe. Die Daten der Probe, die in der Elektrolytlösung gelagert wurde sind in grau dargestellt. Die wesentlichen Ramanbanden befinden sich bei beiden Proben bei einer Wellenzahl von 344 cm^{-1} , 369 cm^{-1} , 411 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 493 cm^{-1} , 534 cm^{-1} und 634 cm^{-1} . Ein Unterschied zwischen den beiden Spektren ist hingegen nicht zu erkennen.

Die beiden Banden bei 344 cm^{-1} und 369 cm^{-1} können den Gitterschwingungen des Lithiums in der Elektrode zugeordnet werden [128]. Die Bande bei 411 cm^{-1} entspricht der Streckschwingung des Nickeloxids und des Manganoxids, wobei sich das Nickel auf der Oxidationsstufe Ni^{II} und das Mangan auf der Oxidationsstufe Mn^{IV} befindet [129, 130]. Die Banden bei einer Wellenzahl von 479 cm^{-1} , 493 cm^{-1} und 534 cm^{-1} können ebenfalls den Streckschwingungen des Nickeloxids mit der Oxidationsstufe Ni^{II} zugeordnet werden [129, 130]. Die Bande bei 634 cm^{-1} entspricht hingegen wieder den Streckschwingungen des Manganoxids und denen des Nickeloxids. Die Oxidationsstufe des Mangans beträgt hier Mn^{III} und die des Nickel Ni^{II} [50, 58, 129-132].

Die Zuordnung der Banden ist nochmals in **Tabelle 5** veranschaulicht.

Tabelle 5: Zuordnung der Ramanbanden in cm^{-1} einer unbehandelten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode und einer Elektrode, die für 48 h in Elektrolytlösung gelagert wurde.

Schwingung	unbehandelt	nach 48 h in Elektrolyt
Li-Gitterschwingung	344; 369	344; 369
Ni^{II} -O-Streckschwingung	411; 479; 493; 534; 634	411; 479; 493; 534; 634
Mn^{IV} -O-Streckschwingung	411; 634	411; 634

Die aufgenommenen Spektren entsprechen somit den Literaturdaten für das Hochvoltmaterial $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Durch die Lagerung des vollständig lithiierten (entladenen) $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ in der Elektrolytlösung hat sich das Ramanspektrum nicht verändert. Die Oberfläche der Probe wurde durch diesen Versuch somit nicht messbar beeinflusst.

Ladezustandsabhängige Untersuchungen von zyklisch gealterten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden

Im Anschluss an die Referenzmessungen wurden $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden untersucht, die sich auf verschiedenen Ladezuständen befinden. Die Ramanspektren dieser Proben sind in **Abbildung 94** gezeigt.

Die Ladezustände der betrachteten Elektroden betragen 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC. Für jeden dieser Ladezustände wurden Proben mit einer Zyklenzahl von 10 Zyklen, 30 Zyklen, 60 Zyklen und 120 Zyklen hergestellt. In der Abbildung sind die verschiedenen Ladezustände der Proben mit gleicher Zyklenzahl verglichen. **Abbildung 94 a)** zeigt hierbei die Spektren der Proben die 10 Zyklen gealtert wurden. **Abbildung 94 b)** zeigt die Spektren der Proben, die 30 Zyklen gealtert wurden. In **Abbildung 94 c)** sind die Spektren der Proben zu sehen, die 60 Zyklen gealtert wurde und in **Abbildung 94 d)** die Spektren der Proben, die 120 Zyklen gealtert wurden. Die Ramanbanden der Proben ändern sich stark mit einer Änderung des Ladezustandes. Die Spektren aller Proben mit einem Ladezustand von 0 % SoC weisen Banden bei einer Wellenzahl von 344 cm^{-1} , 369 cm^{-1} , 411 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 493 cm^{-1} , 534 cm^{-1} und 634 cm^{-1} auf. Die Spektren der Proben mit einem Ladezustand von 100 % SoC zeigen eine neue Bande bei einer Wellenzahl von 450 cm^{-1} . Die Banden

bei 396 cm^{-1} , 411 cm^{-1} , 479 cm^{-1} und 534 cm^{-1} verschieben sich hin zu anderen Wellenzahlen². Je länger die Elektroden zyklisiert wurden, umso weniger ausgeprägt ist die Bande bei 450 cm^{-1} . Die Banden bei 411 cm^{-1} und 534 cm^{-1} sind bei länger zyklisierten Proben hingegen noch gut zu erkennen. Die anderen Banden der Proben bleiben durch die Änderung des Ladezustandes unverändert. Die Spektren der Proben mit einem Ladezustand von 50 % SoC zeigen Merkmale der Proben mit 0 % SoC und der Proben mit 100 % SoC. Die Intensitäten der Banden bei 411 cm^{-1} und 534 cm^{-1} sind bei diesen Proben schon stark reduziert. Die Bande bei 450 cm^{-1} ist hingegen nur bei der Probe, die 10 Zyklen gealtert wurde, zu erkennen. Zusätzlich verändern sich die Banden bei 344 cm^{-1} und 369 cm^{-1} wenn sich der Ladezustand ändert.

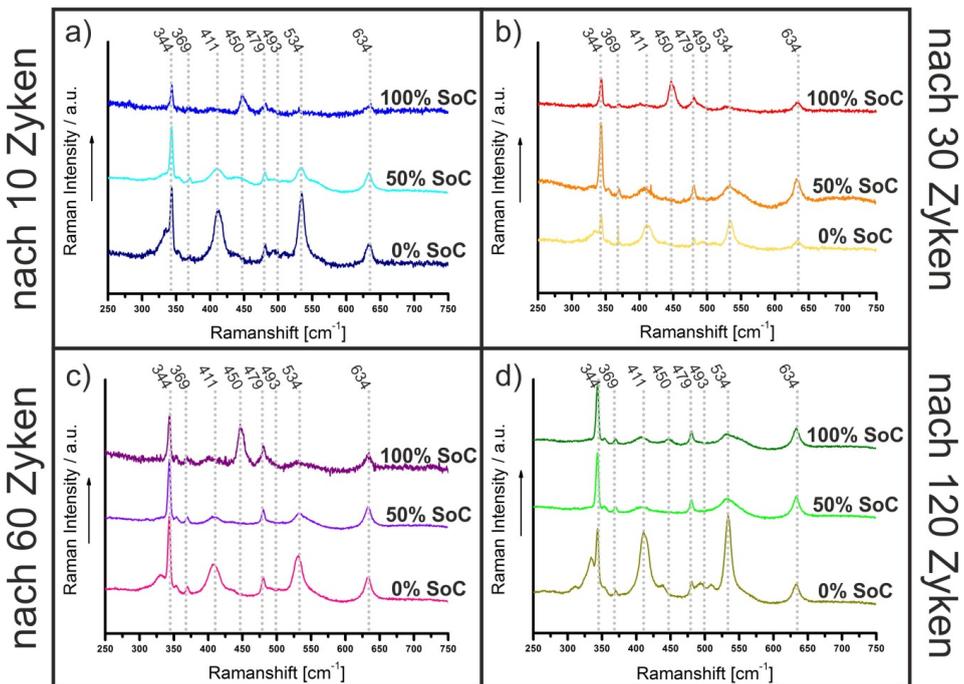


Abbildung 94: Vergleich der Ramanspektren verschieden lange zyklisierter LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Elektroden nach ihrem Ladezustand. Es werden die Ladezustände 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC jeder Probe verglichen. Die Messungen wurden dabei a) nach 10 Zyklen, b) 30 Zyklen, c) 60 Zyklen und d) 120 Zyklen durchgeführt.

Die Ramanspektren der Proben mit einem Ladezustand von 0 % SoC entsprechen den Spektren der unbehandelten Elektrode aus den Referenzuntersuchungen. Die Zuordnung der Banden ist somit identisch. Wird die Elektrode delithiert (geladen), verschieben sich die Banden mit einer Wellenzahl von 396 cm^{-1} zu 353 cm^{-1} , mit 411 cm^{-1} zu 402 cm^{-1} , und mit 479 cm^{-1} zu 466 cm^{-1} [58, 128]. Diese wurden den Streckschwingungen des Nickeloxids zugeordnet, wobei die Bande bei 411 cm^{-1} auch zu der Streckschwingung des Manganoxids gehört. Die Reduzierung dieser Banden kann mit der

² Die Bande bei 396 cm^{-1} wird in den Ramanspektren von anderen Banden überlagert und wurde in den Abbildungen zur besseren Übersichtlichkeit nicht explizit markiert.

Phasenumwandlung des Elektrodenmaterials während der Delithierung zusammen hängen. Das Nickel ändert hierbei seine Oxidationsstufe. Dies führt zu einer Änderung der Gitterstruktur des Elektrodenmaterials, wodurch sich ebenfalls die Gitterschwingungen und die zugehörigen Banden verändern. Die neu entstandene Bande bei 450 cm^{-1} wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Da sie allerdings nur im vollständig delithiierten Zustand des Elektrodenmaterials auftritt, könnte sie den Streckschwingungen des Nickeloxids mit einer Oxidationsstufe von Ni^{IV} entsprechen. Durch das Laden der Zelle wird Lithium aus dem Kristallgitter ausgebaut. Somit ändern sich die Gitterschwingungen des Lithiums. Dieser Effekt ist an den Banden mit der Wellenzahl 344 cm^{-1} und 369 cm^{-1} zu sehen. Die Schulter der Bande bei 344 cm^{-1} verschwindet beim Laden der Zelle und die Bande bei 369 cm^{-1} nimmt ab.

Die Zuordnung der Banden sind in **Tabelle 6** gegenübergestellt.

Tabelle 6: Zuordnung der Ramanbanden in cm^{-1} der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden in Abhängigkeit ihres Ladezustandes.

Schwingung	0 % SoC	50 % SoC	100 % SoC
Li-Gitterschwingung	344; 369	344; 369	344; 369
Ni^{II} -O-Streckschwingung	396; 411; 479; 493; 534; 634	396; 411; 479; 493; 534; 634	479; 534; 634
Mn^{IV} -O-Streckschwingung	411; 634	411; 634	411; 634
Ni^{IV} -O-Streckschwingung		353; 402; 466	353; 402; 450; 466

Untersuchungen zyklisch gealterter Proben

Neben der Betrachtung der Ladezustände der verschiedenen Probe soll ebenfalls untersucht werden, ob sich durch die zyklische Alterung der Proben eine Veränderung in den Ramanspektren ergibt. Hierzu werden die Spektren der Proben mit gleichem Ladezustand aber unterschiedlicher Zyklenzahl verglichen. Die entsprechenden Grafen sind in **Abbildung 95** gezeigt. **Abbildung 95 a)** zeigt die Gegenüberstellung der Proben mit einem Ladezustand von 0 %. Die Proben wurden hierbei 10 Zyklen, 30 Zyklen, 60 Zyklen und 100 Zyklen gealtert. **Abbildung 95 b)** zeigt Proben nach derselben Anzahl von Zyklen mit einem Ladezustand von 50 %. Auf **Abbildung 95 c)** sind schließlich die Proben mit einem Ladezustand von 100 % verglichen.

Die Spektren der Proben bei 0 % SoC weisen Banden bei einer Wellenzahl von 344 cm^{-1} , 369 cm^{-1} , 411 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 493 cm^{-1} , 534 cm^{-1} und 634 cm^{-1} auf. Analog zu den vorherigen Messungen können die Banden bei 344 cm^{-1} und 369 cm^{-1} der Gitterschwingung des Lithiums zugeordnet werden. Die Banden bei 411 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 493 cm^{-1} , 534 cm^{-1} und 634 cm^{-1} können hingegen wieder den Streckschwingungen des Nickeloxids zugeordnet werden. Hierbei entsprechen die Banden bei 411 cm^{-1} und 634 cm^{-1} ebenfalls den Streckschwingungen des Manganoxids. Bei den Spektren der Proben mit 50 % SoC fehlt hingegen die Bande bei 493 cm^{-1} . Außerdem sind die Intensitäten der Banden bei 411 cm^{-1} , 534 cm^{-1} vermindert. Die Spektren der Proben mit 100 % SoC weisen im Vergleich zu den Spektren der Proben mit 0 % SoC eine zusätzliche Bande bei 450 cm^{-1} auf. Die Bande bei 493 cm^{-1} fehlt auch hier. Die Intensitäten der Banden bei 411 cm^{-1} und 534 cm^{-1} sind wieder fast vollständig verschwunden. Die Zuordnung der Banden wurde zuvor in **Tabelle 6** zusammengefasst.

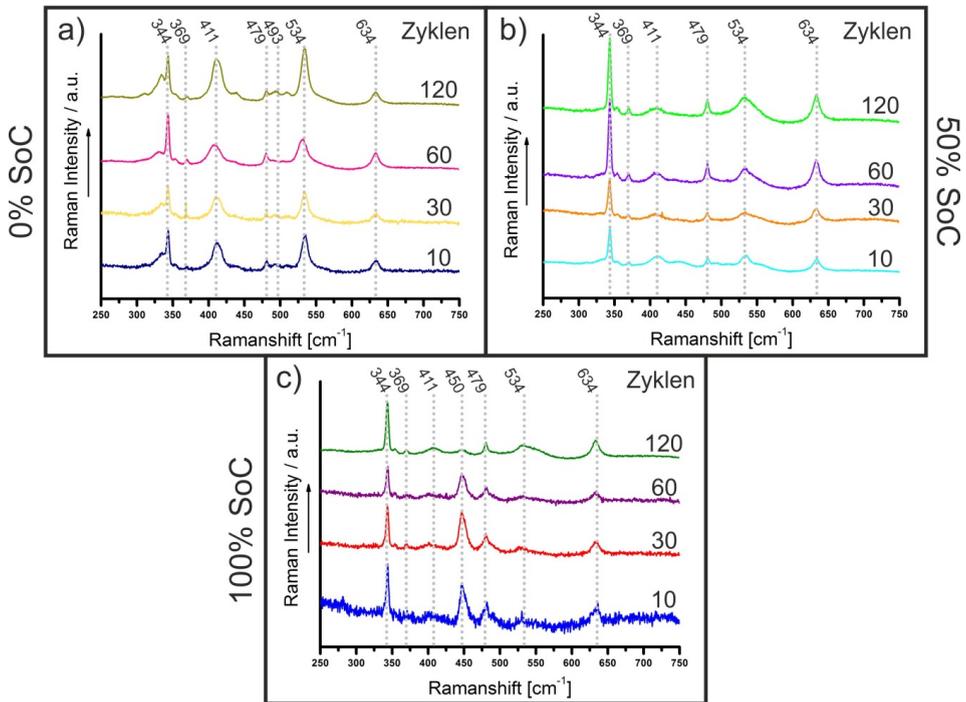


Abbildung 95: Vergleich der Ramanspektren unterschiedlich lange zyklisierter Proben. Es werden Proben mit 10 Zyklen, 30 Zyklen, 60 Zyklen und 120 Zyklen miteinander verglichen. Die Grafik oben links zeigt hierbei die Proben mit einem Ladezustand von 0 %, die Grafik oben rechts zeigt Proben mit einem Ladezustand von 50 %. Unten in der Mitte sind die Spektren der Proben mit einem Ladezustand von 100 % verglichen.

Wie in dem vorherigen Abschnitt beschrieben ist der Grund für diese Beobachtung eine ladezustandsabhängige Verschiebung der Banden aufgrund der veränderten Gitterstruktur des Elektrodenmaterials durch dessen Delithierung. Bei dem Vergleich der Proben mit selbem Ladezustand ist bei keiner der verglichenen Zyklendauern eine maßgebliche Veränderung der Ramanspektren zu erkennen. Einzig die Probe bei 100 % SoC und 120 Zyklen zeigt eine Abweichung. Das Ramanspektrum dieser Probe ähnelt eher dem einer Elektrode mit 50 % SoC. Diese Probe könnte zum Zeitpunkt der Messung nicht vollständig delithiert (entladen) gewesen sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich die Oberfläche der Probe durch Selbstentladung zu diesem Zeitpunkt schon teilweise entladen hat.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt sollte untersucht werden, ob sich die Methode der Ramanspektroskopie für die Untersuchung von Deckschichten auf den Oberflächen von Hochvoltkathoden eignet. Hierzu wurden insgesamt 12 Proben untersucht. Die zyklische Alterung von jeweils drei dieser Proben fand mit der gleichen Anzahl Zyklen statt. Diese drei Proben wurden anschließend auf unterschiedliche

Ladezustände konditioniert. Eine der Proben wurde auf 0 % SoC geladen, eine auf 50 % SoC und eine auf 100 % SoC. Die Ramanspektren dieser Proben wurden zyklusabhängig und Ladezustandsabhängig verglichen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Folgenden zusammengefasst.

- Durch die Veränderung des Ladezustandes der Elektroden ändern sich die Banden der Nickeloxid und Manganoxid Schwingungen des Spektrums. Dies könnte mit den Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ während dessen Zyklierung zusammenhängen. Über Ramanuntersuchungen kann somit eine Aussage über den Ladezustand der Probenoberfläche getroffen werden.
- Durch die Zyklierung der Elektroden ist zunächst keine maßgebliche Veränderung der Ramanbanden zu erkennen. Die Untersuchung der Deckschicht auf den Elektroden ist mit dieser Methode somit nicht ohne weitere Maßnahmen möglich.

Die Ramanspektroskopie kann demnach eingesetzt werden, um die Phasenumwandlungen des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bei Veränderung des Ladezustandes (Lithiierungsgrades) zu untersuchen. Da diese Methode oberflächensensitiv ist, bildet sie hauptsächlich den Ladezustand der obersten Materialschichten ab. Eine Anwendungsmöglichkeit ist beispielsweise die Untersuchung der Selbstentladung des Elektrodenmaterials. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen war es allerdings nicht möglich, Ramansignale aus der sich bildenden Deckschicht zu detektieren. Dies könnte allerdings mit einer Veränderung der Aufnahmeparameter ermöglicht werden. Die hier durchgeführten Messungen wurden mit dem Aufnahmemodus ‚*step and glue*‘ durchgeführt. Bei diesem Modus wird die Fluoreszenz, die bei der Messung der Proben auftritt, zum größten Teil herausgemittelt. Die Strukturauflösung der Messungen wird hierdurch verbessert. *Schroder et al.* [133] beschreiben allerdings, dass die Signale der Deckschichten auf den Elektroden bei Ramanmessungen als Fluoreszenz auftreten. Eine Anpassung des Aufnahmemodus könnte somit die gesuchten Deckschichten in den Ramanspektren abbilden.

VII. Fazit

Das Ziel dieser Arbeit ist es den Zusammenhang zwischen der ungewöhnlich starken Degradation von Hochvoltelektrodenmaterialien in Vollzellen mit der Bildung von Deckschichten auf den Elektrodenoberflächen zu untersuchen. Um den Mechanismus, der zu der erhöhten Degradation der Elektroden führt, zu bestimmen, wurden drei Typen von Vollzellen aus $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden betrachtet, die sich durch ihr *Balancing* unterscheiden. Die Klassifikation der drei Zelltypen war: ‚kathodenlimitiert‘, ‚anodenlimitiert‘ und ‚kathodenlimitiert mit Vorladung‘.

Zur Untersuchung der Deckschichten wurde in dieser Arbeit zudem eine neue Präparationsmethode für Batterieelektroden entwickelt, die es ermöglicht Elektroden mit glatt polierter Oberfläche und realer Zusammensetzung herzustellen. Diese Proben eignen sich gut für die visuelle und spektroskopische Untersuchung der Oberfläche gealterter Elektroden. Sie wurden verwendet um mittels Rasterelektronenmikroskopie das Deckschichtwachstum auf den verwendeten Elektroden zu untersuchen.

Die Charakterisierung der Deckschichten auf den Elektroden erfolgte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Hierzu wurden drei verschiedene Elektrodenkombinationen betrachtet. Die erste Kombination war eine Halbzelle, in der eine $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode gegen eine Lithiumfolie zyklisiert wurde. Die zweite Kombination war eine Halbzelle, in der eine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode gegen eine Lithiumfolie zyklisiert wurde. Zuletzt wurden die Elektroden einer Vollzelle untersucht, die aus einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode und einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode aufgebaut war.

Außerdem erfolgten noch Untersuchungen verschiedener Elektroden mittels Raman-spektroskopie. Es sollte getestet werden, ob sich diese Methode für *in-operando* Messungen in Bezug auf die Untersuchung der Elektrodenoberfläche eignet. Die Messungen wurden an unterschiedlich lange zyklisierten Proben durchgeführt. Für jede Zyklendauer wurden zudem drei Proben mit unterschiedlichen Ladezuständen betrachtet.

Bestimmender Mechanismus für die erhöhte Degradation des Hochvoltspinells

In **Kapitel VI.3** wurden die Kapazitätsverläufe einer kathodenlimitierten Zelle, einer anodenlimitierten Zelle und einer kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung verglichen. Der Kapazitätsverlauf der kathodenlimitierten Zelle zeigte von Beginn der Zyklisierung an einen starken Abfall. Der Kapazitätsverlauf der anodenlimitierten Zelle hingegen zeigte zunächst ein Plateau in dem Kapazitätsverlauf und erst anschließend einen starken Abfall. Der Kapazitätsverlauf der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung zeigte analog zu dem Verlauf der anodenlimitierten Zelle zunächst ein Plateau und anschließend einen starken Abfall. Die einzige Gemeinsamkeit der anodenlimitierten und der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung war ein Lithiumüberschuss in der Zelle. Dies war gleichzeitig auch der einzige Unterschied zwischen der kathodenlimitierten Zelle und der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung. Die früher sichtbare Degradation dieser Zellen scheint also mit dem Lithiumgehalt in der Batterie zusammenzuhängen.

In diesem Kapitel wurden außerdem noch die Veränderungen der differentiellen Kapazitäten dieser Zellen mit zunehmender Zyklisierung untersucht. Bei der kathodenlimitierten Zelle war zu sehen,

dass die Intensität des Peaks, der die Phasenumwandlung zwischen der teillithiierten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und seiner vollständig lithiierten Phase anzeigt, ab dem ersten Zyklus sinkt. Bei der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung blieb die Intensität dieses Peaks hingegen zunächst konstant. Erst nach einer gewissen Anzahl an Zyklen begann sie auch hier zu sinken. Die Zyklenanzahl entspricht dabei genau dem Ende des Plateaus in dem Kapazitätsverlauf der Zelle. War die Intensität des Peaks erschöpft begann bei beiden Zellen auch die Intensität des Peaks zu schrumpfen, der die Phasenumwandlung zwischen der teillithiierten Phase und der vollständig delithiierten Phase anzeigt. Dieses Verhalten zeigt, dass der beobachtete Kapazitätsverlust in dieser Zelle damit zusammenhängt, dass das $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ mit jedem Zyklus weniger stark lithiiert werden konnte. Die Veränderung der differentiellen Kapazität der anodenlimitierten Zelle mit zunehmender Zyklisierung wich von den zuvor beschriebenen ab. Hier sank die Intensität des Peaks, der die Phasenumwandlung zwischen der teillithiierten und der vollständig lithiierten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ anzeigt, ebenfalls ab dem ersten Zyklus. Die Intensität des Peaks, der die Phasenumwandlung zwischen der teillithiierten und der vollständig delithiierten Phase anzeigt, war zu Beginn der Zyklisierung allerdings sehr niedrig und stieg zunächst an. Erst als die Intensität des ersten Peaks vollständig erschöpft war, begann auch die Intensität des zweiten Peaks wieder zu sinken. Dieses Verhalten wurde bereits ausführlich in **Kapitel VI.3** beschrieben. Zusammen mit den Beobachtungen der differentiellen Kapazitäten der kathodenlimitierten Zelle, der kathodenlimitierten Zelle mit Vorladung und der Kapazitätsverläufe der drei Zelltypen kann dieses Verhalten nur mit dem Verlust von frei zyklisierbarem Lithium in der Zelle zusammen hängen.

- **Die Immobilisierung des freien Lithiums in der Zelle wurde somit eindeutig als wichtigster Degradationsmechanismus in Zellen mit Hochvoltkathoden identifiziert.**

Das Lithium muss also in der Zelle gebunden werden. Die Beobachtung der *Coulombschen Effizienzen* der untersuchten Zellen deutet hierbei auf einen Zusammenhang mit den Nebenreaktionen in der Zelle hin.

Deckschichtwachstum auf der Oberfläche der Elektroden

In **Kapitel VI.4** wurden die in dieser Arbeit entwickelten Schichtelektroden zunächst charakterisiert. Ihre Oberflächen besitzen eine sehr geringe Rauigkeit, die es ermöglicht sehr empfindliche Methoden zur Deckschichtcharakterisierung anzuwenden. Zudem zeigten EDX-Untersuchungen, dass in der Probenoberfläche sämtliche Bestandteile einer realen Elektrode vertreten sind.

Anschließend wurden Untersuchungen an zyklisch gealterten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Die Zyklisierung der Schichtelektrode erfolgte hierbei in einer Halbzelle gegen Lithiummetall. Hier wurde auf vollständig entladene Proben (SoC = 0 %) eine geschlossene Deckschicht gefunden. Diese war so dick, dass die Struktur der Probenoberfläche im REM nicht mehr zu erkennen war. Auf der Oberfläche vollständig geladener Proben (SoC = 100 %) zeigte sich hingegen nur eine sehr dünne Deckschicht. Diese konnte von dem Elektronenstrahl durchdrungen werden und die Struktur der Probenoberfläche war sehr gut zu erkennen. Eine Deckschicht wird auf diesen Proben vermutet, da die Probenoberfläche in den REM-Aufnahmen nicht richtig scharf gestellt werden konnte. Diese Untersuchungen zeigen, dass sich die Deckschicht sowohl auf den Partikeln des Aktivmaterials als auch auf der Oberfläche des

Passivmaterials und des Stromsammlers abgelagert. Der Mechanismus der Deckschichtbildung ist somit nicht von dem elektrischen Potential der Oberfläche abhängig. Es wurde vermutet, dass Lithium in dieser Deckschicht gebunden wird. Zudem konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass sich die Deckschicht ladezustandsabhängig wieder von der Kathodenoberfläche ablöst. Eine Auflösung der Deckschicht würde dazu führen, dass das gebundene Lithium wieder für die Zyklisierung der Zelle zur Verfügung stünde. Da der Kapazitätsverlauf und die Betrachtung der differentiellen Kapazitäten allerdings zeigen, dass die Menge an elektrochemisch verfügbarem Lithium in der Zelle mit jedem Zyklus weiter sinkt, ist eine Wiederauflösung der Deckschicht unwahrscheinlich. Es ist eher denkbar, dass sich die Komponenten der Deckschicht lediglich als Partikel von der Elektrodenoberfläche ablösen und in der Zelle verbleiben.

- **Die Bildung der Deckschicht auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden findet flächendeckend und somit unabhängig von Unterschieden im elektrochemischen Potential der Komponenten der Elektrodenoberfläche statt.**
- **Die Deckschicht löst sich beim Aufladen der Zelle wieder teilweise von der Kathodenoberfläche ab.**

Zuletzt wurde noch die Oberfläche einer vollständig entladenen (SoC = 0 %) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektrode im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Elektrode wurde zuvor in einer Halbzelle zyklisch gealtert. Die Untersuchung zeigte hier ebenfalls eine ausgeprägte Deckschicht auf der Oberfläche. Auch hier war die Struktur der Elektrode unter der Deckschicht nicht mehr zu erkennen. Dies ist dahingehend ungewöhnlich, da in der Literatur berichtet wird, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ würde aufgrund seines relativ hohen Spannungsplateaus gegenüber metallischem Lithium den Elektrolyten nicht zersetzen und somit keine Deckschichten bilden [63]. Allerdings wurde die Bildung einer Deckschicht mittlerweile schon durch andere Arbeiten vermutet [122].

- **Auch auf der Oberfläche des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bildet sich eine geschlossene Deckschicht.**

Weitere Untersuchungen an $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Schichtelektroden könnten den Mechanismus der Ablösung der Deckschicht beim Aufladen der Zelle genauer beschreiben. Zudem könnten Untersuchungen an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtelektroden klären, ob auch hier eine ladezustandsabhängige Ablösung der Deckschicht erfolgt.

Charakterisierung der Deckschicht

In **Kapitel VI.5** wurden zunächst die Deckschichten auf verschiedenen Elektroden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Zuerst wurde eine $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode untersucht, die in einer Halbzelle zyklisch gealtert wurde. Die Spektren der gealterten Elektrode zeigen, dass die Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche hauptsächlich aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und aus Lithiumverbindungen besteht. Dies bestätigt die Vermutung, dass das Lithium der Zelle in der Deckschicht gebunden wird. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt zudem eine große Ähnlichkeit mit der SEI, die sich auf Graphitanoden bildet. Bei der gealterten Probe konnten die charakteristischen Signale des Elektrodenmaterials nicht mehr detektiert werden. Zusammen mit den Beobachtungen aus **Kapitel VI.4** lässt sich dies mit einer geschlossenen

Deckschicht erklären, die sich auf der Oberfläche der Elektroden bildet. Da die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Methode ist, schirmt die Deckschicht die Signale des Elektrodenmaterials ab. Anschließend wurde eine in einer Halbzelle zyklisch gealterte $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode untersucht. Auf ihrer Oberfläche wurden analog zu den Untersuchungen an der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten und Lithiumverbindungen gefunden. Die Deckschicht auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden, die in **Kapitel VI.4** beobachtet werden konnte, bildet sich demnach ebenfalls aufgrund der Elektrolytzersetzung in dieser Zelle. Die XPS-Spektren der Deckschichten beider Elektroden ähneln sich stark, wodurch vermutet werden kann, dass auch der Bildungsmechanismus der Deckschichten bei beiden Proben ähnlich ist. Die charakteristischen Signale des Elektrodenmaterials waren auch auf den gealterten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden nicht mehr zu erkennen. Die sich bildende Deckschicht ist demnach ebenfalls geschlossen. Die Untersuchung von Elektroden, die in einer Vollzelle zyklisiert wurden, zeigten hingegen große Unterschiede zu den Elektroden, die in einer Halbzelle zyklisiert wurden. Im Fall der Vollzelle waren die XPS-Signale der Ablagerungen auf den Probenoberflächen sowohl bei der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektrode als auch bei der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode weitestgehend identisch. Auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode sind allerdings noch zusätzlich Manganverbindungen zu finden. Somit lagert sich Material der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode auf der Oberfläche der Anode ab. Zusätzlich waren bei diesen Untersuchungen die charakteristischen Signale der Elektrodenmaterialien zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass die Deckschichten in einer Vollzelle nicht die kompletten Oberflächen der Elektroden bedecken.

- **Auf der Oberfläche des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bilden sich geschlossene Deckschichten, wenn die Elektroden in Halbzellen gegen metallisches Lithium zyklisiert werden.**
- **Auf den Elektroden von Vollzellen bildet sich keine geschlossene Schicht aus. Die Zersetzungsprodukte der Kathode lagern sich auf der Oberfläche der Anode ab.**
- **Die Deckschichten auf beiden Elektrodenmaterialien bestehen aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und aus Lithiumverbindungen. Sie binden somit das freie, in der Zelle verfügbare Lithium.**

Sowohl die genauen Komponenten der anodischen SEI, als auch die Komponenten der hier untersuchten Deckschichten wurden in der Literatur bisher noch nicht im Einzelnen nachgewiesen. Hinzu kommt, dass die Zersetzung des Elektrolyten auf der Anodenseite mittels Reduktion und auf der Kathodenseite mittels Oxidation geschieht. Aus diesem Grund ist ein Unterschied in deren Zersetzungsprodukten zu erwarten. Weitere Untersuchungen zu der expliziten Zusammensetzung der Deckschichten auf Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Zusätzlich zu der Charakterisierung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden verschieden konditionierte $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden mittels Ramanspektroskopie untersucht. Es sollte getestet werden, ob diese Methode für die Charakterisierung des Deckschichtwachstums auf Elektrodenoberflächen geeignet ist. Die betrachteten Elektroden unterschieden sich in ihren Ladezuständen und in der Anzahl an Zyklen, mit der sie gealtert wurden. Die Untersuchungen fanden somit sowohl ladezustandsabhängig, als auch zyklusabhängig statt. Die ladezustandsabhängigen

Messungen zeigten, dass der Ein- und Ausbau des Lithiums in das Kristallgitter durch Ramanuntersuchungen beobachtet werden kann. Zudem konnte mit der Veränderung des Ladezustandes eine Veränderung in den Nickeloxid-Streckschwingungen gemessen werden. Diese ist auf der Änderung des Oxidationszustandes des Nickels mit einer Änderung des Ladezustandes begründet. Mittels Ramanspektroskopie kann somit die Veränderung des Ladezustandes der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden beobachtet werden. Die zyklenabhängigen Messungen zeigten jedoch keine maßgebliche Veränderung der Ramanspektren. Eine Untersuchung der Deckschichtbildung war durch die hier durchgeführten Messungen somit noch nicht möglich. Ein Grund hierfür kann das gewählte Messprotokoll sein. Hierdurch wird die Fluoreszenz weitestgehend aus den Spektren herausgemittelt. Die Strukturauflösung der Messungen wird durch dieses Vorgehen erheblich verbessert. In der Literatur wird allerdings gerade die Fluoreszenzstrahlung als das Signal beschrieben, das die Deckschicht repräsentiert. In weiterführenden Arbeiten sollte somit das Messprotokoll angepasst werden.

- **Durch Ramanspektroskopie können Untersuchungen des Ladezustandes der Elektrodenoberfläche durchgeführt werden.**
- **Die hier durchgeführten Tests konnten die Deckschicht auf den Elektroden noch nicht mittels Ramanmessung abbilden.**

VIII. Zusammenfassung der Arbeit

Durch Fahrzeuge verursachte Treibhausgasemissionen zählen zu den Hauptursachen des weltweiten Klimawandels. Die Umstellung auf elektrisch betriebene Automobile im privaten Sektor stellt eine Möglichkeit dar, diese Emissionen zu reduzieren. Die Verwendung von leistungsstarken Batteriesystemen zur Energiespeicherung ist dabei nicht nur für batterieelektrisch angetriebene Fahrzeuge wichtig. Auch in Brennstoffzellenfahrzeugen ermöglicht erst der Hybridbetrieb mit einer entsprechenden Batterie einen wirtschaftlichen Einsatz. Heutige Akkumulatoren weisen allerdings, im Hinblick auf den Einsatz in der Elektromobilität, noch einen erheblichen Verbesserungsbedarf auf. Lithium-Ionen-Batterien stellen hierbei die einzige Batteriekategorie dar, deren Energie- und Leistungsdichte ausreicht, um Elektrofahrzeuge mit sinnvoller Ladezeit und Reichweite betreiben zu können. Die Materialien, die aktuell in diesen Zellen eingesetzt werden, sind schlecht umweltverträglich, besitzen eine niedrige Betriebssicherheit und hohe Kosten. Außerdem ist die Energie- und Leistungsdichte dieser Materialien noch zu niedrig, um mit Fahrzeugen konkurrieren zu können, die mit herkömmlichen Kraftstoffen angetrieben werden. Der Einsatz von Hochvoltmaterialien würde dies verbessern. Einige dieser Materialien weisen, im Gegensatz zu den aktuell in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen eingesetzten Materialien, eine gute Umweltverträglichkeit auf, sie sind kostengünstiger und sicherer. Zudem steigern sie die Energie- und Leistungsdichte einer Batterie durch die höhere Betriebsspannung. Der Einsatz dieser Materialien wird allerdings noch durch ihre ungewöhnlich starke Degradation in Standardbatteriesystemen verhindert.

Die Degradationsprozesse in Hochvoltbatterien wurden in der Literatur schon eingehend untersucht. Dennoch konnte bisher noch keine befriedigende Erklärung gefunden werden, warum die Degradation dieser Materialien so ungewöhnlich stark ist. Die Bildung einer lithium-haltigen Deckschicht wird zwar häufig als Ursache aufgeführt, es konnte bisher allerdings weder ihr Bildungsmechanismus noch die genaue Ursache für ihre Entstehung hinreichend beschrieben werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Hochvoltmaterial $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ untersucht. Um den Mechanismus, der für die starke Degradation von Hochvoltbatterien verantwortlich ist, besser zu beschreiben, wurden zunächst elektrochemische Messungen an Vollzellen durchgeführt. Die Anoden der Zellen bildete hierbei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Die Untersuchungen erfolgten an drei unterschiedlich balancierten Zellen: einer kathodenlimitierten, einer anodenlimitierten und einem Spezialfall, bei dem die Anode einer kathodenlimitierten Zelle vor dem Einbau teilweise lithiiert war (kathodenlimitiert mit Vorladung). Durch diese drei Kombinationen konnte der Einfluss des freien Lithiums in der Zelle auf deren Degradation untersucht werden. Außerdem konnte der Einfluss anderer Degradationsmechanismen sowie der Einfluss des Zeldesigns auf die Degradation bewertet werden. Die Untersuchung der Kapazitätsverläufe dieser drei Zellen ließ vermuten, dass der Verlust des freien Lithiums in der Batterie die Hauptursache für die beobachtete starke Degradation ist. Um die Vorgänge in der Zelle besser beschreiben zu können, wurde zudem das spezielle Auswerteverfahren der differentiellen Kapazität angewandt. Dieses Verfahren wurde in der Literatur zwar schon oft verwendet, aber nach aktuellem Kenntnisstand in dieser Arbeit erstmals mit der hier gezeigten Auflösung an $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Vollzellen eingesetzt. Durch dieses Verfahren können die Phasen-umwandlungen des Elektrodenmaterials detailliert beobachtet werden. Die Untersuchungen nutzen die Besonderheit der ungeordneten Phase des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ aus, während der Zyklierung

zwei Phasenumwandlungen zu besitzen. Sie laufen nacheinander ab und entsprechen der Umwandlung von einer delithiierten in eine teillithiierte Phase und der Umwandlung einer teillithiierten in eine vollständig lithiierte Phase. Durch den Einsatz der differentiellen Kapazität konnte somit die literaturbekannte Vermutung bewiesen werden, dass der Grund für den Kapazitätsverlust in den betrachteten Zellen ein Verlust von frei zyklisierbarem Lithium ist.

Um weiterhin zu untersuchen, in welcher Art und Weise das Lithium in den beschriebenen Zellen verloren geht, wurden visuelle (Rasterelektronenmikroskopische) Untersuchungen der Elektrodenoberflächen durchgeführt. Es sollte die Vermutung aus der Literatur untersucht werden, dass sich das Lithium in Form von Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche abgelagert. Für die Durchführung dieser Untersuchungen wurde in der vorliegenden Arbeit ein neuartiges Probendesign entwickelt. Dieses weist sämtliche Kriterien einer realen Elektrode auf, besitzt allerdings zusätzlich eine sehr glatte Oberfläche, wie sie sonst nur von Modellelektroden bekannt ist. Untersuchungen an diesen *Schichtelektroden* mittels Rasterelektronenmikroskopie bestätigten die Bildung einer Deckschicht auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden. Sie bedeckt sowohl das Aktivmaterial als auch das Passivmaterial der Elektrode. Die Untersuchung von Proben mit unterschiedlichen Ladezuständen deutet zudem darauf hin, dass sich diese Deckschicht wieder von der Oberfläche der Elektrode ablöst. Ein solches Verhalten wird hier zum ersten Mal beschrieben.

Es wurden auch visuelle Untersuchungen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden durchgeführt, die auf die gleiche Weise präpariert wurden. Auf ihrer Oberfläche konnte ebenfalls eine Deckschicht beobachtet werden. Dies bestätigt einen Verdacht aus der Literatur. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ galt zunächst als ein Material, auf dessen Oberfläche sich keine Deckschichten bilden können. Als Grund hierfür wurde das relativ hohe Spannungsplateau des Elektrodenmaterials gegenüber metallischem Lithium genannt, das innerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt. In neueren Veröffentlichungen wird allerdings immer öfter vermutet, dass sich auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden ebenfalls eine Deckschicht bildet. Dies konnte durch das hier entwickelte Probendesign nun visuell bestätigt werden. Dieses Probendesign bietet somit die Möglichkeit, Prozesse auf der Oberfläche einer Vielzahl von Elektrodenmaterialien in unterschiedlichsten Systemen systematisch zu untersuchen.

Um die Zusammensetzung der hier gefundenen Deckschichten zu analysieren, wurden Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt. Diese Betrachtungen fanden an der zyklisch gealterten Elektrode einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle, an der zyklisch gealterten Elektrode einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle und an den zyklisch gealterten Elektroden einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle statt. Sowohl auf der Oberfläche der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Halbzelle als auch auf der Oberfläche der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle konnten lithium-haltige Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Elektrolyten gefunden werden. Die XPS-Spektren der beiden Elektroden stimmten zudem mit den Literaturdaten der anodischen SEI überein. Zudem konnte in den XPS-Spektren keiner der beiden Elektroden nach ihrer Zyklisierung das charakteristische Signal des Elektrodenmaterials gefunden werden. Die Deckschicht, die sich auf den Halbzellen gebildet hat, ist demnach geschlossen und enthält Lithiumverbindungen. Ihre XPS-Spektren ähneln der anodischen SEI. Auf den Elektroden der Vollzelle wurden dieselben Verbindungen wie auf den Elektroden der Halbzellen gefunden. Bei diesen Untersuchungen waren die charakteristischen Signale der Elektrodenmaterialien allerdings in den Spektren vorhanden. Die Deckschichten dieser Elektroden waren also nicht vollständig geschlossen. Zudem wurden die Zersetzungsprodukte der Kathode auf der Oberfläche der Anode gefunden. Die Untersuchungen zeigen, dass die Deckschicht auf der Oberfläche des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Lithiumverbindungen enthält.

Um zu evaluieren, ob die Methode der Ramanspektroskopie für die Untersuchung von Deckschichten auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden geeignet ist, wurden sowohl ladezustandsabhängige als auch zyklenabhängige Messungen durchgeführt. In Abhängigkeit des Ladezustandes ist eine Veränderung der Ramanbanden zu erkennen, die die Gitterschwingungen des Lithiums beschreiben. Außerdem verschieben sich die Banden, die der Streckschwingung des Nickeloxids zugeordnet werden. Der ladezustandsabhängige Ein- und Ausbau des Lithiums, und die Veränderung des Kristallgitters mit der Veränderung der Oxidationsstufe des Nickels kann demnach durch die Ramanspektroskopie beobachtet werden. Eine Veränderung der Ramanspektren mit zunehmender Zyklenzahl war hingegen nicht zu erkennen. Die Bildung einer Deckschicht auf den Elektroden konnte durch die hier durchgeführten Ramanuntersuchungen somit nicht beobachtet werden.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die ungewöhnlich starke Degradation in Hochvoltbatterien und insbesondere in Vollzellen mit einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode sind auf den Verlust von elektrochemisch verfügbarem Lithium zurückzuführen. Dieses wird in der Zelle gebunden und steht somit nicht mehr für die Zyklierung der Elektroden zur Verfügung. Der Prozess geschieht hierbei sukzessive mit jedem Zyklus.
- Auf der Oberfläche der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden bildet sich während des Batteriebetriebs eine Deckschicht. Diese bildet sich flächendeckend und somit unabhängig von Unterschieden im elektrochemischen Potential der Komponenten der Elektrode. Es gibt zudem Hinweise, dass sich die Deckschicht beim Aufladen der Zelle wieder von der Oberfläche der Elektrode ablöst. Bei der Untersuchung der Oberfläche von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden wurde auch hier eine Deckschicht gefunden. Dies bestätigt entsprechende, in der Literatur getätigte Vermutungen.
- Das Lithium der Zelle wird durch Reaktionen mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten gebunden. Diese lagern sich als Schicht auf der Oberfläche der Elektroden ab. Zusätzlich lagern sich dort organische Zersetzungsprodukte des Elektrolyten ab. Die XPS-Spektren dieser Schichten ähneln den Spektren der anodischen SEI. In Vollzellen lagern sich zudem auf der Oberfläche der Anode die Zersetzungsprodukte der Kathode ab.

Anhang

Ausführliches Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
I. Motivation	1
II. Stand der Technik	5
III. Theoretische Grundlagen	9
A. Lithium-Ionen-Batterien	9
1. Aufbau und Funktionsweise	9
2. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien	12
2.1. Struktur und Funktionsweise	12
2.2. Einordnung des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ unter den gebräuchlichen Kathodenmaterialien	17
3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien	21
3.1. Struktur und Funktionsweise	21
3.2. Vergleich mit weiteren Anodenmaterialien	24
4. Degradationsprozesse in Lithium-Ionen-Batterien	26
5. Deckschichtbildung auf Elektroden	29
6. Zusammensetzung der anodischen SEI	34
7. Balancing von Vollzellen	36
B. Untersuchungsmethoden	38
8. Elektrochemische Charakterisierung	38
8.1. Kapazitätstest	38
8.2. Batteriezustand (SoH)	39
8.3. Ladezustand (SoC)	39
8.4. Zyklovoltammetrie	40
8.5. Differentielle Kapazität	42
8.6. Elektrochemische Impedanzmessungen	44
9. Spektroskopische Methoden	47
9.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)/EDX-Analyse	47
9.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	49
9.3. Ramanspektroskopie	50

IV. Probenpräparation und Experimente	53
1. Herstellung der benötigten Batteriebestandteile	53
1.1. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden	53
1.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden	54
1.3. Elektrolytlösung	54
2. Experimentdesign	56
2.1. Selbstentwickelte Probenform	56
2.2. Elektrodenkombinationen	59
3. Elektrochemische Charakterisierung	65
3.1. Elektrochemische Messzellen	65
3.2. Messaufbau	67
4. Spektroskopische Untersuchungen	71
4.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	71
4.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	72
4.3. Ramanspektroskopie	72
V. Ergebnisse und Diskussion	75
1. Referenzuntersuchungen	75
1.1. Vergleich verschiedener Separatoren	75
1.2. Vergleich von verschieden nachbehandelten (gereinigten) Proben	82
1.3. Bewertung der Referenzelektrode bei Impedanzmessungen	84
2. Charakterisierung von Halbzellen	87
2.1. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Elektroden	87
2.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden	94
2.3. Graphit-Elektroden	98
3. Alterungsuntersuchungen an Vollzellen	103
3.1. Kathodenlimitiert	103
3.2. Anodenlimitiert	109
3.3. Kathodenlimitiert mit Vorladung	114
3.4. Zusammenfassung	117
4. Alterungsuntersuchungen an Schichtelektroden	119
4.1. Charakterisierung der polierten Oberfläche	119
4.2. Zyklische Alterung von Schichtelektroden	122
4.3. Untersuchung der Deckschichtbildung mittels Rasterelektronenmikroskopie	124
4.4. Zusammenfassung	127
5. Charakterisierung der Deckschicht	129

5.1. XPS-Untersuchungen	129
5.2. Untersuchung der Deckschicht mittels Ramanspektroskopie	141
VI. Fazit	149
VII. Zusammenfassung der Arbeit	155
Anhang	xvii
Literaturverzeichnis	xxix

Die Funktionsweise des Ionenpolierers

In einem Ionenpolierer wird durch eine Ionenquelle ein gebündelter Ar^+ -Ionenstrahl erzeugt. Dieser wird durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung zwischen der Ionenquelle und der Probe auf die Probenoberfläche beschleunigt. Typische Beschleunigungsspannungen liegen hierbei zwischen 1 kV und 6 kV. Treffen die beschleunigten Argon-Ionen auf das Probenmaterial geben sie ihre Energie an die Atome der Probe ab. Diese verursachen eine Stoßkaskade in dem Probenmaterial welche die Atome aus der Oberfläche der Probe herausstößt. Ein solcher Prozess wird ‚sputtern‘ genannt.

Eine Schildplatte verdeckt den größten Teil der Probe. Der abzutragende Bereich ragt über das Schild hinaus und wird somit von dem Ionenstrahl getroffen. Das Schild besteht hierbei aus einem Material, dass durch den Ionenstrahl nur sehr langsam abgetragen wird. Diese Anordnung ermöglicht es gezielt nur einen schmalen Bereich von der Probenkante abzuspüttern. Der Aufbau ist schematisch in **Abbildung 96** gezeigt. Während des Poliervorgangs wird ebenfalls Material von der Schildplatte abgetragen. Dies hat zur Folge, dass sich nach einiger Zeit an ihrer Kante eine Einbuchtung bildet. Dieser Bereich schützt dann die Probe nicht mehr vor dem Ionenstrahl. Die polierte Oberfläche der Probe vertieft sich an dieser Stelle im Laufe des Poliervorganges. Um dies zu verhindern sollte ein Poliervorgang nicht länger als 8 h bei 6 kV Beschleunigungsspannung dauern. Damit die Probenkante in dieser Zeit auf ihrer gesamten Länge poliert wird sollte die Probe nicht dicker als 2 mm sein. Zudem sollte der abzutragende Bereich maximal 75 μm über die Schildplatte hinausragen.

Besteht die Probe aus einer Mischung von harten und weichen Materialien, so werden die weichen Bereiche stärker abgesputtert als die harten. Hierdurch bilden sich Riefen in der Probenoberfläche und ihre Rauigkeit steigt. Um diesen Effekt zu reduzieren schwingt die Probe samt Schild während des Prozesses leicht hin und her. In der Abbildung ist dies durch die Pfeile angedeutet. Somit können sich keine Riefen unter harten Probenpartikeln bilden. Der Durchmesser des Polierkraters kann bis zu 1,5 mm in der Kurvenmitte betragen.

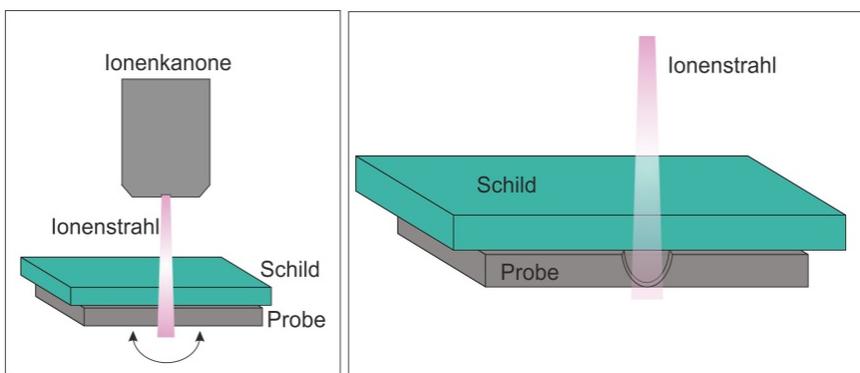


Abbildung 96: Schematische Darstellung der Arbeitsweise des Ionenpolierers.

Anpassung der Impedanzmessungen aus Kapitel VI.1.3

In Kapitel VI.1.3 wurde der Einfluss der Referenzelektrode auf die Impedanzmessung in Halbzellen untersucht. Hierzu werden Impedanzmessungen an einer symmetrischen Lithiummetall-Zelle durchgeführt. Die entsprechenden Impedanzkurven sind in **Abbildung 97** gezeigt.

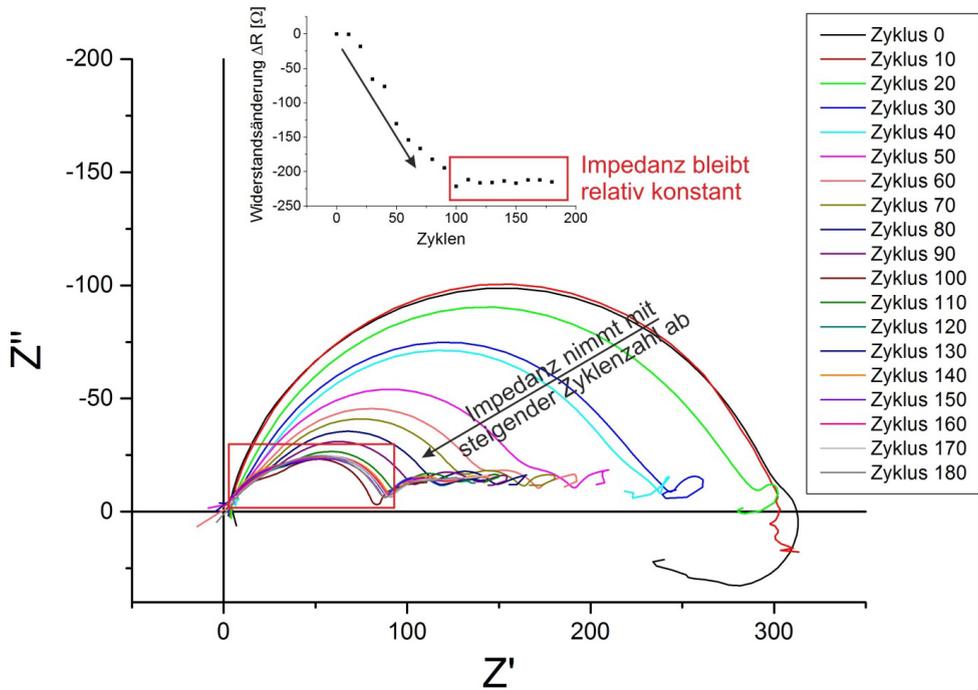


Abbildung 97: Verlauf der Impedanzkurven mit steigender Zyklenzahl aus Kapitel VI.1.3 Bewertung der Referenzelektrode bei Impedanzmessungen.

Mit steigender Zyklenzahl nimmt die Impedanz der Lithiumelektrode ab. Dies ist in der Abbildung durch die Pfeile verdeutlicht. Ab einer bestimmten Zyklenzahl bleibt die Impedanz der Elektrode relativ konstant. Dieser Bereich ist in der Grafik durch den roten Rahmen markiert. Zudem fällt auf, dass in den Impedanzkurven keine Diffusion in Form eines Warburgelements zu sehen ist. Aus diesem Grund wurde in das verwendete Ersatzschaltbild kein Warburgelement integriert. Die Verbiegung der Kurven am Ende zeigt einen induktiven Einfluss auf die Messung an. Dieser wurde für Elektroden aus Lithiummetall schon von *Cho et al.* [134] beschrieben. Er könnte auf die Störung der spezifischen elektrochemischen Reaktionen hindeuten. Diese kann beispielsweise durch Adsorbate hervorgerufen werden.

Das Ersatzschaltbild, das zur Anpassung der Kurven verwendet wurde ist in **Abbildung 98** zu sehen.

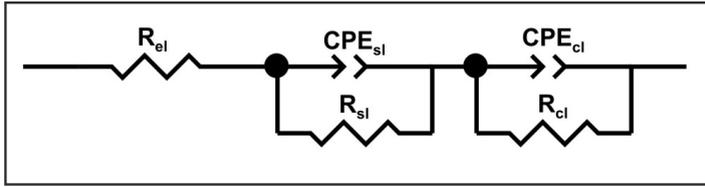


Abbildung 98: Ersatzschaltbild für die Kurvenanpassung der Impedanzmessungen zur Bewertung der Referenzelektrode bei Impedanzmessungen.

Die Parameter, mit denen die Impedanzkurven angepasst wurden sind in **Tabelle 7** aufgetragen. R_{ges} gibt dabei die Summe der Realteile der Widerstände an.

Tabelle 7: Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen aus Kapitel VI.1.3

Zyklenzahl	R_{el}	CPE_{sl_T}	CPE_{sl_P}	R_{sl}	CPE_{cl_T}	CPE_{cl_P}	R_{cl}	R_{ges}
0	1,998	7,06E-06	0,88327	58,36	1,45E-05	0,77695	242,6	302,958
10	2,419	1,28E-05	0,91673	28,06	1,47E-05	0,76822	272	302,479
20	1,33E-06	1,95E-07	1,052	2,967	1,69E-05	0,72996	281,7	284,667
30	3,134	2,76E-06	1,021	2,51	2,27E-05	0,72888	231,4	237,044
40	3,332	1,66E-05	0,79015	8,123	2,19E-05	0,7408	215,3	226,755
50	1,708	1,59E-05	0,8044	8,526	3,02E-05	0,74217	162,2	172,434
60	1,719	1,49E-05	0,78462	12,15	3,31E-05	0,74425	135,1	148,969
70	1,754	1,18E-05	0,78693	15,19	3,42E-05	0,75068	119,5	136,444
80	2,01	9,26E-06	0,80107	17,68	3,65E-05	0,75639	101	120,69
90	2,153	7,08E-06	0,82204	20,11	3,87E-05	0,76112	86,2	108,463
100	1,622	9,04E-06	0,77672	28,44	2,81E-05	0,86079	51,27	81,332
110	1,551	1,04E-05	0,7659	33,44	2,62E-05	0,8589	56,24	91,231
120	1,496	9,34E-06	0,77332	37,04	2,57E-05	0,87893	48,2	86,736
130	1,517	8,68E-06	0,77586	40,53	2,62E-05	0,88437	44,99	87,037
140	1,588	8,41E-06	0,77417	44,27	2,73E-05	0,88468	43,72	89,578
150	0,80172	2,21E-05	0,68993	53,19	3,36E-05	0,90761	32,33	86,321
160	0,56587	4,99E-05	0,61661	58,89	3,66E-05	0,90237	31,2	90,655
170	0,81462	8,03E-05	0,58418	50,8	4,19E-05	0,84539	38,91	90,524
180	0,89378	9,93E-05	0,57303	41,78	4,12E-05	0,81891	45,21	87,883

Anpassung der Impedanzmessungen aus Kapitel VI.2

In **Kapitel VI.2.1** wird die Impedanz einer $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ -Elektrode bei einem Ladezustand von 0 % SoC untersucht. Diese Elektrode wird in einer Halbzelle gegen Lithiummetall zyklisiert. Die gemessenen Impedanzkurven sind in **Abbildung 99** zu sehen. Der Pfeil zeigt die Entwicklung der Kurven mit steigender Zyklenzahl. Es ist zu erkennen, dass die Impedanz der Zelle mit zunehmender Zyklenzahl steigt. Die Parameter, mit denen die Impedanzkurven angepasst wurden sind in **Tabelle 8** aufgeführt. Das entsprechende Ersatzschaltbild, das zur Anpassung der Kurven verwendet wurde ist in **Abbildung 100** gezeigt.

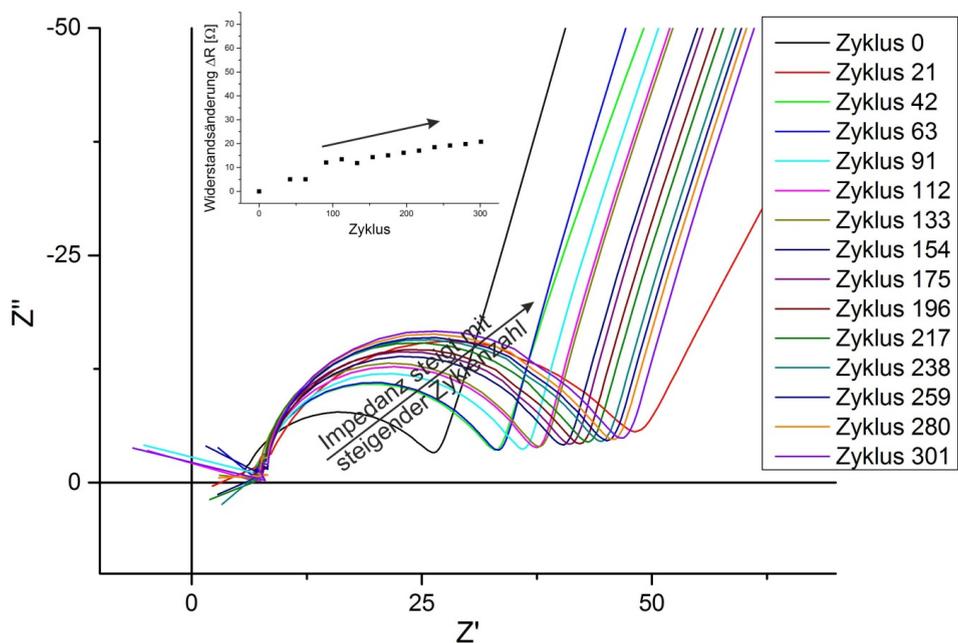


Abbildung 99: Verlauf der Impedanzkurven des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ mit steigender Zykelzahl und nur einer Impedanzmessung bei 0 % SoC aus Kapitel VI.2.1 Charakterisierung von Halbzellen.

Tabelle 8: Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen aus Kapitel VI.2.1 der Zelle mit nur einer Impedanzmessung bei 0 % SoC.

Zykelzahl	R _{el}	CPE _{sl_T}	CPE _{sl_P}	R _{sl}	CPE _{cl_T}	CPE _{cl_P}	R _{cl}	R _{ges}
0	5,304	1,43E-04	0,89722	2,938	3,02E-05	0,80816	17,23	25,472
21	7,721	1,12E-05	0,84484	39,01	3,72E-08	1,577	1,14E-07	46,731
42	7,69	1,60E-05	0,94838	13,95	3,02E-06	1,066	8,861	30,501
63	7,859	1,18E-05	0,96284	15,66	2,11E-06	1,113	7,011	30,53
91	7,204	9,22E-06	0,89748	28,35	4,4216E-04	1,081	1,972	37,526
112	7,149	8,34E-06	0,90786	29,72	4,1812E-04	0,93843	2,022	38,891
133	7,36	3,95E-06	1,004	18,93	2,35E-05	1,077	11,02	37,31
154	7,903	4,04E-06	1,012	15,77	1,78E-05	0,99248	16,12	39,793
175	7,806	3,29E-06	1,055	12,23	1,38E-05	0,95719	20,5	40,536
196	8,181	3,40E-06	1,062	10,68	1,29E-05	0,94922	22,77	41,631
217	7,841	2,74E-06	1,075	12,94	1,37E-05	0,93556	21,74	42,521
238	8,195	2,92E-06	1,077	11,51	1,26E-0	0,95183	24,23	43,935
259	8,26	2,94E-06	1,072	12,44	1,35E-0	0,93969	23,94	44,64
280	8,183	2,68E-06	1,083	12,42	1,31E-05	0,9364	24,64	45,243
301	8,293	2,70E-06	1,077	13,63	1,42E-05	0,94017	24,3	46,223

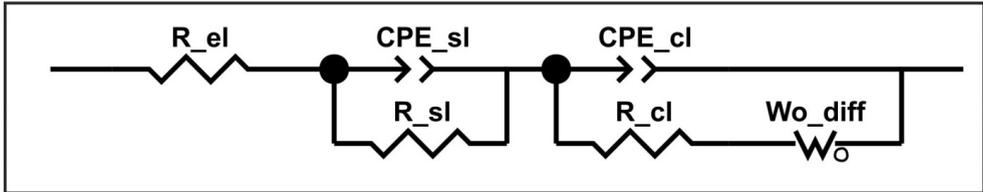


Abbildung 100: Ersatzschaltbild für die Kurvenanpassung der Impedanzmessungen von Halbzellen in Kapitel VI.2.

In **Kapitel VI.2.1** wurde noch zusätzlich eine Zelle untersucht, deren Impedanz bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC gemessen wurde. Die Verläufe der Impedanzkurven sind in **Abbildung 101** zu sehen. Alle drei Kurvenverläufe zeigen einen Anstieg der Impedanz mit zunehmender Zyklenzahl.

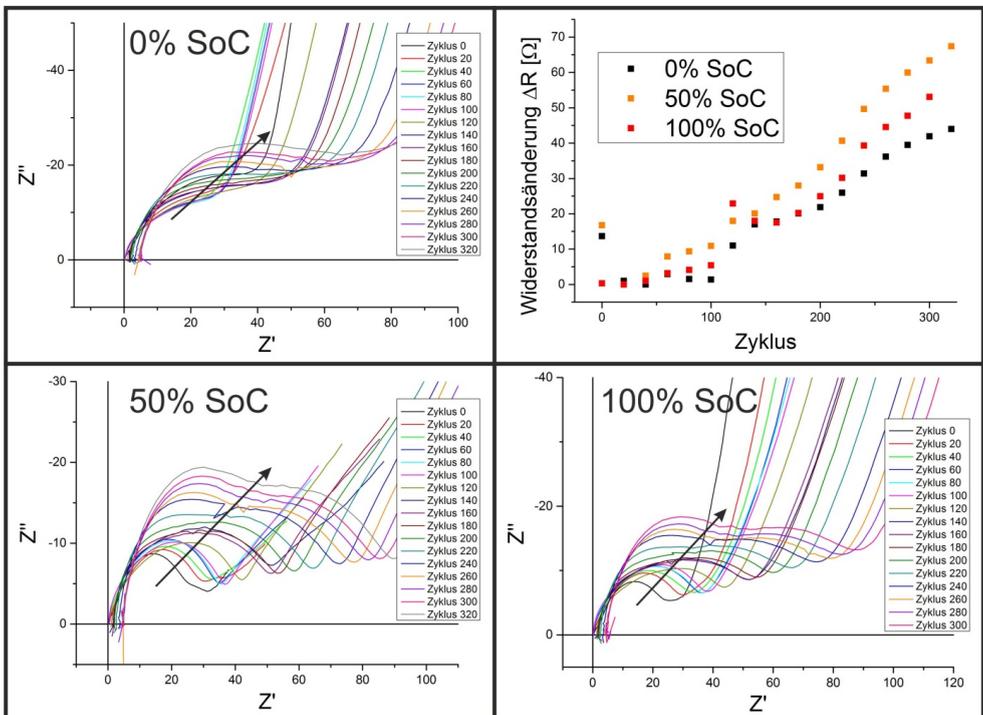


Abbildung 101: Verlauf der Impedanzkurven des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ aus Kapitel VI.2.1 mit steigender Zyklenzahl. Es wurden Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC durchgeführt.

Zur Anpassung der Impedanzkurven wurde wieder das Ersatzschaltbild aus **Abbildung 100** verwendet. Die Parameter für die Anpassung der Kurven sind in **Tabelle 9** für die Messungen bei 0 % SoC, in **Tabelle 10** für die Messungen bei 50 % SoC und in **Tabelle 11** für die Messungen bei 100 % SoC aufgeführt.

Tabelle 9: Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 0 % SoC der Zelle aus Kapitel VI.2.1 mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC.

Zyklenzahl	R _{el}	CPE _{sl_T}	CPE _{sl_P}	R _{sl}	CPE _{cl_T}	CPE _{cl_P}	R _{cl}	R _{ges}
0	0,15832	0,00043715	0,87294	23,5	0,00037942	0,74712	3,58	27,23832
20	0,30778	0,00052962	0,81399	14,01	1,13E-05	1,106	0,2582	14,57598
40	0,26019	0,00060473	0,80706	11,77	1,47E-05	1,082	1,538	13,56819
60	0,36725	0,00046188	0,82098	13,29	1,85E-05	1,05	2,861	16,51825
80	0,32238	0,00044506	0,82041	12,17	1,27E-05	1,088	2,596	15,08838
100	0,39403	0,00050744	0,81989	11,01	1,33E-05	1,072	3,564	14,96803
120	1,154	0,00032455	0,75623	18,82	8,38E-06	1,059	4,574	24,548
140	1,602	0,00021821	0,82185	17,19	1,35E-05	0,97276	11,76	30,552
160	1,731	0,00023469	0,82865	15,91	1,31E-05	0,97444	13,71	31,351
180	1,856	0,00025573	0,83994	15,63	1,27E-05	0,97047	16,16	33,646
200	2,061	0,00028771	0,85021	13,75	1,36E-05	0,95756	19,61	35,421
220	2,463	0,00028847	0,87211	12,24	1,34E-05	0,94822	24,8	39,503
240	3,365	0,00044584	1,004	5,493	1,68E-05	0,90171	36,09	44,948
260	4,353	0,00037606	1,206	2,775	1,73E-05	0,88049	42,58	49,708
280	4,548	0,0003288	1,219	2,286	1,81E-05	0,86972	46,22	53,054
300	4,735	0,00057344	1,045	4,296	1,69E-05	0,8757	46,47	55,501
320	4,513	0,00042581	1,125	3,512	1,55E-05	0,88538	49,52	57,545

Tabelle 10: Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 50 % SoC der Zelle aus Kapitel VI.2.1 mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC.

Zyklen	R _{el}	CPE _{sl-T}	CPE _{sl-P}	R _{sl}	CPE _{cl-T}	CPE _{cl-P}	R _{cl}	R _{ges}
0	0,27531	0,00066817	0,88752	14,3	0,016114	0,39594	22,86	37,43531
20	0,44057	0,0002647	0,80856	3,901	0,00038623	0,82241	16,34	20,68157
40	0,25625	0,00019392	0,84737	4,646	0,00038395	0,81845	18,25	23,15225
60	0,16653	0,00011072	0,90024	5,287	0,00030846	0,83093	23,1	28,55353
80	0,29885	7,37E-05	0,93656	5,366	0,00032061	0,82326	24,38	30,04485
100	0,31071	6,65E-05	0,93724	6,471	0,00039957	0,80676	24,79	31,57171
120	0,97005	6,21E-05	0,87722	6,997	0,00056045	0,70082	30,68	38,64705
140	1,465	3,42E-05	0,90226	11,03	0,0003291	0,7431	28,28	40,775
160	1,502	3,19E-05	0,90532	12,74	0,0004503	0,72287	31,14	45,382
180	1,645	2,90E-05	0,91071	14,19	0,00049382	0,71733	32,81	48,645
200	1,843	2,64E-05	0,91375	16,44	0,00048271	0,72314	35,55	53,833
220	2,287	2,86E-05	0,88737	21,64	0,00058233	0,70454	37,41	61,337
240	3,328	2,32E-05	0,89095	26,14	0,00062568	0,69562	40,86	70,328
260	4,31	2,29E-05	0,87292	30,58	0,00074706	0,68198	41,17	76,06
280	4,541	2,29E-05	0,86648	33,27	0,00073755	0,68265	42,84	80,651
300	4,583	2,19E-05	0,86968	34,94	0,00071214	0,68577	44,54	84,063
320	4,445	1,95E-05	0,88236	36,17	0,0006462	0,69196	47,48	88,095

Tabelle 11: Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 100 % SoC der Zelle aus Kapitel VI.2.1 mit Impedanzmessungen bei 0 % SoC, 50 % SoC und 100 % SoC.

Zyklen	R _{el}	CPE _{sl-T}	CPE _{sl-P}	R _{sl(+)}	CPE _{cl-T}	CPE _{cl-P}	R _{cl}	R _{ges}
0	0,62239	0,00083546	0,8897	12,53	0,0064772	0,50321	12,74	25,89239
20	0,34628	0,00063415	0,77573	22,52	0,00018147	0,86477	2,702	25,56828
40	0,15184	0,00060609	0,75846	24,33	3,69E-05	1,045	2,103	26,58484
60	0,33508	0,00049604	0,77972	24,7	4,39E-05	0,99324	3,681	28,71608
80	0,18976	7,03E-05	0,94919	5,173	0,00033227	0,81695	24,3	29,66276
100	0,15025	5,32E-05	0,97101	5,759	0,0003432	0,81439	25,09	30,99925
120	2,23E-10	8,88E-05	0,92844	4,398	0,0014679	0,51128	44,07	48,468
140	1,469	2,96E-05	0,91938	10,78	0,00037923	0,73299	31,3	43,549
160	1,584	2,65E-05	0,92618	12,01	0,00038911	0,74274	29,47	43,064
180	1,685	2,56E-05	0,92312	13,7	0,00041553	0,74188	30,38	45,765
200	1,93	2,31E-05	0,92611	16,3	0,00039486	0,7546	32,27	50,5
220	2,445	2,06E-05	0,92213	20,98	0,00038132	0,76548	32,3	55,725
240	3,302	2,15E-05	0,8956	27,26	0,00046221	0,74974	34,32	64,882
260	4,238	2,09E-05	0,87988	31,19	0,00052427	0,74125	34,68	70,108
280	4,416	1,99E-05	0,88117	33,01	0,00050984	0,74471	35,88	73,306
300	4,466	1,98E-05	0,88162	34,84	0,00053949	0,72882	39,35	78,656

In **Kapitel VI.2.2** wird zusätzlich die Impedanz einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode bei einem Ladezustand von 0 % SoC untersucht. Diese Elektrode wird in einer Halbzelle gegen Lithiummetall zyklisiert. Die gemessenen Impedanzkurven sind in **Abbildung 102** zu sehen. Der Pfeil zeigt die Entwicklung der Kurven mit steigender Zyklenzahl. Es ist zu erkennen, dass die Impedanz der Zelle mit zunehmender Zyklenzahl sinkt. Ab einem bestimmten Zyklus bleibt sie konstant, dieser Bereich ist durch den roten Rahmen gekennzeichnet. Die Parameter, mit denen die Impedanzkurven angepasst wurden sind in **Tabelle 12** aufgeführt. Das entsprechende Ersatzschaltbild, das zur Anpassung der Kurven verwendet wurde ist das in **Abbildung 100** gezeigte.

Tabelle 12: Anpassungsparameter für die Impedanzmessungen bei 0 % SoC der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode aus Kapitel VI.2.2.

Zyklen	R _{el}	CPE _{sl-T}	CPE _{sl-P}	R _{sl}	CPE _{cl-T}	CPE _{cl-P}	R _{cl}	R _{ges}
0	8,358	1,43E-05	1,021	5,693	5,85E-05	0,88645	16,77	30,821
20	7,949	8,38E-06	1,148	2,104	7,91E-05	0,85374	16,75	26,803
40	7,706	3,40E-05	1,113	1,043	0,00017954	0,81592	11,83	20,579
60	7,619	8,82E-05	0,94949	3,222	0,00033933	0,83054	7,913	18,754
80	7,531	9,31E-05	0,93608	4,309	0,00055481	0,85192	5,838	17,678
100	7,536	9,82E-05	0,93391	4,58	0,0007054	0,86153	5,212	17,328
120	7,578	0,00010479	0,93161	4,702	0,00083379	0,86827	4,918	17,198
140	7,56	0,00010663	0,9348	4,65	0,00091915	0,8755	4,698	16,908
160	7,568	0,0001085	0,93443	4,698	0,00099018	0,87798	4,626	16,892
180	7,585	0,00011007	0,93752	4,575	0,0010223	0,88055	4,55	16,71
200	7,564	0,0001104	0,93964	4,435	0,0010531	0,88075	4,465	16,464
220	7,619	0,00011172	0,93867	4,476	0,0010769	0,88097	4,483	16,578

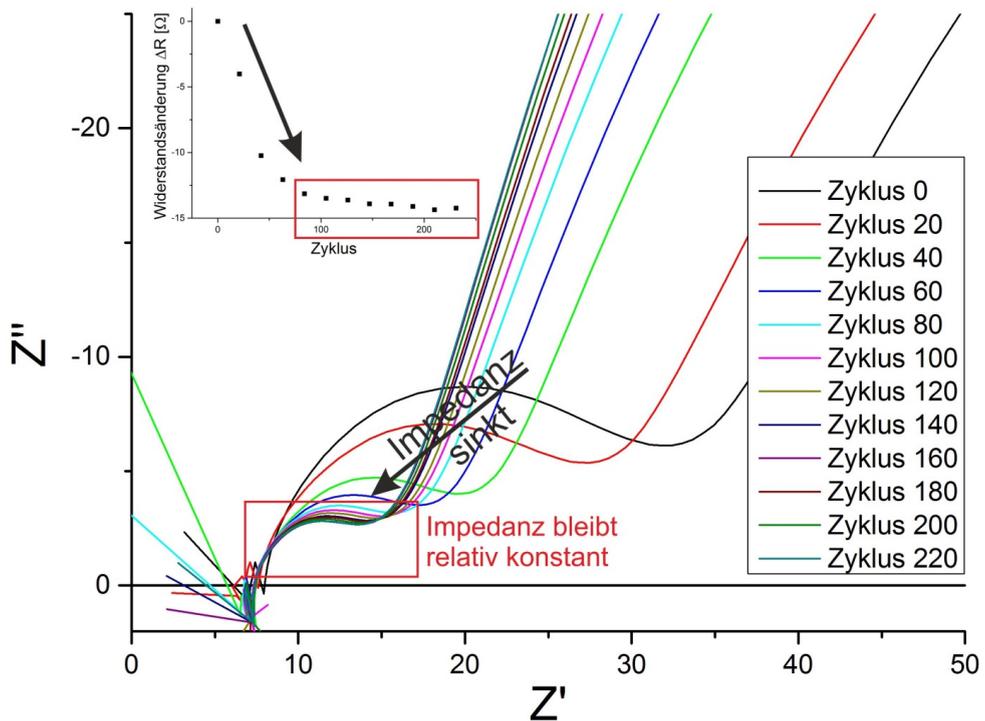


Abbildung 102: Verlauf der Impedanzkurven des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit steigender Zyklenzahl bei 0% SoC aus Kapitel VI.2.2 Charakterisierung von Halbzellen.

Erläuterung zu dem Phänomen der Verbiegung der Grundlinie aus VI.3.1

Im Zuge der elektrochemischen Charakterisierung von Vollzellen war in den aufgenommenen Zyklovoltammogrammen eine Verbiegung der Grundlinie hin zu positiven Strömen zu sehen. Diese ist beispielhaft an dem Zyklovoltammogramm einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle in **Abbildung 103** gezeigt. Die Verbiegung ist durch die gestrichelten Linien angedeutet. Mit zunehmendem Potential findet in der Zelle eine elektrolytische Zersetzung des Elektrolyten statt. Diese verbraucht Strom und ist deshalb im Bereich der positiven Stromrichtung des Diagramms zu sehen. Doi et. al untersuchte hierzu Lösungen aus dem Leitsalz LiPF_6 und dem Lösungsmittel Polycarbonat (PC) [135]. Ein lineares Voltammogramm des Systems LiPF_6/PC ist in **Abbildung 104** zu sehen. Durch die Überlagerung der elektrolytischen Zersetzung des Elektrolyten mit den Peaks der Phasenumwandlungen der Elektrodenmaterialien entsteht mit zunehmendem Potential eine Verbiegung der Grundlinie des Diagramms in positive Stromrichtung.

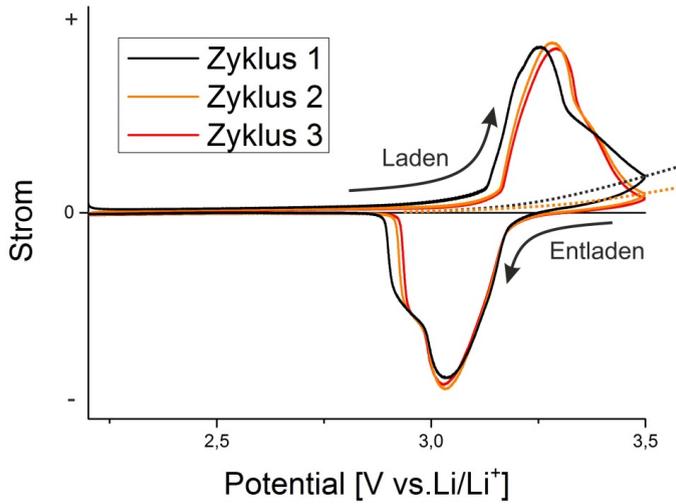


Abbildung 103: Zyklovoltammogramm einer $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Vollzelle. Die gestrichelten Linien geben die charakteristische Verbiegung der Grundlinien an.

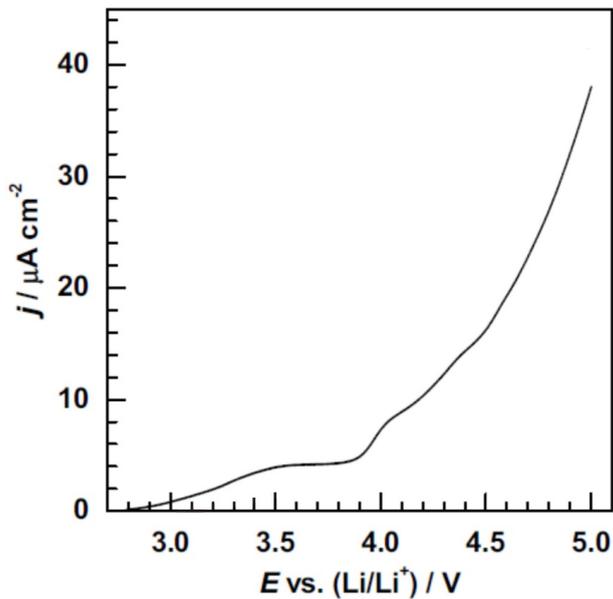


Abbildung 104: Lineares Voltammogramm des Systems LiPF_6/PC ; entlehnt aus [135].

Literaturverzeichnis

- [1] J.S. Pal, E.A.B. Eltahir: *Future temperature in southwest Asia projected to exceed a threshold for human adaptability*, Nature Clim. Change, advance online publication, **2015**.
- [2] U. Nations: *Framework Convention on Climate Change*, Conference of the Parties 21, **2015**.
- [3] B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer: *Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. In: Klimaänderung 2007: Verminderung des Klimawandels. Beitrag der Arbeitsgruppe III zum Vierten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderung (IPCC)*, IPCC 2007, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, **2007**.
- [4] A. Merkel: *Elektromobilität - Stark in den Markt*, Rede von Bundeskanzlerin Merkel zur Nationalen Konferenz, **2015**.
- [5] *Fortschrittsbericht der Nationalen Plattform Elektromobilität*, (Dritter Bericht), **2012**.
- [6] J.M. Tarascon, M. Armand: *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature, 414, **2001**, 359-367.
- [7] B. Scrosati, J. Garche: *Lithium batteries: Status, prospects and future*, Journal of Power Sources, 195, **2010**, 2419-2430.
- [8] C. Daniel: *Materials and processing for lithium-ion batteries*, Jom, 60, **2008**, 43-48.
- [9] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu: *A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications*, Journal of Power Sources, 241, **2013**, 680-689.
- [10] M.A. Hannan, F.A. Azidin, A. Mohamed: *Hybrid electric vehicles and their challenges: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29, **2014**, 135-150.
- [11] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World*, **2011**, 27.
- [12] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet: *High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application*, Journal of Power Sources, 189, **2009**, 344-352.
- [13] S. Patoux, L. Sannier, H. Lignier, Y. Reynier, C. Bourbon, S. Jouanneau, F. Le Cras, S. Martinet: *High voltage nickel manganese spinel oxides for Li-ion batteries*, Electrochimica Acta, 53, **2008**, 4137-4145.
- [14] H.M. Wu, I. Belharouak, H. Deng, A. Abouimrane, Y.-K. Sun, K. Amine: *Development of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ System with Long Cycle Life*, Journal of the Electrochemical Society, 156, **2009**, A1047-A1050.
- [15] H.F. Xiang, X. Zhang, Q.Y. Jin, C.P. Zhang, C.H. Chen, X.W. Ge: *Effect of capacity matchup in the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ cells*, Journal of Power Sources, 183, **2008**, 355-360.
- [16] A. Eddahech, O. Briat, H. Henry, J.Y. Delétage, E. Woïrgard, J.M. Vinassa: *Ageing monitoring of lithium-ion cell during power cycling tests*, Microelectronics Reliability, 51, **2011**, 1968-1971.
- [17] M. Kassem, C. Delacourt: *Postmortem Analysis of Calendar-Aged Graphite/LiFePO₄ Cells*, Journal of Power Sources, 235, **2013**, 159-171.
- [18] M. Safari, C. Delacourt: *Ageing of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell*, Journal of the Electrochemical Society, 158, **2011**, A1123-A1135.

- [19] J.-H. Kim, N.P.W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris, B.R. Powell: *Understanding the capacity fading mechanism in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite Li-ion batteries*, *Electrochimica Acta*, 90, **2013**, 556-562.
- [20] D. Ostrovskii, F. Ronci, B. Scrosati, P. Jacobsson: *Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes: spontaneous reactions at the electrode–electrolyte interface investigated by FTIR*, *Journal of Power Sources*, 103, **2001**, 10-17.
- [21] D. Aurbach, B. Markovsky, Y. Talyossef, G. Salitra, H.J. Kim, S. Choi: *Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and carbon electrodes for lithium-ion 5-V cells*, *Journal of Power Sources*, 162, **2006**, 780-789.
- [22] J. Demeaux, D. Lemordant, M. Caillon-Caravanier, H. Galiano, B. Claude-Montigny: *New insights into a high potential spinel and alkylcarbonate-based electrolytes*, *Electrochimica Acta*, 89, **2013**, 163-172.
- [23] R. Dedryvere, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau: *Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-ion Battery*, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, **2010**, 10999-11008.
- [24] S.R. Li, C.H. Chen, X. Xia, J.R. Dahn: *The Impact of Electrolyte Oxidation Products in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, **2013**, A1524-A1528.
- [25] Y. Kim, N.J. Dudney, M.F. Chi, S.K. Martha, J. Nanda, G.M. Veith, C.D. Liang: *A Perspective on Coatings to Stabilize High-Voltage Cathodes: LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ with Sub-Nanometer Lipon Cycled with LiPF₆ Electrolyte*, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, **2013**, A3113-A3125.
- [26] J.Y. Shi, C.W. Yi, K. Kim: *Improved electrochemical performance of AlPO₄-coated LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ electrode for lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 195, **2010**, 6860-6866.
- [27] F. Cheng, Y. Xin, Y. Huang, J. Chen, H. Zhou, X. Zhang: *Enhanced electrochemical performances of 5 V Spinel LiMn_{1.5}Ni_{0.42}O₄ Cathode materials by coating with LiAlO₂*, *Journal of Power Sources*, 239, **2013**, 181-188.
- [28] G. Zhao, Y. Lin, T. Zhou, Y. Lin, Y. Huang, Z. Huang: *Enhanced rate and high-temperature performance of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for lithium ion battery*, *Journal of Power Sources*, 215, **2012**, 63-68.
- [29] S. Brutti, V. Gentili, P. Reale, L. Carbone, S. Panero: *Mitigation of the irreversible capacity and electrolyte decomposition in a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/nano-TiO₂ Li-ion battery*, *Journal of Power Sources*, 196, **2011**, 9792-9799.
- [30] S.-Y. Ha, J.-G. Han, Y.-M. Song, M.-J. Chun, S.-I. Han, W.-C. Shin, N.-S. Choi: *Using a lithium bis(oxalato) borate additive to improve electrochemical performance of high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes at 60°C*, *Electrochimica Acta*, 104, **2013**, 170-177.
- [31] Y. Zhu, M.D. Casselman, Y. Li, A. Wei, D.P. Abraham: *Perfluoroalkyl-substituted ethylene carbonates: Novel electrolyte additives for high-voltage lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 246, **2014**, 184-191.
- [32] H. Bouayad, Z. Wang, N. Dupre, R. Dedryvere, D. Foix, S. Franger, J.F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux, D. Gonbeau, D. Guyomard: *Improvement of Electrode/Electrolyte Interfaces in High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries by Using Glutaric Anhydride as Electrolyte Additive*, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, **2014**, 4634-4648.
- [33] V. Tarnopolskiy, J. Kalhoff, M. Nádherná, D. Bresser, L. Picard, F. Fabre, M. Rey, S. Passerini: *Beneficial influence of succinic anhydride as electrolyte additive on the self-discharge of 5 V LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ cathodes*, *Journal of Power Sources*, 236, **2013**, 39-46.

- [34] L. Hu, Z. Zhang, K. Amine: *Electrochemical investigation of carbonate-based electrolytes for high voltage lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, 236, **2013**, 175-180.
- [35] J. Mun, T. Yim, K. Park, J.H. Ryu, Y.G. Kim, S.M. Oh: *Surface Film Formation on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Electrode in an Ionic Liquid Solvent at Elevated Temperature*, Journal of the Electrochemical Society, 158, **2011**, A453-A457.
- [36] S.R. Li, C.H. Chen, J.R. Dahn: *Studies of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as a Positive Electrode for Li-Ion Batteries: M₃+ Doping (M = Al, Fe, Co and Cr), Electrolyte Salts and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 160, **2013**, A2166-A2175.
- [37] Z.Y. Zeng, W.I. Liang, H.G. Liao, H.L.L. Xin, Y.H. Chu, H.M. Zheng: *Visualization of Electrode-Electrolyte Interfaces in LiPF₆/EC/DEC Electrolyte for Lithium Ion Batteries via in Situ TEM*, Nano Letters, 14, **2014**, 1745-1750.
- [38] C.A. Bridges, X.G. Sun, J.K. Zhao, M.P. Paranthaman, S. Dai: *In Situ Observation of Solid Electrolyte Interphase Formation in Ordered Mesoporous Hard Carbon by Small-Angle Neutron Scattering*, Journal of Physical Chemistry C, 116, **2012**, 7701-7711.
- [39] J.E. Owejan, J.P. Owejan, S.C. DeCaluwe, J.A. Dura: *Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured In situ by Neutron Reflectometry*, Chemistry of Materials, 24, **2012**, 2133-2140.
- [40] M. Gellert, K.I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling: *LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties*, Electrochimica Acta, 133, **2014**, 146-152.
- [41] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche: *Aging mechanisms of lithium cathode materials*, Journal of Power Sources, 127, **2004**, 58-64.
- [42] D. Aurbach: *Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries*, Journal of Power Sources, 89, **2000**, 206-218.
- [43] M.R. Palacin: *Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective*, Chemical Society Reviews, 38, **2009**, 2565-2575.
- [44] S.T. Myung, H. Yashiro: *Electrochemical stability of aluminum current collector in alkyl carbonate electrolytes containing lithium bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 271, **2014**, 167-173.
- [45] S.T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.K. Sun, H. Yashiro: *Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS*, Electrochimica Acta, 55, **2009**, 288-297.
- [46] C. Lin, X. Fan, Y. Xin, F. Cheng, M.O. Lai, H. Zhou, L. Lu: *Li₄Ti₅O₁₂-based anode materials with low working potentials, high rate capabilities and high cyclability for high-power lithium-ion batteries: a synergistic effect of doping, incorporating a conductive phase and reducing the particle size*, Journal of Materials Chemistry A, 2, **2014**, 9982-9993.
- [47] K. Ozawa: *Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO₂ and Carbon Electrodes - the LiCoO₂ C System*, Solid State Ionics, 69, **1994**, 212-221.
- [48] M.S. Whittingham, Y.N. Song, S. Lutta, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova: *Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries*, Journal of Materials Chemistry, 15, **2005**, 3362-3379.
- [49] C.M. Julien, A. Mauger: *Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends*, Ionics, 19, **2013**, 951-988.

- [50] Y. Talyosef, B. Markovsky, G. Salitra, D. Aurbach, H.J. Kim, S. Choi: *The study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-V cathodes for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 146, **2005**, 664-669.
- [51] X. Zhang, F. Cheng, K. Zhang, Y. Liang, S. Yang, J. Liang, J. Chen: *Facile polymer-assisted synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with a hierarchical micro-nano structure and high rate capability*, RSC Advances, 2, **2012**, 5669-5675.
- [52] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2008**, 450-461.
- [53] E. Riedel, H.-J. Meyer, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage ed., De Gruyter, Berlin, **2012**, 444-462.
- [54] C. Daniel, *Handbook of battery materials*, 2nd, comp. rev. and enl. ed. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [55] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough: *Lithium insertion into manganese spinels*, Materials Research Bulletin, 18, **1983**, 461-472.
- [56] H.A. Jahn, E. Teller: *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 161, **1937**, 220-235.
- [57] J. Rana, S. Glatthaar, H. Gesswein, N. Sharma, J.R. Binder, R. Chernikov, G. Schumacher, J. Banhart: *Local structural changes in LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode material for lithium ion batteries*, Journal of Power Sources, 255, **2014**, 439-449.
- [58] Y. Wei, K.-B. Kim, G. Chen: *Evolution of the local structure and electrochemical properties of spinel LiNi_xMn_{2-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.5)*, Electrochimica Acta, 51, **2006**, 3365-3373.
- [59] J.H. Kim, S.T. Myung, C.S. Yoon, S.G. Kang, Y.K. Sun: *Comparative study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-delta and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes having two crystallographic structures: Fd(3)over-bar and P4(3)32*, Chemistry of Materials, 16, **2004**, 906-914.
- [60] T.F. Yi, C.Y. Li, Y.R. Zhu, R.S. Zhu, J. Shu: *Electrochemical Intercalation Kinetics of Lithium Ions for Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material*, Russian Journal of Electrochemistry, 46, **2010**, 227-232.
- [61] K. Shimoda, M. Murakami, H. Komatsu, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi: *Delithiation/Lithiation Behavior of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Studied by In Situ and Ex Situ Li-6, Li-7 NMR Spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry C, 119, **2015**, 13472-13480.
- [62] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach: *Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review*, Energy & Environmental Science, 4, **2011**, 3243-3262.
- [63] D.P. Abraham, E.M. Reynolds, E. Sammann, A.N. Jansen, D.W. Dees: *Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and Li₄/3Ti₅/3O₄ electrodes*, Electrochimica Acta, 51, **2005**, 502-510.
- [64] J. Hassoun, P. Reale, B. Scrosati: *Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries*, Journal of Materials Chemistry, 17, **2007**, 3668-3677.
- [65] J.H. Park, S. Lee, S.S. Kim, J.H. Kim: *Effect of Conductive Additives on the Structural and Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Spinel*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 33, **2012**, 4059-4062.
- [66] W.J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E.M. Kelder, F.M. Mulder: *Size Effects in the Li_{4+x}Ti₅O₁₂ Spinel*, Journal of the American Chemical Society, 131, **2009**, 17786-17792.
- [67] R.A. Huggins: *Advanced Batteries, Material Science Aspects*, Springer, **2009**.

- [68] R. Narayanrao, M.M. Joglekar, S. Inguva: *A Phenomenological Degradation Model for Cyclic Aging of Lithium Ion Cell Materials*, Journal of the Electrochemical Society, 160, **2013**, A125-A137.
- [69] P. Arora, R.E. White, M. Doyle: *Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 145, **1998**, 3647-3667.
- [70] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller: *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions*, Solid State Ionics, 148, **2002**, 405-416.
- [71] K.B. Hatzell, A. Sharma, H.K. Fathy: *A Survey of Long-Term Health Modeling, Estimation, and Control of Lithium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities*, 2012 American Control Conference (Acc), **2012**, 584-591.
- [72] J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Moller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche: *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 147, **2005**, 269-281.
- [73] J. Vetter, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Aging Mechanisms, in: G. Editor-in-Chief: Jürgen (Ed.) Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 393-403.
- [74] H.F. Wang, Y.I. Jang, B.Y. Huang, D.R. Sadoway, Y.T. Chiang: *TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO₂ cathodes for rechargeable lithium batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 146, **1999**, 473-480.
- [75] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma *Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes*, Journal of the Electrochemical Society, 148, **2001**, A224-A229.
- [76] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y.-T. Cheng, J. Wang, P. Liu: *Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics*, Journal of the Electrochemical Society, 159, **2012**, A1730-A1738.
- [77] J.B. Goodenough, Y. Kim: *Challenges for Rechargeable Li Batteries†*, Chemistry of Materials, 22, **2009**, 587-603.
- [78] P. Niehoff, E. Kraemer, M. Winter: *Parametrisation of the influence of different cycling conditions on the capacity fade and the internal resistance increase for lithium nickel manganese cobalt oxide/graphite cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 707, **2013**, 110-116.
- [79] J.M. Tarascon, D. Guyomard: *New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon Li-ion cells*, Solid State Ionics, 69, **1994**, 293-305.
- [80] L.S. Kanevskii, V.S. Dubasova: *Degradation of lithium-ion batteries and how to fight it: A review*, Russian Journal of Electrochemistry, 41, **2005**, 1-16.
- [81] P. Verma, P. Maire, P. Novak: *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*, Electrochimica Acta, 55, **2010**, 6332-6341.
- [82] M.B. Pinson, M.Z. Bazant: *Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction*, Journal of the Electrochemical Society, 160, **2012**, A243-A250.
- [83] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva: *Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 165, **2007**, 491-499.

- [84] M. Winter: *The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 223, **2009**, 1395-1406.
- [85] O. Crowther, A.C. West: *Effect of electrolyte composition on lithium dendrite growth*, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, **2008**, A806-A811.
- [86] Y.S. Cohen, Y. Cohen, D. Aurbach: *Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using in situ atomic force microscopy*, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, **2000**, 12282-12291.
- [87] T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, J. Yamaki: *Degradation mechanism and life prediction of lithium-ion batteries*, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, **2006**, A576-A582.
- [88] L. Yang, B. Ravdel, B.L. Lucht: *Electrolyte Reactions with the Surface of High Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes for Lithium-Ion Batteries*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 13, **2010**, A95-A97.
- [89] H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson: *Study of the Cathode-Electrolyte Interface of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Synthesized by a Sol-Gel Method for Li-Ion Batteries*, *Journal of the Electrochemical Society*, 157, **2010**, A528-A535.
- [90] N.S. Norberg, S.F. Lux, R. Kostecki: *Interfacial Side-Reactions at a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Electrode in Organic Carbonate-Based Electrolytes*, *Electrochemistry Communications*, 34, **2013**, 29-32.
- [91] H. Duncan, D. Duguay, Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson: *Study of the LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄/Electrolyte Interface at Room Temperature and 60 degrees C*, *Journal of the Electrochemical Society*, 158, **2011**, A537-A545.
- [92] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz: *Main aging mechanisms in Li ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 146, **2005**, 90-96.
- [93] R. Yazami: *Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode*, *Electrochimica Acta*, 45, **1999**, 87-97.
- [94] K. Tasaki, A. Goldberg, J.J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris: *Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents*, *Journal of the Electrochemical Society*, 156, **2009**, A1019-A1027.
- [95] J. Christensen, J. Newman: *Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, **2005**, A818-A829.
- [96] B.V. Ratnakumar, M.C. Smart: *Lithium Plating Behavior in Lithium-ion Cells*, *Rechargeable Lithium-Ion Batteries*, 25, **2010**, 241-252.
- [97] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II: Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**, 142-155; 170-184.
- [98] J. Heinze: *Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, *Angewandte Chemie*, 96, **1984**, 823-840.
- [99] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd ed. ed., Wiley, New York, NY, **2001**, 239-243, 398-401.
- [100] I. Bloom, A.N. Jansen, D.P. Abraham, J. Knuth, S.A. Jones, V.S. Battaglia, G.L. Henriksen: *Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells: 1. Technique and application*, *Journal of Power Sources*, 139, **2005**, 295-303.
- [101] E. Hatzikraniotis, C.L. Mitsas, D.I. Siapkias, *Differential Capacity Analysis, a Tool to Examine the Performance of Graphites for Li-Ion Cells*, in: C. Julien, Z. Stoyanov (Eds.) *Materials for Lithium-Ion Batteries*, vol. 85, Springer Netherlands, 2000, pp. 529-534.

- [102] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B.Y. Liaw: *Incremental capacity analysis and close-to-equilibrium OCV measurements to quantify capacity fade in commercial rechargeable lithium batteries*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 9, **2006**, A454-A457.
- [103] A.J. Smith, J.C. Burns, J.R. Dahn: *High-Precision Differential Capacity Analysis of LiMn₂O₄/graphite Cells*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14, **2011**, A39-A41.
- [104] M. Dubarry, B.Y. Liaw, M.S. Chen, S.S. Chyan, K.C. Han, W.T. Sie, S.H. Wu: *Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells*, *Journal of Power Sources*, 196, **2011**, 3420-3425.
- [105] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, New York, NY, **2008**, 109-128; 61-72.
- [106] M. Kiel, D.U. Sauer: *Impedanzspektroskopie an Batterien*, Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA), RWTH Aachen.
- [107] T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama, H. Nara: *Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery*, *Journal of Power Sources*, 205, **2012**, 483-486.
- [108] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* 3rd ed., corr. print. ed., Springer, New York, **2007**, 21-97.
- [109] D. McMullan: *Scanning electron microscopy 1928–1965*, *Scanning*, 17, **1995**, 175-185.
- [110] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science A User-Oriented Guide*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, 11-42.
- [111] M. Sardela, *Practical Materials Characterization*, Springer, New York, NY, **2014**, 85-132.
- [112] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 623-639.
- [113] EL-CELL: *Electrochemical Test Cell - ECC-REF*, User Manual, Release: 1.8, **2011**.
- [114] EL-CELL: *Electrochemical Test Cell - ECC-Opto-Std*, User Manual, Release: 2.2, **2014**.
- [115] M. Hellqvist Kjell, S. Malmgren, K. Ciosek, M. Behm, K. Edström, G. Lindbergh: *Comparing aging of graphite/LiFePO₄ cells at 22°C and 55°C – Electrochemical and photoelectron spectroscopy studies*, *Journal of Power Sources*, 243, **2013**, 290-298.
- [116] Y. Talyosef, B. Markovsky, R. Lavi, G. Salitra, D. Aurbach, D. Kovacheva, M. Gorova, E. Zhecheva, R. Stoyanova: *Comparing the Behavior of Nano- and Microsized Particles of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Spinel as Cathode Materials for Li-Ion Batteries*, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, **2007**, A682-A691.
- [117] M. Marinaro, F. Nobili, A. Birrozzì, S.K. Eswara Moorthy, U. Kaiser, R. Tossici, R. Marassi: *Improved low-temperature electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ composite anodes for Li-ion batteries*, *Electrochimica Acta*, 109, **2013**, 207-213.
- [118] F. Chevallier, F. Poli, B. Montigny, M. Letellier: *In situ ⁷Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: second cycle analysis*, *Carbon*, 61, **2013**, 140-153.
- [119] M.D. Levi, C. Wang, J.S. Gnanaraj, D. Aurbach: *Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions*, *Journal of Power Sources*, 119–121, **2003**, 538-542.
- [120] J. Zheng, J. Xiao, Z. Nie, J.-G. Zhang: *Lattice Mn³⁺ Behaviors in Li₄Ti₅O₁₂/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Full Cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, **2013**, A1264-A1268.
- [121] Y.-L. Ding, B.M. Goh, H. Zhang, K.P. Loh, L. Lu: *Single-crystalline nanotubes of spinel lithium nickel manganese oxide with lithium titanate anode for high-rate lithium ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 236, **2013**, 1-9.

- [122] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, J.-K. Kim: *Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Li ion batteries*, Journal of Power Sources, 239, **2013**, 269-276.
- [123] B. Kurc, A. Swiderska-Mocek: *Properties of Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material in non-flammable electrolytes*, Journal of Applied Electrochemistry, 44, **2014**, 245-253.
- [124] A.K.-V. Alexander V. Naumkin, Stephen W. Gaarenstroom, Cedric J. Powell: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, <http://srdata.nist.gov/xps/>, U.S. Department of Commerce, **2012**.
- [125] A. Bhaskar, D. Mikhailova, N. Kiziltas-Yavuz, K. Nikolowski, S. Oswald, N.N. Bramnik, H. Ehrenberg: *3d-Transition Metal Doped Spinels as High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*, Progress in Solid State Chemistry, 42, **2014**, 128-148.
- [126] S.-Y. Bae, W.-K. Shin, D.-W. Kim: *Protective organic additives for high voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials*, Electrochimica Acta, 125, **2014**, 497-502.
- [127] X.W. Wu, X.H. Li, Z.X. Wang, H.J. Guo, P. Yue: *Capacity fading reason of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with commercial electrolyte*, Ionics, 19, **2013**, 379-383.
- [128] R. Singhal, S.R. Das, O. Oviedo, M.S. Tomar, R.S. Katiyar: *Improved electrochemical properties of a coin cell using LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as cathode in the 5 V range*, Journal of Power Sources, 160, **2006**, 651-656.
- [129] L. Wang, H. Li, X. Huang, E. Baudrin: *A comparative study of Fd-3m and P4332 "LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄"*, Solid State Ionics, 193, **2011**, 32-38.
- [130] W. Zhu, D. Liu, J. Trottier, C. Gagnon, J. Howe, A. Mauger, C.M. Julien, K. Zaghib: *In-situ Raman spectroscopic investigation of LiMn_{1.45}Ni_{0.45}MO_{1.04} (M = Cr, Co) 5 V cathode materials*, Journal of Power Sources, 298, **2015**, 341-348.
- [131] N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien: *Structure and insertion properties of disordered and ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinels prepared by wet chemistry*, Ionics, 12, **2006**, 117-126.
- [132] K. Dokko, M. Mohamedi, N. Anzue, T. Itoh, I. Uchida: *In situ Raman spectroscopic studies of LiNixMn_{2-x}O₄ thin film cathode materials for lithium ion secondary batteries*, Journal of Materials Chemistry, 12, **2002**, 3688-3693.
- [133] K.W. Schroder, A.G. Dylla, L.D.C. Bishop, E.R. Kamilar, J. Saunders, L.J. Webb, K.J. Stevenson: *Effects of Solute-Solvent Hydrogen Bonding on Nonaqueous Electrolyte Structure*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6, **2015**, 2888-2891.
- [134] H.-M. Cho, Y. Park, J.-W. Yeon, H.-C. Shin: *In-depth investigation on two- and three-electrode impedance measurements in terms of the effect of the counter electrode*, Electronic Materials Letters, 5, **2009**, 169-178.
- [135] T. Doi, R. Masuhara, M. Hashinokuchi, Y. Shimizu, M. Inaba: *Concentrated LiPF₆/PC electrolyte solutions for 5-V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ positive electrode in lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 209, **2016**, 219-224.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH entstanden.

Auf dem Weg zur Anfertigung dieser Dissertation wurde ich von zahlreichen Menschen begleitet, ohne die diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEK-3 Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten danke ich für die Ermöglichung dieses spannenden Promotionsthemas und die stete Förderung während der Promotionszeit. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Simon und Herrn Prof. Dr.-Ing. Dirk Müller von der RWTH Aachen danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dem Leiter der Abteilung Brennstoffzellenlabor Herrn Dr. Carsten Korte möchte ich ausdrücklich für die fachliche Betreuung und die umfassende Unterstützung auch über die Promotionszeit hinaus herzlich danken.

Ein großer Dank gebührt Dr. Tabea Mandt, Dr. Timm Bergholz und Dr. Johannes Keppner, die sowohl beruflich, als auch nach Feierabend großartige Weggefährten waren. Meinen Bürokollegen Dr. Jürgen Giffin und Katja Klafki danke ich für ihre tatkräftige und umfassende Unterstützung und dafür, dass sie für mich immer ein offenes Ohr hatten. Im gleichen Zuge möchte ich den restlichen Kollegen aus dem BZL: Dr. Klaus Wippermann, Dr. Andreas Löhmer, Dr. Anne Majerus, Dr. Viatli Weißbecker und Dr. Philipp Jehnichen danken. Ein besonders großer Dank gebührt hierbei Dr. Marco Schleutker und Dr. Susanne Kuhri für zahlreiche Stunden der Korrektur.

Auch den restlichen Doktoranden des IEK-3, ehemaligen wie amtierenden, danke ich für ihre Unterstützung und die tolle Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Dr. Sebastian Luhr, Dr. Maximilian Engelbracht, Dr. Martin Robinius, Dr. Sebastian Schiebahn und Dr. Carsten Krupp. Außerdem gilt mein Dank meinen Studenten Yulin Yan und Shuo Fu, die mich bei der Arbeit im Labor tatkräftig unterstützt haben.

Zudem danke ich meinen institutsübergreifenden Mitstreitern im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien Dr. Marie Guin, Dr. Marco Prill, Dr. Christian Dellen und allen weiteren BaDocs für die interessanten Diskussionen und Einblicke in eine Vielzahl verschiedenster Themen im Bereich der Batterieforschung. Dr. Christian Dellen danke ich zusätzlich für die Anfertigung der Topographiebilder. Dr. Astrid Besmehn und Dr. Heinrich Hartmann (ZEA-3) danke ich für die analytische Betreuung und die Durchführung der zahlreichen XPS-Messungen.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Kollegen aus dem Ausgründungsprojekt Precors, Dr. Vitali Weißbecker, Andreas Schulze Lohoff, Sina Krönauer und Bilal Hussein, die mich als schlagkräftige Gruppe nun auf meinem Weg nach der Promotion begleiten.

Mein allergrößter Dank gebührt schließlich meinem Bruder Simon Wedlich, meinen Eltern Henrike und Otmar Wedlich, meiner Frau Isabell Wedlich und meinen Kindern Merida und Gregor Wedlich. Ohne ihre liebevolle Unterstützung wäre diese Arbeit nicht denkbar gewesen.

Band / Volume 368

Entwicklung von elektronenleitenden Schutzschichten gegen die anodische Auflösung von Stromsammlern in neuartigen „Dual-Ionen“-Energiespeichern

G. Teucher (2017), VIII, 119 pp
ISBN: 978-3-95806-222-1

Band / Volume 369

Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten

J. Bergholz (2017), V, 133, II pp
ISBN: 978-3-95806-223-8

Band / Volume 370

Performance of Plasma Facing Materials under Thermal and Plasma Exposure

I. Steudel (2017), XVI, 150 pp
ISBN: 978-3-95806-226-9

Band / Volume 371

The Impact of Transient Thermal Loads on Beryllium as Plasma Facing Material

B. Spilker (2017), XII, 134 pp
ISBN: 978-3-95806-227-6

Band / Volume 372

Analysis and Simulation of Macroscopic Defects in Cu(In,Ga)Se₂ Photovoltaic Thin Film Modules

B. Mistic (2017), iv, 147 pp
ISBN: 978-3-95806-228-3

Band / Volume 373

Chemical and physical properties of sodium ionic conductors for solid-state batteries

M. Guin (2017), ix, 126 pp
ISBN: 978-3-95806-229-0

Band / Volume 374

Prediction of Oxidation Induced Life Time for FCC Materials at High Temperature Operation

R. Duan (2017), vi, 180 pp
ISBN: 978-3-95806-230-6

Band / Volume 375

Microstructure Evolution of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels for High Temperature Applications

J. K. Lopez Barrilao (2017), XVI, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-231-3

Band / Volume 376

**Drying front formation in topmost soil layers as evaporative restraint
Non-invasive monitoring by magnetic resonance and numerical simulation**

S. Merz (2017), xxii, 108 pp

ISBN: 978-3-95806-234-4

Band / Volume 377

**Low Temperature Thin-Film Silicon Solar Cells
on Flexible Plastic Substrates**

K. Wilken (2017), 194 pp

ISBN: 978-3-95806-235-1

Band / Volume 378

**Dissolution Behaviour of Innovative Inert Matrix Fuels
for Recycling of Minor Actinides**

E. L. Mühr-Ebert (2017), xii, 164 pp

ISBN: 978-3-95806-238-2

Band / Volume 379

**Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-
Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen**

J. Flohre (2017), 141, iii pp

ISBN: 978-3-95806-241-2

Band / Volume 380

**Einzelfaserkomposite aus Pulvermetallurgischem
Wolfram-faserverstärktem Wolfram**

B. Jasper (2017), v, 92, XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-248-1

Band / Volume 381

**Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -
Hochvoltkathoden**

Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien

K. Wedlich (2017), xvi, 158, xvii-xxxvi pp

ISBN: 978-3-95806-249-8

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 381
ISBN 978-3-95806-249-8**

