

**Untersuchungen zur SEI-Bildung und Optimierung der
Formation an Lithium-Ionen Voll- und Halbzellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Ing. Florian German

Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.2015
Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflüsse verschiedener Formationsparameter auf die Kapazitätsverluste während der Formation und die anschließende Zellperformance von Lithium-Ionen-Zellen untersucht. Durch die Kombination von Voll- und Halbzellenmessungen konnten die Einflüsse der einzelnen Elektroden – $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_y\text{O}_2$ (NMC) Kathode und Graphit-Anode – auf die Formationsverluste sowie auf die Alterung der Vollzellen beleuchtet werden. Weiter konnte die SEI (Solid Electrolyte Interphase) mittels der Kombination verschiedener Analysemethoden charakterisiert werden.

Die auftretenden Verluste einer Vollzelle während der Formation bestehen bei 25 °C etwa je zur Hälfte aus Anoden- und Kathodenverlusten. Die Graphit-Anode weist dabei irreversible Verluste (ca. 10 %) durch die Bildung einer SEI auf, die durch die Verluste (ca. 20 %) der NMC-Kathode überlagert werden. Die Kathodenverluste entstehen durch eine kinetische Hemmung und sind durch eine Tiefentladung bis zu sehr niedrigen Potentialen theoretisch reversibel. Diese Hemmung kommt durch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Lithiumionendiffusion im Oberflächenbereich der NMC-Partikel wenn die Lithiumkonzentration $(1-x)$ in $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ dort gegen 1 geht. Der Gesamtverlust einer Vollzelle entspricht den Formationsverlusten der Kathode.

Mit Erhöhung der Formationstemperatur nehmen die Verluste von Vollzellen im 1. Zyklus der Formation aufgrund der geringeren kinetischen Hemmung der Kathode signifikant ab. Das Verhältnis der anodenseitigen zu den kathodenseitigen Verlusten nimmt durch die Verbesserung der Lithiumdiffusion im NMC mit Erhöhung der Temperatur ab. Insgesamt ist eine Zunahme der irreversiblen Verluste für beide Elektroden mit Erhöhung der Temperatur zu beobachten. Diese Zunahme ist dem Formationsprozess selbst, durch die Ausbildung einer schlechter schützenden SEI auf der Anode, sowie der temperaturbedingten Alterung der Zellen zuzuschreiben. Die zyklische Alterung von Vollzellen wird durch die Erhöhung der Formationstemperatur beschleunigt und durch die Alterung der Graphit-Anode dominiert.

Auch die Variation der oberen Ladeschlussspannung im Ladeschritt führt zu signifikanten Unterschieden in den Formationsverlusten. Wird eine Vollzelle nur bis in Bereiche eines SOC von 50 % geladen und direkt wieder entladen, kommt es zu erhöhten Verlusten. Diese Verluste werden in den Folgezyklen „zurückgewonnen“. Dies gilt sowohl für die Formation als auch für gewöhnliche Lade-/Entladezyklen. Mit Hilfe von Halbzellenmessungen konnte gezeigt werden, dass diese „Verluste“ reversibel sind und durch einen früher einsetzenden Spannungsabfall bedingt durch die Kathode zustande kommen.

Eine Erhöhung der Laderate wirkt sich bei Vollzellen negativ auf die irreversiblen Verluste, die Zellkapazitäten sowie die kalendarische und zyklische Alterung aus. Mit

Hilfe von Halbzellenmessungen konnte gezeigt werden, dass diese negativen Folgen der Graphit-Anode zuzuschreiben sind. Die SEI bildet sich bei zu hohen Laderaten nicht optimal aus und es kommt im weiteren Verlauf nach der Formation weiter zu Verlusten und Schädigungen der Graphitstruktur. Die Unterschiede in den Formationsverlusten sind in der Reduktionsmenge von EC wiederzufinden. Mit steigender Laderate wird mehr EC reduziert und damit die Graphitstruktur stärker geschädigt.

Die SEI konnte mit Hilfe der Kombination von XPS- und FTIR-Messungen in einen äußeren organischen und inneren anorganischen Teil eingeteilt werden. Die äußere SEI besteht dabei hauptsächlich aus $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, RCOOLi und LiF , die innere hauptsächlich aus Li_2CO_3 , Li_2O sowie ebenso LiF . Mittels Raman-Spektroskopie konnten signifikante Veränderungen der graphitischen Oberflächenstruktur bei Variation der Formationstemperatur festgestellt werden, insbesondere führt eine Formation bei 45°C (im Vergleich zu tieferen Temperaturen) zu einer unzureichend schützenden SEI. Auf der Oberfläche der NMC-Kathode konnte keine Filmbildung nachgewiesen werden.

Insgesamt kann für die untersuchten Lithium-Ionen-Zellen eine Formation bei 25°C mit einer Laderate von C/10 im ersten Ladeschritt empfohlen werden. Weiter kann zur Einsparung von Formationszeit eine Ladeschlussspannung von z.B. 3.8 V in Betracht gezogen werden.

Abstract

In this work, the influences of different formation parameters on the initial capacity loss and the subsequent electrical performance of lithium-ion cells were investigated. With the combination of full and half-cell measurements it was possible to examine the influences of both $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_y\text{O}_2$ (NMC) cathode and graphite anode on the formation losses and aging of full cells. Furthermore, the solid electrolyte interphase (SEI) was investigated via the combination of different analytical methods.

It was shown that the total capacity loss during formation of a full cell at 25°C consists of losses on the positive and negative electrode to about one half each. The losses of the negative electrode (ca. 10 %) are due to SEI formation on graphite but are masked by the losses of the positive side (ca. 20 %) which are mainly caused by a kinetic inhibition of NMC and are theoretically reversible when the cell is discharged to very low potentials. This kinetic inhibition is due to an increase of the activation energy for lithium ion diffusion at the oxide particle surface when the lithium concentration (1-x) approaches 1 in $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. The total loss of a full cell fits with the loss of the positive electrode.

Due to the lower kinetic inhibition of the cathode the losses within the first formation cycle of full cells significantly decrease when the formation temperature is increased. With increased temperature the ratio of losses on negative to positive electrode decreases as the diffusion coefficient of lithium in NMC increases. In total, an elevated formation temperature leads to increased irreversible losses on both electrodes. On the one hand the formation process itself contributes to these increased losses due to the formation of an insufficient SEI; on the other hand the temperature induced aging processes increase. The cyclic aging of full cells is accelerated with increased formation temperature and is dominated by the aging of the graphite electrode.

Also the variation of the upper cut-off voltage in the charging step leads to significant different formation losses. When a full cell is charged to SOC values around 50 % and directly discharged the formation losses increase but regain in the following cycles. This effect occurs for both formation and regular charge/discharge cycles. With the use of half cells it was shown that these "losses" are reversible and are due to an earlier onset of the voltage drop caused by the cathode.

An increase of the charging current during formation influences the irreversible formation loss, cell capacity and both calendar and cyclic aging in a negative way. With the help of half-cell measurements these effects were ascribed to the graphite negative electrode. Insufficient SEI formation takes place when charging currents are too high resulting in further capacity losses after formation and deterioration of the graphitic structure. The differences in formation losses fit with the amount of reduced EC, respectively. With increasing charging current EC reduction and therefore graphite electrode degradation increases.

IV

The constituents of the SEI identified via the combination of XPS and FTIR are mainly $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, RCOOLi and LiF for the outer SEI and mainly Li_2CO_3 , Li_2O and LiF for the inner SEI. With the use of Raman spectroscopy significant changes of the graphitic structure with varying the formation temperature were identified. In particular, a formation temperature of 45°C leads to an insufficient SEI compared to lower temperatures. On the surface of NMC cathode no film formation was detected.

In summary, the following formation procedure can be proposed for the examined lithium-ion cells: a charging rate of C/10 during the initial charge and a temperature of 25°C . Further a cut-off voltage of e.g. 3.8 V could be considered to save formation time.

1	EINLEITUNG	1
2	DIE LITHIUM-IONEN-BATTERIE	3
2.1	Prinzip und Aufbau	4
2.2	Bauformen	6
2.3	Anode	7
2.4	Kathode	11
2.5	Separator	15
2.6	Elektrolyt	16
2.6.1	Lösungsmittel	16
2.6.2	Leitsalz	17
2.6.3	Additive	18
2.7	Formation und SEI-Bildung	19
2.7.1	Anodenverluste	19
2.7.2	Kathodenverluste	24
2.7.3	Formation	26
2.8	Laden und Entladen	28
2.9	Alterung	30
3	EXPERIMENTELLE METHODIK	35
3.1	Zellbau	35
3.1.1	Vollzellen	35
3.1.2	Halbzellen	35
3.2	Formation	37
3.2.1	Vollzellen	37
3.2.2	Halbzellen	37
3.3	Alterung	38
3.3.1	Zyklische Alterung von Vollzellen	38
3.3.2	Zyklische Alterung von Halbzellen	38
3.3.3	Kalendarische Alterung von Vollzellen	38
3.4	Untersuchung der Elektroden	39
3.4.1	XPS	39
3.4.2	FTIR-Spektroskopie	40
3.4.3	Raman-Spektroskopie	41
3.4.4	REM	41
4	CHARAKTERISIERUNG VON LITHIUM-IONEN-ZELLEN	43
4.1	Vollzellen	43
4.1.1	Formation	43
4.1.2	Kapazität vs. Stromdichte	46
4.1.3	Zyklisierung	47

4.2	Halbzellen.....	48
4.2.1	Formation Graphit.....	48
4.2.2	Strombelastbarkeit Graphit.....	51
4.2.3	Formation NMC.....	54
4.3	Vergleich der Zellen.....	55
4.4	Zusammenfassung.....	59
5	EINFLUSS DER FORMATIONSTEMPERATUR.....	61
5.1	Vollzellen.....	61
5.1.1	Formation.....	61
5.1.2	Zyklische Alterung.....	64
5.1.3	Kalendarische Alterung.....	67
5.2	Halbzellen.....	68
5.2.1	Formation.....	68
5.2.2	Zyklische Alterung.....	72
5.3	Vergleich der Zellen.....	75
5.4	Tiefentladung NMC.....	76
5.5	Zusammenfassung.....	79
6	EINFLUSS DER OBEREN LADESCHLUSSPANNUNG.....	81
6.1	Vollzellen.....	81
6.2	Halbzellen.....	83
6.3	Zusammenfassung.....	84
7	EINFLUSS DER LADERATE.....	85
7.1	Vollzellen.....	85
7.1.1	Formation.....	85
7.1.2	Zyklische Alterung.....	88
7.1.3	Kalendarische Alterung.....	92
7.2	Halbzellen.....	95
7.2.1	Formation.....	95
7.2.2	Zyklische Alterung.....	98
7.3	Zusammenfassung.....	102
8	CHARAKTERISIERUNG DER SEI.....	103
8.1	REM.....	103
8.2	XPS und FTIR-Spektroskopie.....	104
8.3	Raman-Spektroskopie.....	109
8.3.1	Einfluss der Temperatur.....	111
8.3.2	Einfluss der Laderate.....	113
8.4	Bildung der SEI.....	114
8.5	Zusammenfassung.....	119

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	121
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	123
TABELLENVERZEICHNIS	129
LITERATURVERZEICHNIS	131
DANKSAGUNG	143
VERÖFFENTLICHUNGEN	144

1 Einleitung

Seit Beginn der 90er Jahre werden Lithium-Ionen-Zellen in einer Vielzahl von elektrischen Geräten eingesetzt. Dazu gehören beispielsweise Mobiltelefone, Digitalkameras und Laptops. Seit den ersten kommerziell erhältlichen wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien (Videokamera von Sony im Jahre 1991) haben diese in vielen Bereichen die bis dahin verbreiteten Nickelmetallhydrid- und NiCd-Batterien weitgehend verdrängt. [1] Aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte, Zyklenfestigkeit und den guten Sicherheitseigenschaften werden Lithium-Ionen-Batterien mittlerweile auch in Elektro- und Hybridfahrzeugen sowie stationären Energiespeichern eingesetzt. Obwohl die ersten elektrischen Automobile mit wiederaufladbaren Blei-Batterien bereits 1881 von Gustave Trouvé und ab 1900 weitere Modelle inklusive einem Hybridfahrzeug von den Lohner-Werken (Lohner-Porsche) vorgestellt wurden, konnte sich diese Antriebsart wegen der geringen Kapazität und Reichweite, des hohen Gewichts und der langen Ladedauern gegen Verbrennungsmotoren nicht durchsetzen. [2] Erst seit den 70er Jahren begann man aufgrund der erhöhten Luftverschmutzung, des veränderten Umweltbewusstseins, des steigenden Kraftstoffpreises sowie der Abhängigkeit des Rohstoffs Öl die Weiterentwicklung alternativer Antriebskonzepte gezielt zu fördern. Zu den echten Alternativen zum Verbrennungsmotor gehören aktuell die Brennstoffzelle und die Batterie. Als wegweisende und vielversprechendste Energiespeicher im Bereich der Batterien haben sich dabei die Lithium-Ionen-Batterien hervor getan. Die größte Motivation für die Lithium-Ionen-Technologie ist die Tatsache, dass Lithium das leichteste Metall mit einer sehr hohen Elektropositivität ist. Nichtsdestotrotz steckt die Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien insgesamt noch in ihren Anfängen. Im Bereich der Elektrodenmaterialien und Elektrolyte kann davon ausgegangen werden, dass in den nächsten Jahren, um den immer höher steigenden Erwartungen an Energie- und Leistungsdichte gerecht zu werden, noch einige Fortschritte erzielt werden. Um dennoch die momentan verfügbaren und kommerziell eingesetzten Materialien in ihren Möglichkeiten voll ausschöpfen zu können, d.h. maximale Lebensdauer sowie Performance zu erzielen, muss jeder Schritt im Fertigungsprozess der Lithium-Ionen-Zellen optimal ausgelegt sein. Dies gilt vor allem für Zellen im automobilen Bereich, in dem die Leistungs- und vor allem Lebensdauererwartungen mit am höchsten liegen. Ein wichtiger Prozessschritt stellt dabei die Formation, welcher die kontrollierte Erstladung einer Lithium-Ionen-Zelle beschreibt, dar. Dieser Formationsschritt bestimmt aufgrund der sich dabei bildenden SEI-Schicht (Solid Electrolyte Interphase) die späteren Zelleigenschaften und das Alterungsverhalten einer Zelle in erheblichem Maße. Gleichzeitig müssen in diesem Prozess wirtschaftliche Gesichtspunkte wie Automatisierbarkeit, Durchsatz oder Energieeffizienz berücksichtigt werden. Wichtige Parameter, die sowohl die Zelleigenschaften als auch die Wirtschaftlichkeit beeinflussen, sind Laderate,

Ladeschlussspannung und Temperatur. In dieser Arbeit werden diese Parameter in Bezug auf deren Einfluss auf die irreversiblen Kapazitätsverluste und die anschließende Performance sowie Lebensdauer der Zellen detailliert untersucht. Weiter erfolgt eine analytische Untersuchung der SEI mittels XPS, FTIR- und Raman-Spektroskopie.

2 Die Lithium-Ionen-Batterie

Als wiederaufladbare Batterie hat die Lithium-Ionen-Batterie aufgrund ihrer hohen Leistungs- und Energiedichte in den letzten Jahren andere Sekundärzellentechnologien weitgehend verdrängt. Einen praktischen Vergleich verschiedener Zellen liefert das sogenannte Ragone-Diagramm (siehe Abbildung 2.1). Darin wird die spezifische Leistung oder Leistungsdichte in Abhängigkeit der spezifischen Energie oder Energiedichte dargestellt. Zu erkennen ist die Ausnahmestellung der Lithium-Ionen-Batterie mit ihren hohen Leistungs- und Energiewerten im Vergleich zu den anderen dargestellten Batteriesystemen. Zur Erzielung dieser hohen Werte kann man abgesehen von der Wahl der Elektrodenmaterialien zwei Extremfälle unterscheiden. Zum einen der Aufbau zur Erzielung maximaler Energiedichte (maximierter Anteil an aktiver Masse), und zum anderen der Aufbau zur optimierten Leistungsdichte (minimierter Abstand zwischen den Elektroden und minimierte Elektrodendicke) und somit Eignung für hohe Ströme.

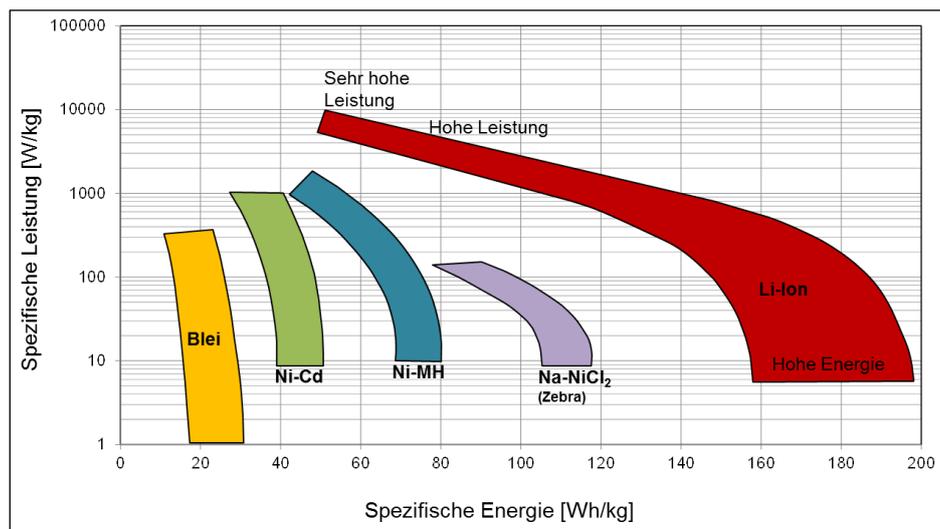


Abbildung 2.1: Ragone-Diagramm verschiedener Batterietechnologien.

Definition Batterie

Unter dem Begriff Batterie versteht man im technischen Sinne die serielle und/oder parallele Verschaltung mehrerer Einzelzellen zur Erhöhung der Arbeitsspannung und/oder dem Strom. Eine Zelle besteht im Falle der Lithium-Ionen-Batterie wiederum aus einem Elektrodenstapel bzw. -wickel inklusive dem Separator, den Ableitern, dem Elektrolyten und der Verpackung. Zur weiteren Unterscheidung werden nicht wiederaufladbare Systeme als Primärzellen bzw. Primärbatterien, und wiederaufladbare Systeme als Sekundärzellen (oder Akkumulatorzellen) bzw. Sekundärbatterien (oder Akkumulatoren) bezeichnet.

Umgangssprachlich wird jedoch der Begriff Batterie für alle erwähnten Arten gleichermaßen benutzt.

In dieser Arbeit werden ausschließlich wiederaufladbare Lithium-Ionen-Zellen verwendet, wenn nicht anders erwähnt.

2.1 Prinzip und Aufbau

Das Prinzip der Lithium-Ionen-Zelle beruht auf der reversiblen Insertion und Extraktion von Lithium in Aktivmaterialien. Prinzipiell gibt es dazu zwei Arten von Materialien: Interkalationselektroden, deren Struktur sich während der Lithiuminsertion nicht oder nur unwesentlich ändert, und Konversionselektroden, deren Struktur sich durch die Reaktion mit Lithium komplett verändert. Dazu gehören zum Beispiel Übergangsmetalloxid-Kathoden, die mit Lithium reversibel zu Lithiumoxid und dem reinen Übergangsmetall reagieren. Da diese Art von Material in kommerziell erhältlichen Batterien (noch) nicht vorkommt, wird im Folgenden nur auf Interkalationselektroden eingegangen.

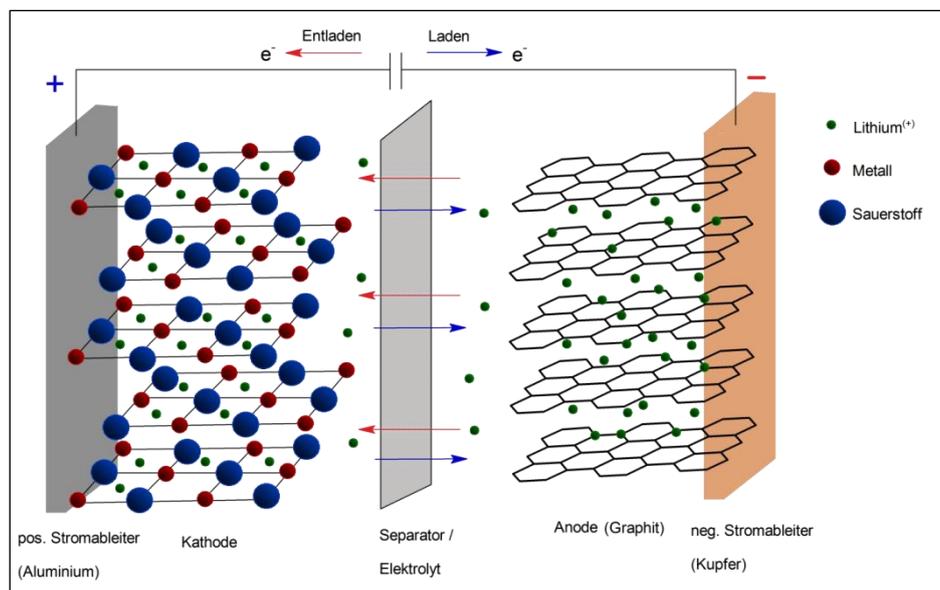
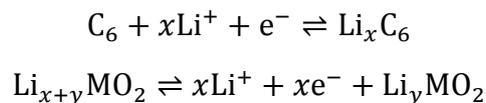


Abbildung 2.2: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle.

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle. Neben einer Anode und einer Kathode, an denen die oxidativen bzw. reduktiven Prozesse während des Ladens und Entladens stattfinden, besteht diese aus einem Elektrolyten, der hauptsächlich als Ionenleiter für die Lithiumionen dient, und einem Separator, der die Elektroden zur Verhinderung eines Kurzschlusses gegeneinander isoliert. Beim Laden der Zelle gelangt das in der Kathode enthaltene Lithium als Li^+ in den Elektrolyten. Gleichzeitig werden an der Anode unter Verbrauch von Elektronen

Li-Ionen interkaliert. Die Reduktionsreaktion findet also an der Anode, die Oxidation an der Kathode, statt. Der Fluss der Elektronen erfolgt über einen externen Stromkreis durch die elektrische Verbindung von Anode und Kathode. Die so gespeicherte elektrische Energie kann durch Anlegen eines Verbrauchers genutzt, die zuvor beschriebenen Prozesse also umgekehrt werden. Der „freiwillig“ ablaufende Entladevorgang geschieht aufgrund der beim Laden aufgebauten Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Aus chemischer Sicht ergeben sich folgende beispielhafte Reaktionsgleichungen (M ist dabei vorerst ein beliebiges Metall):



Die Kapazität einer Zelle hängt sehr stark von den gewählten Elektrodenmaterialien ab. In diesem Zusammenhang werden gewöhnlich die Größen spezifische Energie (Wh/kg) und Energiedichte (Wh/l) verwendet. Um hohe Werte zu erreichen, müssen die Elektroden zum einen hohe spezifische Ladungen (Ah/kg) und Ladungsdichten (Ah/l), sowie eine möglichst große Potentialdifferenz zueinander aufweisen. Die spezifische Leistung (W/kg) beziehungsweise Leistungsdichte (W/l) werden durch die Stromstärke und die zugehörige Zellspannung bestimmt.

In Abbildung 2.3 sind die Potentiale einiger Elektrodenmaterialien dargestellt. Zusätzlich ist der typische Stabilitätsbereich von Elektrolyten auf Alkylcarbonatbasis eingezeichnet. Man erkennt, dass der Potentialbereich der Interkalation für einige Materialien, vor allem für das typischerweise verwendete Graphit, eine Reduktion der Elektrolytkomponenten bedeutet. Diese Reduktion an der Elektrodenoberfläche führt im Idealfall zu einer passivierenden Schicht, der sogenannten *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), wodurch eine weitere Reaktion zwischen Elektrode und Elektrolyt verhindert wird. Eine Beschreibung dieser Oberflächenschicht folgt in Kapitel 2.7. Zunächst sollen verschiedene Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen und die einzelnen Batteriekomponenten genauer erläutert werden.

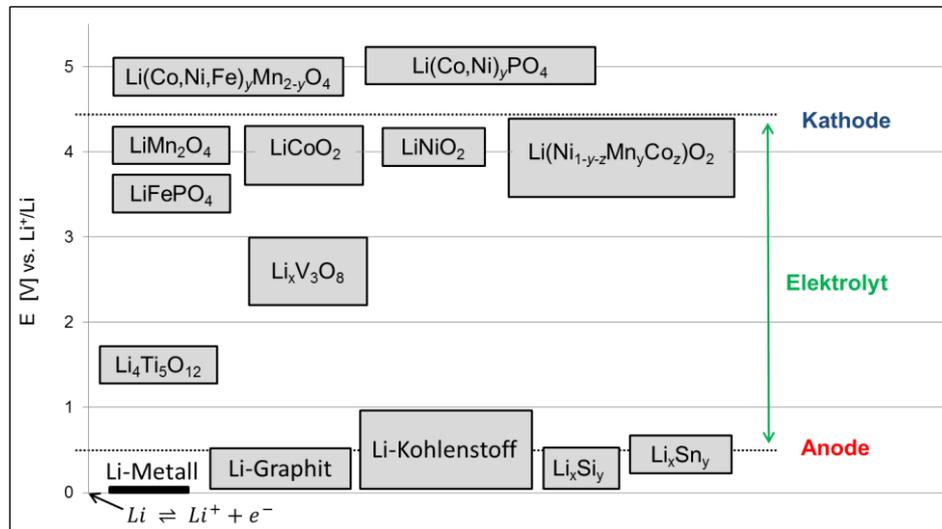


Abbildung 2.3: Übersicht über die Potentiallagen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen. Der markierte Bereich des Elektrolyten (auf Alkylcarbonatbasis) beschreibt dessen typischen Stabilitätsbereich.

2.2 Bauformen

Abbildung 2.4 zeigt typische Geometrien von Lithium-Ionen-Zellen. Neben der bekanntesten Form, dem zylindrischen Aufbau mit gewickeltem Zellstapel bestehend aus den beschichteten Ableitern für Anode und Kathode sowie dem Separator, sind prismatische Zellen und Knopfzellen weit verbreitet. Eine relativ neue Variante des prismatischen Aufbaus stellt die Pouchzelle (Abbildung 2.5) mit flexibler Verpackungsfolie dar. Neben der Wickelvariante gibt es hier auch Zellstapel, welche aus einer Vielzahl einzelner Elektroden aufgebaut sind (Abbildung 2.5). Dabei werden alternierend Anoden und Kathoden, jeweils getrennt durch einen Separator, gestapelt und typischerweise in eine Aluminiumverbundfolie eingeschweißt. Vor dem vollständigen Verschließen der Verpackung erfolgt das Befüllen der Zelle mit Elektrolyt. Die Wahl des Zelldesigns ist abhängig von Parametern wie gewünschte Zellperformance, Platzausnutzung, Gewicht, Kühlmöglichkeit, Sicherheit, usw.

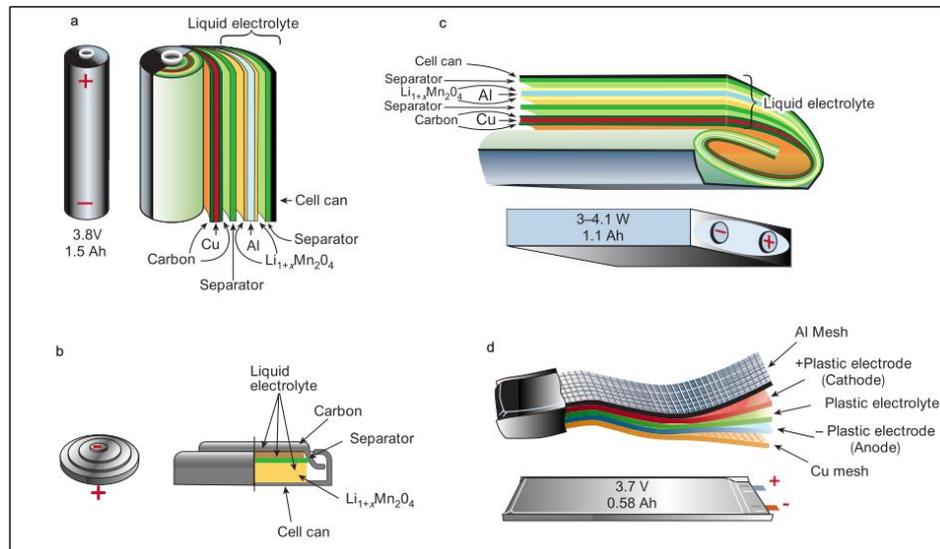


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung typischer Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen. (a) Zylindrische Zelle, (b) Knopfzelle, (c) prismatische Zelle und (d) flexible „plastic lithium-ion battery“, PLiON™, welche den Elektrolyten in einer Polymermatrix gebunden hat. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [3].

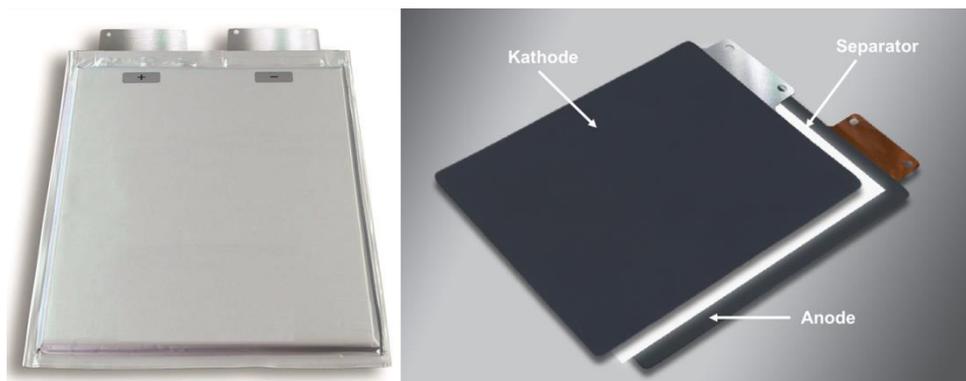


Abbildung 2.5: Beispiel einer Lithium-Ionen-Pouchzelle (links) mit schematischem Aufbau des Zellinneren (rechts).

2.3 Anode

Als Material für die Anode wäre Lithiummetall aufgrund dessen Standardpotentials von 3,05 V vs. SHE und der theoretischen Kapazität von 3860 mAh/g am geeignetsten. Außer in Primärbatterien kommt Lithiummetall als Anode allerdings nicht zum Einsatz. Die schlechte Zyklenstabilität durch ungleichmäßiges Abscheiden von Lithium auf der Anodenoberfläche und fortwährende hohe Elektrolytverluste durch SEI-Bildung sind große Nachteile. Ebenso können schnell Lithiumdendriten auftreten, welche im Extremfall einen Kurzschluss mit anschließendem Brand und Bersten der Zelle verursachen. [4, 5] Aus diesen Gründen wurde lange nach Alternativen gesucht. Untersucht wurden eine Reihe von Metalllegierungen wie Sn-Sb [6, 7], Co-Sn [8] oder Sn-Sb-Co [9], und Metalle die zur Lithiumlegierung fähig sind, darunter Al, Ag, Bi, Cd, Sb und Sn [10-14]. Die Legierungsbildung führt in der

Regel zu großen Volumenänderungen während des Batteriebetriebs und somit zu schlechten Zyklenstabilitäten. [15, 16] Ebenso treten hohe irreversible Ladungsverluste auf. Weitere untersuchte Klassen stellen Metalloxide wie CoO , MnO_2 , WO_2 , Fe_2O_3 und CuO [17-19], Nitride wie z.B. $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ [20, 21] und Sulfide wie z.B. TiS [22, 23] dar, welche aber relativ hohe Potentiale gegenüber Li^+/Li aufweisen. Die Anatasstruktur von TiO_2 zeigt gute Speichereigenschaften für Lithium und führt bei einem Interkalationspotential von 1,8 V vs. Li^+/Li zu keiner SEI-Bildung bzw. Elektrolytreduktion. Auch sind bei einem solch hohen Potential Lithiumabscheidungen nahezu ausgeschlossen und Aluminium als Stromableiter einsetzbar. [24-26] Der Spinell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [27-31] weist eine gute thermische Stabilität, eine geringe zyklische und kalendarische Alterung, eine hohe Mobilität für Lithiumionen, und bei einem Potential von 1,55 V vs. Li^+/Li ebenfalls keine Elektrolytreduktion auf. Diese Verbindung wird auch als „zero-strain“ Material bezeichnet. Es treten quasi keine Volumenänderungen während der Ein- und Auslagerung von Lithium auf, was sehr geringe Kapazitätsverluste während des Zyklisierens zur Folge hat. Die geringe Leitfähigkeit steht der kommerziellen Nutzung bisher aber noch im Wege. Möglichkeiten der Leitfähigkeitserhöhung durch Reduzierung der Partikelgröße [32, 33], Doping [34, 35] oder als Komposit mit anderen Materialien [36-38] sind immer noch Bestandteil aktueller Forschung. In kommerziellen Zellen wird gegenwärtig hochkristalliner Graphit verwendet. Die theoretische Kapazität ist mit 372 mAh/g zwar viel geringer als von reinem Lithium, aber mit besserer Zyklisierbarkeit, Sicherheit und Langlebigkeit der Batterie überwiegen die Vorteile. Das sehr niedrige Potential im Bereich von 100 mV vs. Li^+/Li , die flache Entladekurve, die geringen irreversiblen Verluste, der Preis sowie die geringe (reversible) Volumenausdehnung von ca. 10 % während der Lithium-Interkalation sind die weiteren Vorteile dieses Materials. [19, 39, 40]

Graphit besteht aus parallel, versetzt gestapelten Graphenschichten und existiert in zwei kristallographischen Formen, einer hexagonalen mit ABAB Stapelfolge (Abbildung 2.6) und einer rhomboedrischen mit ABCABC. Graphite sind polykristallin und bestehen aus vielen kleinen Kristalliten, typischerweise mit Größen im Bereich von 10 bis 1000 nm. An den Enden der Graphenschichten befinden sich aus Gründen der Bindungseigenschaften des Kohlenstoffs funktionelle Gruppen wie beispielsweise CH-, Carbonyl-, Carbonsäure- oder Phenolgruppen. [19, 40, 41] Diese Gruppen werden bei der Erstladung der Lithium-Ionen-Zelle reduziert und können die SEI-Bildung beeinflussen. Existieren nur wenige Bereiche mit parallel gestapelten Graphenschichten und viele amorphe Regionen, spricht man von nicht-graphitischen Kohlenstoffen. Daneben gibt es noch weitere Einteilungen des Graphits, beispielsweise bezogen auf deren Hochtemperaturverhalten in soft und hard carbons. Bei den soft carbons findet bei höheren Temperaturen ein Wachstum der Kristallite statt, bei den hard carbons ist eine weitere Graphitisierung aufgrund einer hohen dreidimensionalen Vernetzung der Kristallite durch C-Atome nicht möglich. [19, 42, 43] Je höher die Kristallinität, desto höher ist prinzipiell die Energiedichte des

Graphits. Je nachdem, ob eher hohe Leistungen (z.B. Hybridfahrzeug) oder hohe Kapazitäten (z.B. reines Elektrofahrzeug) von der Batterie gefordert werden, kommen daher unterschiedliche Graphite oder auch Mischungen zur Anwendung. Neben synthetischen Graphiten und gereinigten Naturgraphiten kommen in Lithium-Ionen-Zellen auch partiell graphitisierte Kohlenstoffe (meso-carbons) in Kugelform (MCMB, mesocarbon microbeads) [44, 45] oder als Fasern (MCF, mesocarbon fibers) [46] zum Einsatz. Daneben wurden und werden viele weitere Kohlenstoffe als potentielle Anodenmaterialien untersucht. Dazu gehören ein- und mehrwandige Carbon-Nanotubes [47, 48], Fullerene [49, 50], Kohlenstofffilme [51, 52] und Polyacene [53, 54]. Diese Materialien weisen teils höhere spezifische Ladungen als Graphit auf, zeigen aber meist hohe irreversible Ladungsverluste während der Formation.

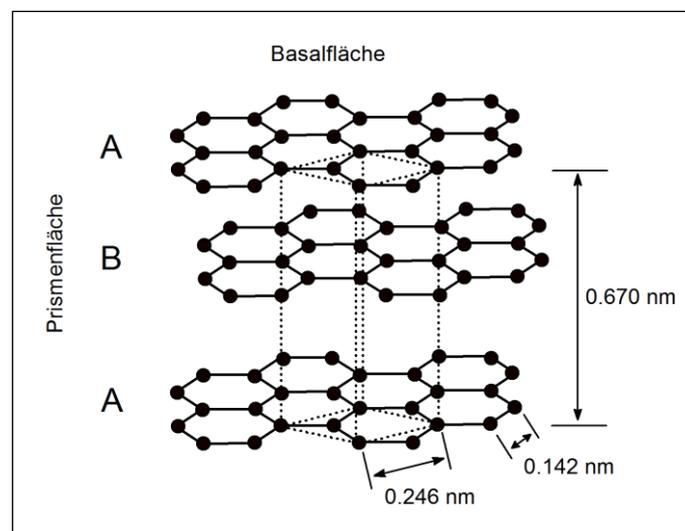


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der hexagonalen Graphitstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle. Abbildung nach [19].

Graphit ist in der Lage, Lithium weitgehend reversibel auf chemischem oder elektrochemischem Weg über die Prismenflächen oder Defekte zu interkalieren. Der Potentialverlauf der Lithiuminterkalation in Graphit ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Verbindung LiC_2 kann auf elektrochemischem Weg aufgrund dessen Potential von $-10 \text{ mV vs. Li}^+/\text{Li}$ nicht erreicht werden, als Grenzstöchiometrie ergibt sich LiC_6 . Aus thermodynamischen Gründen verläuft die Lithiuminterkalation über eine Reihe diskreter Lithium-Graphit-Phasen (Li-GICs, lithium-graphite intercalation compounds), die sich durch eine regelmäßige Stapelfolge von Lithium- und Graphenschichten auszeichnen. Dieser Effekt entsteht durch die energetisch günstigere Situation, wenige Ebenen voll zu besetzen, als Lithium statistisch im Graphitkristall zu verteilen. Die Energie, die nötig ist, um die van-der-Waals-Lücke zwischen den Graphenschichten zu dehnen sowie, die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Gastatomen spielen hierbei eine Rolle. Die Stapelzahl n , auch bezeichnet als *stage* oder *Stufe*, bezeichnet die Anzahl der Graphenschichten zwischen zwei

Lithiumschichten. Charakteristische Interkalationsphasen sind LiC_{27} (stage III), LiC_{18} (stage IIL), LiC_{12} (stage II) und LiC_6 (stage I). Die Aufspaltung der zweiten stage in $n=II$ und $n=IIL$ kommt durch unterschiedliche Packungsdichten zustande. Die verschiedenen Phasen sind auch farblich voneinander zu unterscheiden. Die Plateaus in Abbildung 2.7 entsprechen Phasenübergängen zwischen den verschiedenen Interkalationsstufen, es liegen hier also immer zwei Phasen gleichzeitig vor. Während der Lithiuminterkalation ändert sich die Stapelfolge von Graphit in AA. Bei der Deinterkalation von Lithium verläuft die Ausbildung der Lithium-Graphit-Phasen in umgekehrter Reihenfolge. [19, 40, 55-58]

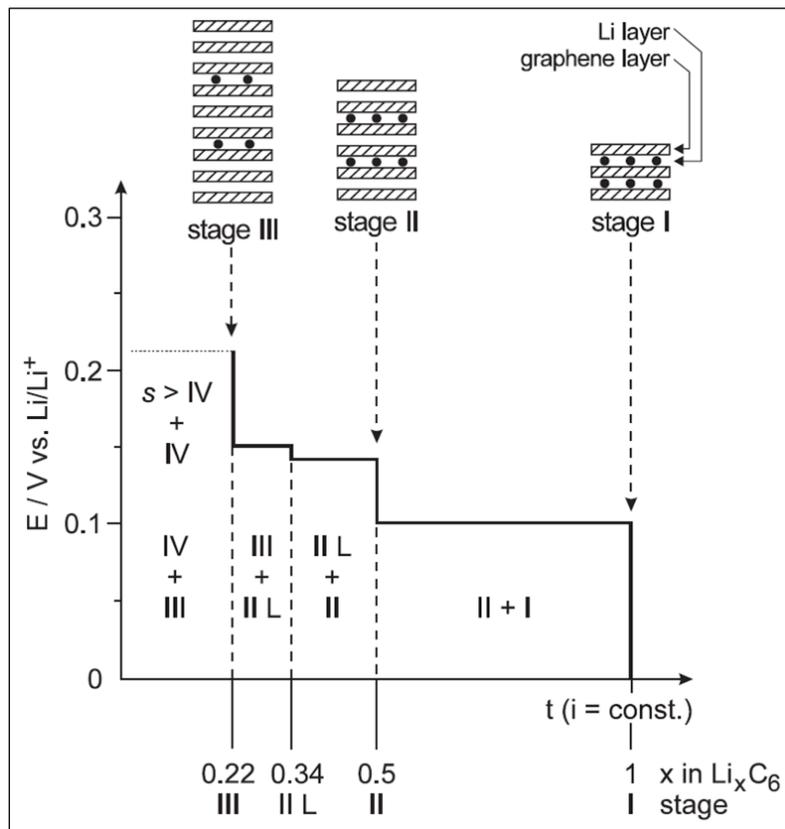


Abbildung 2.7: Ausbildung der verschiedenen stages während der elektrochemischen Interkalation von Lithium in Graphit. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [19].

Für die Anode wird als Stromableiter Kupfer verwendet, welches bei niedrigen Potentialen mit Lithium keine Legierungen bildet und elektrochemisch stabil ist [59]. Ebenso wie bei metallischem Lithium und Lithiumlegierungen kommt es auch bei Lithium-Graphit-Interkalationsverbindungen zu irreversiblen Verlusten durch Elektrolytreduktion und SEI-Bildung. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 2.7 detailliert beschrieben.

2.4 Kathode

Als Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen kommen prinzipiell zur Lithiuminterkalation fähige Materialien mit hohem Potential gegenüber Li^+/Li in Frage. Da die Kathode bei Verwendung von graphitischen Materialien als Anode von Beginn an als Lithiumquelle dienen muss, muss diese schon bei der Zellfertigung als Lithium-Interkalationsverbindung vorliegen und an Luft stabil sein [60]. Da es (noch) keine Elektrode gibt, die alle gewünschten Anforderungen voll erfüllt, muss unter den Eigenschaften spezifische Energie- und Leistungsdichte, Performance (z.B. Strombelastbarkeit und Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen), Lebensdauer, Kosten und Sicherheit sorgfältig abgewogen werden. Daneben sollte das Kathodenmaterial eine hohe Reversibilität und geringe Volumenänderung während der Ein- und Auslagerung von Lithium aufweisen. Die am häufigsten eingesetzten Materialien können anhand ihrer Dimensionalität, welche die Dimension der Lithiumionendiffusion bestimmt, in drei Gruppen eingeteilt werden und sind schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Die größte Gruppe stellen Lithium-Übergangsmetalloxide (LiMO_2) mit zweidimensionaler Schichtstruktur dar. Dazu gehören beispielsweise LiCoO_2 [61, 62], LiNiO_2 [63, 64], LiCrO_2 und LiMnO_2 [65]. Verbindungen mit einer Spinellstruktur wie LiMn_2O_4 bieten ein dreidimensionales Netzwerk. Zu den eindimensionalen Vertretern mit Röhrenstruktur gehören Phospho-Olivine wie LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 und LiNiPO_4 , einschließlich Misch- und dotierten Verbindungen. Für eine schnelle Diffusion ist jeweils eine hohe Ordnung der Materialien erforderlich. [19, 66-68]

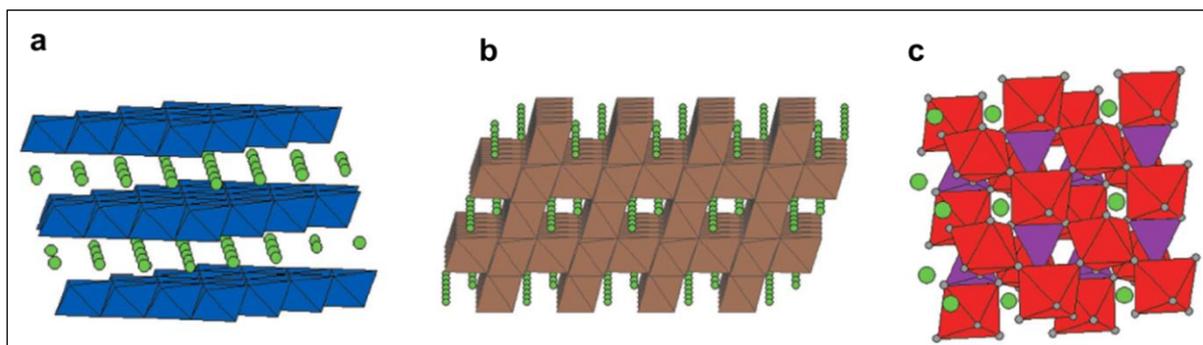


Abbildung 2.8: Typische Kathodenstrukturen von Lithium-Ionen-Zellen. (a) Schichtstruktur (z.B. LiCoO_2), (b) Spinellstruktur (z.B. LiMn_2O_4) und (c) Olivinstruktur (z.B. LiFePO_4). Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [66].

Zu Beginn der Entwicklung der Lithium-Ionen-Zelle wurde eine Reihe von Verbindungen als mögliche Kathodenmaterialien untersucht. Dazu gehörten Metalloxide oder Übergangsmetall-Chalkogenide wie LiWO_2 , LiMoO_2 , LiTiS_2 oder LiVS_2 , und erste Schichtoxide wie LiV_2O_5 oder LiMoO_3 . [19, 60, 69-71] Die ersten großen Erfolge, vor allem im kommerziellen Bereich, wurden aber erst mit Lithium-Übergangsmetallkomplexen erzielt. Die wichtigsten Vertreter dabei sind die schon

erwähnten Verbindungen LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2 . Ebenso LiMn_2O_4 , welches sowohl als Anode als auch Kathode eingesetzt werden kann und einen zweistufigen Entladeprozess in den Bereichen 3 und 4 V vs. Li^+/Li aufweist, wurde interessant [72, 73]. Dadurch waren höhere Arbeitspotentiale und Kapazitäten möglich. Außerdem verringerten sich die irreversiblen Verluste signifikant. Durch Kombinationen zu Mischoxiden wie z.B. $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ und Variation der Metallzusammensetzungen können ausreichend hohe Kapazitäten und Arbeitspotentiale von über 4 V vs. Li^+/Li erreicht werden. Auf einzelne wichtige Verbindungen dieser Gruppen und weitere interessante Materialien wird im Folgenden genauer eingegangen.

LiCoO_2 ist das seit seiner Entdeckung als geeignetes Kathodenmaterial 1980 [62] am weitesten verbreitete Standardmaterial für die Kathode in Lithium-Ionen-Zellen. Zu den Vorteilen dieser Verbindung gehören eine hohe mittlere Potentiallage von 3,9 V vs. Li^+/Li , eine hohe Zyklenstabilität und eine geringe Tendenz zur oxidativen Zersetzung. [19, 62, 74] Die Kapazität ist mit etwa 130 mAh/g relativ gering. Dies liegt daran, dass nur 50 % des interkalierten Lithiums wieder deinterkaliert werden kann. Die weitere Lithium-Auslagerung führt zu einer Phasenumwandlung des trigonalen in das monokline Li_xCoO_2 . Hervorgerufen wird dies durch die Ausbildung einer Überstruktur des Lithiums auf der Lithiumlage. [75, 76] Das Endprodukt CoO_2 ist wiederum hexagonal und weist wie LiCoO_2 eine Schichtstruktur auf, allerdings mit der Stapelfolge AB (CdI_2 Typ) anstatt ABC (CdCl_2 Typ) [77]. Aufgrund des steigenden Cobaltpreises und dem Wunsch nach Verbindungen mit höheren Potentialen ist man weiterhin auf der Suche nach alternativen Kathodenmaterialien.

LiNiO_2 ist isostrukturell zu LiCoO_2 , weist niedrigere Kosten, ein besseres Hochstromverhalten und eine höhere spezifische Kapazität von 200 mAh/g auf. Die mittlere Zellspannung liegt bei 3,8 V. [63, 64, 68, 78, 79] Trotzdem weist LiNiO_2 zu viele Nachteile für einen kommerziellen Einsatz auf. Die Verbindung zeigt ein hohes Ausmaß an Elektrolytzersetzung, eine teure Synthese und eine thermische Instabilität des deinterkalierten Materials mit einer heftigen exothermen Reaktion mit organischen Elektrolyten bei $x < 0,25$ in Li_xNiO_2 und einer Onsettemperatur von 200 °C. [19, 64, 68, 78, 80] Des Weiteren zeigt LiNiO_2 aufgrund der ähnlichen Radien von Lithium und Nickel einen hohen Unordnungsgrad [19]. Um diese Nachteile, vor allem die Gitterfehlstellen und die Instabilität bei niedrigen Lithiumgehalten, auszuräumen, gab es etliche Versuche, Teile des Nickels durch beispielsweise Cobalt, Eisen, Magnesium und/oder Aluminium zu ersetzen [81-85]. Dies erniedrigt generell jedoch die Energiedichte aufgrund der niedrigeren Spannungslagen.

Die großen Vorteile von LiMnO_2 liegen im niedrigen Preis und der guten Umweltverträglichkeit. Die Kapazität liegt bei etwa 190 mAh/g. [19, 65, 68] Im delithiierten Zustand findet allerdings eine irreversible Phasenumwandlung in den Spinelltyp statt. Daraus ergibt sich eine schlechte Zyklenstabilität, da sich nach und nach der orthorhombische Typ des LiMnO_2 in einen tetragonalen lithiierten Spinell umwandelt. [86-88]

Das lithiierte Manganoxid LiMn_2O_4 in der Kristallstruktur des Spinells, auch Manganspinell genannt, zeigt ein hohes flaches Entladepotential von 4,0 V und eine Kapazität von etwa 120 mAh/g. Daneben weist es eine relativ hohe elektronische Leitfähigkeit, eine gute Stabilität gegen Überladung und damit hohe Sicherheit, sowie einen niedrigen Preis und gute Umweltverträglichkeit auf. [19, 68, 89] Bei 3,0 V gibt es ein weiteres Plateau, bei welchem allerdings Manganauflösung und durch den Jahn-Teller-Effekt des Mn^{3+} eine Gitterverzerrung auftritt [72, 90, 91]. Dies führt zu einer schlechten Zyklenstabilität, weswegen im Normalfall nur das Plateau bei 4,0 V genutzt wird. Durch Dotierung mit Schwefel, Magnesium oder Zink kann das Material stabilisiert werden [89, 92]. Kommerziell werden Manganspinelle meist stabilisiert und in Gemischen mit anderen Aktivmaterialien wie LiNiO_2 oder LiCoO_2 eingesetzt. So können die positiven Eigenschaften der unterschiedlichen Komponenten kombiniert werden. Jeong et al. [93] zeigten beispielsweise, dass die Entladekapazität sowie die Zyklenstabilität durch das Mischen mit $\text{Li}[\text{Li}_{1/15}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/5}\text{O}_2]$ verbessert werden.

Bei der Entwicklung neuer Verbindungen des Typs $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, kurz NMC, war die Idee, die stabile Kristallstruktur von LiCoO_2 , die höhere Kapazität von LiNiO_2 , sowie die besseren Sicherheitseigenschaften und Umweltverträglichkeiten von LiMnO_2 zu kombinieren. Liu et al. [94] führten 1999 die erste Synthese eines Ni-Mn-Co-Mischoxids durch und zeigten, wie mittels Stöchiometrieänderung Eigenschaften wie Kapazität und Zyklenstabilität verändert werden können. Auch die Ionenladungen der einzelnen Elemente variieren je nach Zusammensetzung [95, 96]. Eine typische Zusammensetzung des NMC ist $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, welche erstmals von Ohzuku und Makimura 2001 vorgestellt wurde [97], und sehr gute Eigenschaften aufweist. Neben einer Kapazität von 150 mAh/g bei Zyklisierung zwischen 3,5 und 4,2 V zeichnet sich dieses Material durch eine hohe Zyklenstabilität auch bei hohen Strömen, nur 2 % Volumenänderung während der Ein- und Auslagerung von Lithium, sowie guten Sicherheitseigenschaften aus. [97-100] Die hohe Kapazität wird allerdings wieder etwas durch die niedrigere Spannungslage von 3,7 V kompensiert, so dass die Verbindung bezüglich der spezifischen Energie mit LiCoO_2 vergleichbar ist. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ besitzt eine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur, eine geordnete Form des Steinsalztyps, mit einer ABC-Schichtfolge des Sauerstoffs und alternierenden Lagen an Li und M ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ und Mn). Eine auf $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]R30^\circ$ (Notation nach Wood) basierende Überstruktur ist wahrscheinlich und in Abbildung 2.9 dargestellt. [101, 102] In dieser Zusammensetzung sind die Ionenladungen hauptsächlich Mn^{4+} , Co^{3+} und Ni^{2+} [96, 103]. Auch überlithiierte Formen $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_{1-x}$ existieren.

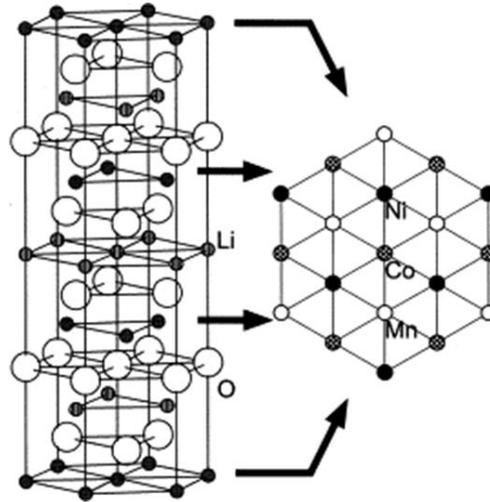


Abbildung 2.9: Modell der Überstruktur von NMC mit einer $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]R30^\circ$ -Anordnung der $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Schichten. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [101].

Eine relativ neue Klasse positiver Elektrodenmaterialien stellen die Olivine ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$) dar ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \dots$) [104-106]. Der einzige kommerziell verbreitete Vertreter ist das Lithiumeisenphosphat mit einer reversiblen spezifischen Kapazität von 170 mAh/g und einer sehr flachen Entladekurve bei etwa 3,4 V. Dieses Potential ergibt sich aus dem Gleichgewicht der zwei Phasen LiFePO_4 und FePO_4 . Einer der größten Vorteile ist die Stabilität der Kristallstruktur und die damit verbundene Sicherheit und langsame Degradation und Zyklenstabilität des Materials auch bei hohen Strömen. Zu den weiteren Vorteilen gehören eine hohe Überladeresistenz, der niedrige Preis und eine gute Umweltverträglichkeit. [68, 71] Ein wesentlicher Nachteil von LiFePO_4 ist die schlechte Leitfähigkeit, wodurch die theoretische Kapazität nur mit niedrigen Strömen oder bei hohen Temperaturen erreicht wird [107, 108]. Eine Verbesserung der Leitfähigkeit kann durch den Aufbau der Kathode aus Nanopartikeln, welche mit leitfähigem Kohlenstoff beschichtet bzw. in eine Kohlenstoffmatrix eingebettet sind, erreicht werden [109]. Ebenso steigert das Dotieren mit z.B. Al, Nb, Ni, Mn, Mg, W, Ti oder Zn die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen [66, 104, 110].

Um noch höhere Energie- und Leistungsdichten zu erhalten, wurden auch einige „5 V Materialien“ untersucht. Dazu gehören beispielsweise LiCoPO_4 und LiNiPO_4 mit Nennspannungen von 4,8 bzw. 5,1 V vs. Li^+/Li [111], oder $\text{Li}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$ [112], $\text{Li}_2\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,2}\text{O}_8$ [113] und $\text{LiM}_x\text{Ni}_{0,5-x}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Mg}$) [114]. Ein grundlegendes Problem, welches sich bei Anwendung solcher Materialien ergibt, ist momentan noch die Verfügbarkeit geeigneter Elektrolyte, die auch bei Potentialen im Bereich von 5 V stabil sind und sich nicht oxidativ zersetzen.

Als Stromableiter für die Kathode wird Aluminium verwendet. Dies liegt am geringen Gewicht, dem niedrigen Preis sowie der Verfügbarkeit in hoher Reinheit. Daneben bildet Aluminium bei niedrigen Potentialen eine schützende Aluminiumoxidschicht

aus, die die elektrochemische Stabilität des Substrates erhöht. Bei der Verwendung von beispielsweise LiPF_6 oder LiBF_4 im Elektrolyten, bilden sich bei hohen Potentialen weitere, fluorhaltige Passivierungsschichten auf der Oberfläche aus. Diese bestehen unter anderem aus AlF_3 und schützen den Ableiter vor Korrosion. Die Legierungsbildung mit Lithium bei tiefen Potentialen schließt die Verwendung als Stromableiter für Anode aus. [115, 116]

2.5 Separator

Der Separator bildet die elektrisch isolierende Schutzschicht zwischen den Elektroden, durch die ein zuverlässiger und dauerhafter Schutz gegen einen Kurzschluss gewährleistet sein muss. Neben der Anforderung ein elektrischer Isolator zu sein, muss der Separator somit ebenfalls mechanisch und chemisch stabil, formstabil und temperaturbeständig sein. Für hohe Energie- und Leistungsdichten sind dünne, hochporöse Separatoren nötig, was sich allerdings wiederum auf die Sicherheit auswirkt. Weitere wichtige Eigenschaften sind eine gleichmäßige Porosität für einen homogenen Fluss und somit Ausnutzung der Aktivmaterialien, eine leichte Benetzbarkeit mit dem Elektrolyten zur einfachen und schnellen Befüllung der Zelle, sowie ein sicheres Festhalten des Elektrolyten durch eine entsprechende Porosität für einen guten Ionentransport [117, 118]. In Zellen mit Polymerelektrolyten dient der Elektrolyt selbst als Separator.

Die Separatoren für Lithium-Ionen-Zellen können prinzipiell in drei verschiedene Typen eingeteilt werden [118]: Mikroporöse Polymermembrane (hauptsächlich teilkristalline Polyolefine wie PE oder PP), Faservliesstoffe (z.B. aus Zellulose, Glasfasern, keramische Fasern, Polyolefine, PA, PTFE, PVDF, PVC, ...) und anorganische Kompositseparatoren (poröses Vlies aus sehr feinen anorganischen Partikeln und etwas Binder), welche auch „keramische Separatoren“ genannt werden. Die erste Gruppe zeichnet sich dabei durch eine geringe Dicke, die zweite durch eine hohe Porosität und die dritte durch eine extrem gute thermische Stabilität aus. Um die Vorteile der einzelnen Typen zu vereinen, werden auch Kombinationen genutzt. Beispielsweise werden Faservliese mit porösen Keramikschichten wie Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid beschichtet. Obwohl der Keramikseparator gute Benetzungseigenschaften und eine gute thermische Stabilität aufweist, kann er der mechanischen Beanspruchung bei den meisten Fertigungsverfahren von Lithium-Ionen-Zellen nicht standhalten, und erhält in diesem Fall die nötige Flexibilität durch ein Faservlies.

2.6 Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt den Ionentransport zwischen den Elektroden sicher und schließt so den Stromkreis. Die Ionenleiter lassen sich grob in Festkörper, Flüssigkeiten, Gele und Polymere unterteilen. Zu den festen Leitern gehören beispielsweise Keramiken und Gläser, zu den flüssigen Leitern protische und aprotische Salzlösungen sowie ionische Flüssigkeiten. Für Lithium-Ionen-Zellen kommen aufgrund der stark reduzierenden Anoden bzw. stark oxidierenden Kathoden trotz ihrer sehr guten Löslichkeit für Salze keine wässrigen oder protischen Lösungsmittel in Frage. Im Folgenden soll nur auf aprotische Systeme eingegangen werden, da die anderen genannten Elektrolyte in dieser Arbeit ebenfalls keinen Einsatz finden.

Die meisten Elektrolyte für Lithium-Ionen-Zellen bestehen aus minimal zwei aprotischen, organischen Lösungsmitteln und einem darin gelösten Lithiumsalz. Der Einsatz mehrerer Lösungsmittelkomponenten kommt daher, dass die unterschiedlichen, sich oft widersprechenden Anforderungen nicht durch eine einzelne Komponente abgedeckt werden können. Ein guter Elektrolyt muss folgende Eigenschaften besitzen: [119, 120]

- Hohe Löslichkeit für Salze, d.h. eine hohe Polarität und hohe Permittivität
- Guter Ionentransport, d.h. eine geringe Ionenassoziation zwischen Li^+ und dem Anion, sowie eine niedrige Viskosität
- Elektrischer Isolator
- Elektrochemische Stabilität im Potentialbereich der Elektroden
- Inertheit gegenüber den anderen Zellkomponenten
- Niedriger Schmelzpunkt und hoher Siedepunkt (hoher Flüssigkeitsbereich)
- Hoher Flammpunkt und niedriger Dampfdruck
- Nicht toxisch und wirtschaftlich

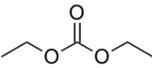
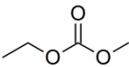
Allerdings tendieren nahezu alle verfügbaren Elektrolytformulierungen zur reduktiven bzw. oxidativen Zersetzung an den Elektroden. Das Ausmaß dieser Zersetzung wird durch die Fähigkeit des Systems, eine schützende SEI ausbilden zu können, bestimmt (kinetischer Schutz). Um diese und weitere gewünschte Eigenschaften zu optimieren, werden häufig noch Additive in geringer Konzentration hinzugegeben.

2.6.1 Lösungsmittel

Aus den oben geforderten Eigenschaften ergeben sich als am häufigsten eingesetzte Lösungsmittel zyklische und lineare Carbonate. Um die jeweiligen Nachteile der reinen Lösungsmittel zu kompensieren, werden Mischungen von mindestens zwei

Komponenten verwendet. Die wichtigsten Lösungsmittelvertreter sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Eigenschaften ausgewählter Lösungsmittel für Elektrolyte [119].

Lösungsmittel	Struktur	Smt. / °C	Sdt. / °C	η / cP @25°C	ϵ @25°C	ρ / D
EC		36,4	248	1,90 (@40°C)	89,78	4,61
PC		-48,8	242	2,53	64,92	4,81
DEC		-74,3	126	0,75	2,81	0,96
EMC		-53	110	0,65	2,96	0,89
DMC		4,6	91	0,59 (@20°C)	3,11	0,76

Gängig sind Elektrolytformulierungen basierend auf Ethylencarbonat (EC). EC besitzt eine hohe Permittivität und ist essentiell für eine gute SEI-Bildung. Jedoch zeigt reines EC eine hohe Viskosität und eine schlechte Lithiumionenleitfähigkeit, was die Zugabe eines oder mehrerer niedrig siedender Alkylcarbonate wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) erforderlich macht. Die Untersuchung der Einflüsse einzelner Komponenten auf die SEI-Bildung und anschließende Zellperformance ist Bestandteil dieser Arbeit. Die Ausbildung der SEI und die Verdrängung von Propylencarbonat (PC) durch EC wird in Kapitel 2.7 genauer diskutiert.

2.6.2 Leitsalz

Durch die Zugabe von Lithium-Leitsalzen wird die Ionenleitfähigkeit im Elektrolyten erreicht. Die Auswahl an Lithiumsalzen, die eine ausreichende Löslichkeit und Dissoziation sowie elektrochemische Stabilität besitzen, ist sehr begrenzt. Die Anionen sollten schwache Lewis-Basen und groß sein, und eine delokalisierte Ladung aufweisen. Ebenso ist der Einfluss auf die SEI-Bildung (siehe Kapitel 2.7) nicht zu vernachlässigen. Die gängigsten Vertreter, die dafür infrage kommen, sind Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6) und Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6).

Bisher gibt es kein Leitsalz, das alle Anforderungen erfüllt. LiClO_4 besitzt eine hohe Leitfähigkeit, eine hohe elektrochemische Stabilität, ist stabil gegen Feuchtigkeit und lässt die Bildung einer SEI mit hoher Ionenleitfähigkeit zu (keine Bildung von LiF).

[119, 121, 122] Die Nachteile sind eine schlechte thermische Stabilität und eine hohe Reaktivität gegenüber organischen Spezies, infolgedessen von diesem Leitsalz schon in den 1970er Jahren im industriellen Bereich Abstand genommen wurde [123, 124]. LiAsF_6 scheidet im kommerziellen Bereich schon aufgrund seiner Toxizität aus. Durch die Reduktion von As(V) entstehen die sehr giftigen Produkte As(0) und As(III). LiBF_4 besitzt eine sehr geringe Dissoziationskonstante und eine daraus resultierende schlechte Ionenleitfähigkeit [125], und findet deshalb im kommerziellen Bereich ebenfalls keinen Einsatz. LiPF_6 besitzt zwar eine relativ geringe thermische Stabilität und hohe Hydrolyseempfindlichkeit, kann aber in der Gesamtheit durch eine hohe Leitfähigkeit, eine hohe elektrochemische Stabilität, der Fähigkeit zur guten SEI-Ausbildung beizutragen, und der guten Passivierung des Aluminiumableiters, überzeugen. [126-128] Somit wurde LiPF_6 ab 1990, nachdem es gelungen war, dieses in genügender Reinheit herzustellen ($\text{HF} < 10 \text{ ppm}$) und von Sony in der ersten Generation von Lithium-Ionen-Zellen verwendet wurde, zum am häufigsten eingesetzten Leitsalz [129].

Daneben befanden und befinden sich noch viele weitere Lithiumsalze in der Untersuchung ihrer Einsatzmöglichkeiten in Lithium-Ionen-Zellen. Interessante Vertreter in der aktuelleren Literatur sind Salze auf Basis von Boranionen wie z.B. Lithium bis(oxalato)borat ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, kurz LiBOB) [130, 131] oder dessen partiell fluoriertes Derivat Lithium difluoro(oxalato)borat ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, kurz LiDFOB) [132-135]. LiBOB besitzt eine hohe Temperaturstabilität und ist in der Lage die SEI zu stabilisieren [130, 131, 136]. Die Idee von LiDFOB war die Vereinigung der Vorteile von LiBOB und LiBF_4 (bessere Performance bei tiefen Temperaturen) durch Kombination beider Strukturen, was tatsächlich gelang [137]. LiDFOB zeigt gegenüber LiBOB eine bessere Löslichkeit und somit resultierend eine niedrigere Viskosität, Impedanz und Zyklenstabilität. Weitere erwähnenswerte Salze sind Lithium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat ($\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, kurz LiFAP: Lithium fluoroalkylphosphat) [138, 139] und Dilithium dodecafluorododecaborat ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$) [140].

Obwohl jedes neue Salz in irgendeiner Art und Weise einzelne Elektrolyteigenschaften verbessert, muss deren Berechtigung als Ersatz für LiPF_6 erst noch genauer überprüft werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden unter anderem auch die Einflüsse verschiedener Leitsalze und Leitsalzkombinationen auf die Formation (SEI-Bildung) und Zellperformance untersucht.

2.6.3 Additive

Um die Gesamteigenschaften eines Elektrolyten weiter zu verbessern, werden Additive mit spezifischen Eigenschaften in geringer Konzentration zugegeben. Die am häufigsten eingesetzten Additive zielen auf die Ausbildung einer effektiveren SEI

und den Überladeschutz ab. Daneben gibt es noch viele weitere Einsatzmöglichkeiten für Additive wie Kathodenschutz, Flammschutz, verbesserte Elektrodenbenetzung und Leitfähigkeit, Stabilisation von Leitsalzen oder Korrosionsschutz für die Ableiter.

Prinzipiell kann jedes Molekül, welches elektrochemisch instabiler ist als der Elektrolyt, beziehungsweise mit Zersetzungsprodukten des Elektrolyten reagiert, oder in irgendeiner anderen Art und Weise einen Oberflächenfilm ausbildet oder einen solchen beeinflussen kann, als mögliches SEI-Additiv angesehen werden. Aus diesem Grund wurden und werden eine Vielzahl an potentiellen Elektrolytzusätzen untersucht. Vinylencarbonat (VC) hat sich dabei bisher als das aussichtsreichste und am häufigsten eingesetzte Additiv herausgestellt [141-144]. VC kann über die Doppelbindung oder die Carbonatgruppe polymerisieren und sich als schützende Passivierschicht auf der Graphitoberfläche abscheiden. Das Reduktionspotential von VC liegt dabei deutlich über dem Zersetzungspotential von EC und PC. Weitere aussichtsreiche oder erfolgreich untersuchte Additive zur Verbesserung der SEI bzw. zur Verhinderung der Co-Interkalation von Lösemittelmolekülen in den Graphit sind Vinylethylencarbonat (VEC) [145, 146], Fluorethylencarbonat (FEC) [147, 148], Propansulton [149, 150], verschiedene Sulfite wie Ethylensulfit (ES) [151, 152] oder Propylensulfit [152, 153], sowie die schon erwähnten Leitsalze LiBOB und LiDFOB.

2.7 Formation und SEI-Bildung

2.7.1 Anodenverluste

Während des ersten Lade-/Entladezyklus kommt es bei Lithium-Ionen-Zellen mit graphitischen negativen Elektroden zu erheblichen irreversiblen Lithiumverlusten durch die Reduktion von Elektrolytbestandteilen und damit einhergehender SEI-Bildung auf der Graphitoberfläche. Auch andere Anoden zeigen dieses Verhalten, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle [154], Silicium [155], Silicium-Kupfer [156] oder Zinn [157]. In diesem Kapitel wird nur auf die SEI-Bildung auf graphitischen Oberflächen eingegangen.

Die SEI ist eine sehr komplexe, inhomogene Passivierschicht, die sich hauptsächlich während des ersten Ladeschrittes vor der Lithiuminterkalation in den Graphit durch die Reaktion von Elektrolytbestandteilen mit Lithium ausbildet [158-160]. Der Name „Solid Electrolyte Interphase“ wurde von Peled [154] geprägt, da sich diese Schicht ähnlich einem Festkörperelektrolyten ohne elektronische Leitfähigkeit verhält. Die Ausbildung der SEI kommt durch die hohe Reaktivität des Lithiums zustande, das mit Elektrolytbestandteilen reagiert. Diese Passivierschicht schützt den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung und die Anode vor Co-Interkalation von Lösungsmittelmolekülen in den Graphit und damit verbundener Exfoliation. Lithium-Graphit-Interkalationsverbindungen sind bisher in allen bekannten Elektrolyten instabil und

werden durch die SEI kinetisch vor der thermodynamisch begünstigten Elektrolytzersetzung geschützt. Die Güte der SEI beeinflusst somit die Sicherheit, Alterung und Performance einer Lithium-Ionen-Zelle in sehr hohem Maße. Für einen sicheren und langen Betrieb einer Lithium-Ionen-Zelle sollte die SEI keine elektronische Leitfähigkeit zur Vermeidung weiterer Elektrolytzersetzung, eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit, eine einheitliche Morphologie und chemische Zusammensetzung für eine homogene Stromverteilung, eine geringe Löslichkeit im Elektrolyten zur Vermeidung der SEI-Auflösung und dauerhaften Neubildung, eine gute Haftung, sowie mechanische Stabilität, aber auch Flexibilität aufweisen [119]. Die Flexibilität der SEI ist von großer Bedeutung, bedenkt man die hohen Volumenänderungen während der Lithiuminterkalation und -deinterkalation. Weiterhin sollte die SEI so geringe Lithiumverluste wie möglich nach sich ziehen und dünn sein. Die Eigenschaften der SEI werden durch Parameter wie Temperatur, Strom, Spannung, vor allem auch durch die Wahl des Elektrolyten und der Aktivmaterialien bestimmt. Diese Punkte werden in Kapitel 2.7.3 diskutiert. Ebenso findet sich für viele Graphite eine Korrelation zwischen den auftretenden Verlusten und der BET-Oberfläche [40, 161].

Die Interkalation des Lithiums in den Graphit ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Das Vorhandensein einer SEI schützt den Graphit vor der Interkalation von solvatisiertem Li^+ und somit vor der Exfoliation, was zur Zerstörung der Graphitstruktur und hohen irreversiblen Kapazitätsverlusten führen kann, vor allem wenn die Solvathülle des Lithiumions unter Gasentwicklung reduziert wird. Eine gute SEI schützt den Graphit, indem das Lithiumion seine Solvathülle beim Durchdringen dieser Schicht abstreift.

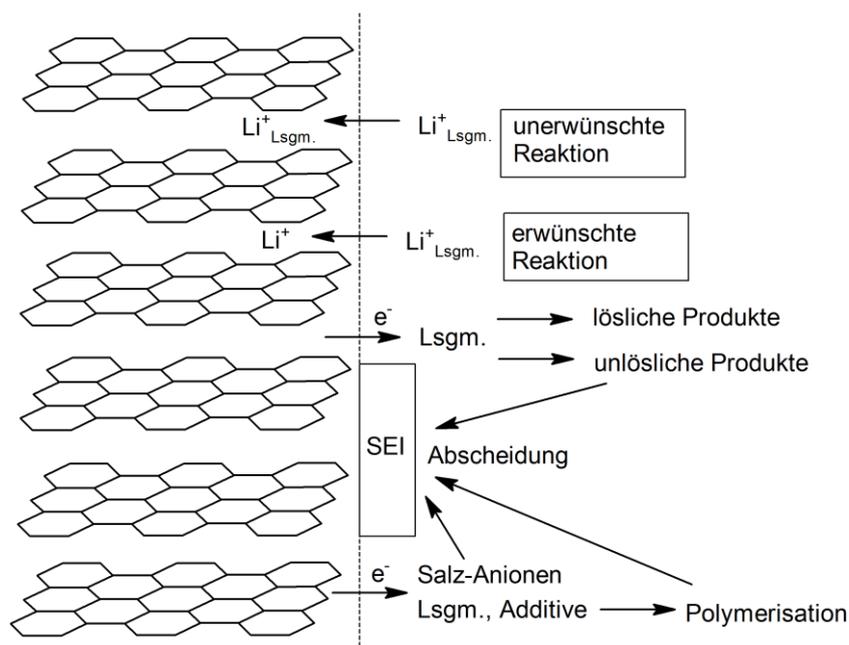


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Ausbildung und Funktion der SEI als Schutzschicht zur Verhinderung der Co-Interkalation von Lösemittel. Abbildung nach [162].

Peled untersuchte 1990 das elektrochemische Verhalten von Alkali- und Erdalkalimetallen in nichtwässrigen Elektrolyten, und kam zu dem Schluss, dass sich auf der Oberfläche eine Art Passivierschicht ausbilden muss, die das Metall vor weiterer Reaktion mit dem Elektrolyten schützt. Dahn et al. [163] waren dann die ersten, die den Kapazitätsverlust des ersten Zyklus einer Graphitelektrode der Bildung einer SEI zuordneten. Sie fanden außerdem, dass der irreversible Verlust proportional zur spezifischen Oberfläche des Graphits ist. Aurbach et al. [164] untersuchten verschiedene Kohlenstoffe wie Ruß, Graphit und Kohlenstofffasern, und fanden heraus, dass sich bei Verwendung der gleichen Lösungsmittel, Leitsalze und Additive gleichartige SEI-Schichten ausbilden wie auf Lithiummetall. Die Zusammensetzung der SEI hängt dabei hauptsächlich vom verwendeten Elektrolyten und weniger von der Art des Kohlenstoffes ab [165]. Umfangreiche Untersuchungen mit Hilfe verschiedenster spektroskopischer Methoden ergaben, dass die Hauptkomponenten der SEI aus Zersetzungsprodukten der Elektrolytlösungsmittel und Leitsalze bestehen. Dazu gehören typischerweise, vor allem bei Ethylencarbonat-basierten Elektrolyten, anorganische und organische Lithiumsalze wie Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Lithiumalkylcarbonate (ROCO_2Li), Lithiumalkylcarboxylate (RCOOLi) und Lithiumalkoxide (ROLi). [166-170] Bei der Verwendung von Leitsalzen wie Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumhexafluoroarsenat oder Lithiumtetrafluoroborat entsteht daneben noch das schlecht ionenleitende Lithiumfluorid (LiF) [122, 158, 168, 170, 171]. Li_2O und LiOH können allerdings auch durch die Zersetzung von Li_2CO_3 , z.B. durch Sputtern mit Ar^+ bei Tiefenprofiluntersuchungen, entstehen [168, 172]. Dies muss bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Für den Aufbau der SEI wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Aurbach und Zaban entwickelten ein Impedanzmodell mit einer SEI bestehend aus mehreren Subschichten [173, 174]. Peled et al. schlugen eine Mosaikstruktur der SEI als Modell vor, welches außerdem einen Einfluss der Korngrenzen zwischen den Mikrophasen im Ersatzschaltbild des Impedanzmodells berücksichtigt [175]. Prinzipiell ist man sich aber einig, dass die SEI aus einer dicken äußeren Schicht (μm -Bereich), welche hauptsächlich aus organischen Bestandteilen besteht, sehr porös und für den Elektrolyten durchlässig ist, und einer inneren dichteren Schicht (nm -Bereich), welche hauptsächlich aus anorganischen Zersetzungsprodukten besteht und nur eine Permeabilität für Lithiumionen aufweist, besteht [19, 168]. 2007 beschrieben Bryngelsson et al. [176] die Dynamik der SEI. So wurde gezeigt, dass sich die SEI-Zusammensetzung sowie die Dicke je nach Lithierungsgrad des Graphits unterscheiden.

Zur Erklärung der SEI-Bildung auf den Oberflächen von negativen Elektroden wurden verschiedene, teils kontroverse, Modelle entwickelt. Das Modell von Peled [154], das sich auf die Ausbildung einer SEI auf Erdalkalimetallen bezieht, besagt, dass sich die SEI sofort bei Kontakt der Elektrode mit dem Elektrolyten ausbildet und die Reduktion der Elektrolytbestandteile nicht spezifisch ist [119, 154]. Die Dicke der

Schicht wird durch die Reichweite des Elektronentunnels bestimmt. Dahn et al. [163] erweiterten dieses Modell auf kohlenstoffbasierende Elektroden mit der Annahme, dass sich aufgrund ähnlicher Potentiale von Lithium und Li_xC_6 ähnliche Oberflächenschichten ausbilden, allerdings erst schrittweise nach dem Kontakt mit dem Elektrolyten. Hierbei wird angenommen, dass bestimmte Elektrolytbestandteile bevorzugt reduziert werden. Diese Reaktionen treten im Idealfall nur während der Erstladung auf, und weitere Elektrolytzersetzungen nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche zeigen sich nicht. Im Gegensatz zur reinen Oberflächenreaktion bei der Ausbildung der SEI, schlugen Besenhard et al. [177] das Modell des GIC (Ternary Graphite Intercalation Compound) vor. Ausgehend von der bereits bestehenden Tatsache, dass Graphit Interkalationsverbindungen mit Lösungsmittelmolekülen eingehen kann [178-180], wird hier angenommen, dass die SEI-Bildung über eine ternäre Anfangsverbindung ($\text{Li}(\text{Lsgm.})_x\text{C}_y$) und deren Zersetzung nahe der Graphitkanten erfolgt. Es kommt zu einer Co-Interkalation des Lösungsmittels und anschließenden Zersetzung. Der so entstehende Schutzfilm kann auch in die Graphitschichten hineinragen. Der Mechanismus dieser Art der Filmbildung ist schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt.

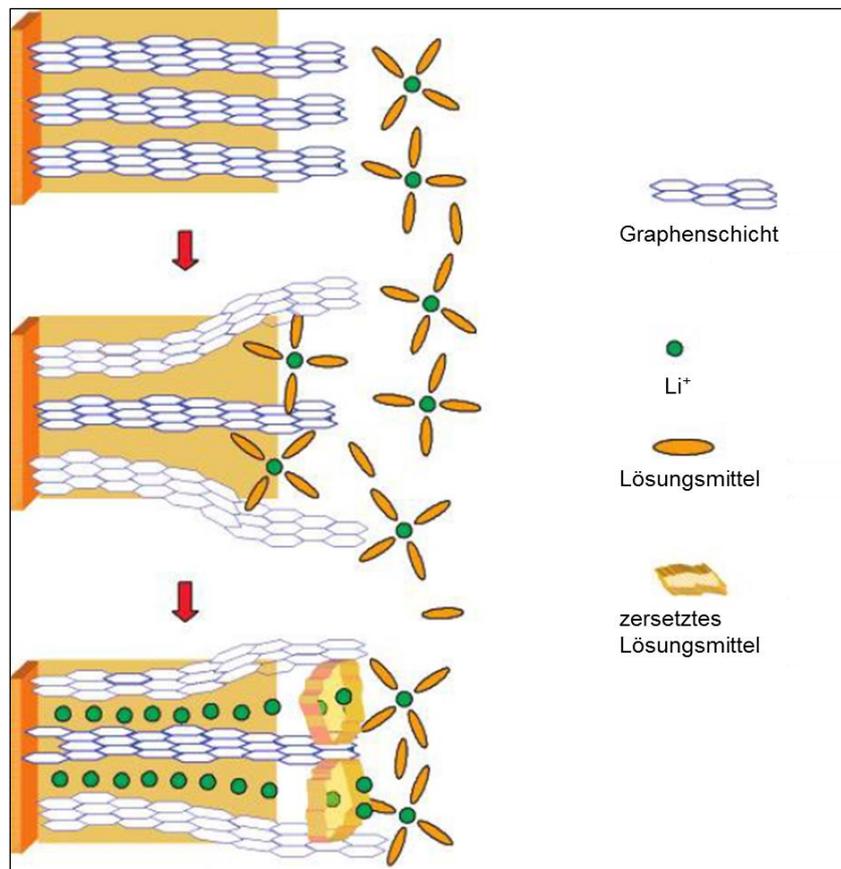


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Mechanismus zur SEI-Bildung über die Co-Interkalation von Lösungsmittel und Zersetzung der gebildeten ternären Verbindung ($\text{Li}(\text{Lsgm.})_x\text{C}_y$) nahe der Graphitoberfläche. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [119].

Bevor überhaupt eine Reduktion stattfindet, wandert das solvatisierte Lithiumion an die negativ polarisierte Oberfläche des Graphits und wird zwischen den Graphenschichten interkaliert. Hierbei formt sich das ternäre GIC, welches nach kurzer Zeit zersetzt wird. Durch Anlegen hoher Potentialvorschubgeschwindigkeiten bei einer Cyclovoltammetrie verläuft dieser Prozess teilweise reversibel und die solvatisierten Ionen können wieder aus dem Graphit diffundieren. Die reduktive Zersetzung der interkalierten Elektrolytkomponenten führt zur SEI, deren Ausbreitung sich über die Graphitkanten bis in die Hohlräume der Zwischenschichten ausbreitet. Zum Nachweis der ternären GIC-Verbindungen zeigte Besenhard dilatometrisch eine Kristallausdehnung von 150 % bei Erreichen des Co-Interkalationspotentials. XRD-Messungen verschiedener anderer Gruppen bestätigten ebenfalls die Zunahme des Abstandes zwischen den Graphenschichten am Potential der Co-Interkalation [181-183].

Dass die katalytische Aktivität der frischen Graphitoberfläche ebenfalls die SEI-Bildung beeinflusst, wird durch zwei verschiedene Phänomene verdeutlicht: die starke Ortsabhängigkeit der SEI-Zusammensetzung [184, 185], sowie der Einfluss einer Oberflächenmodifikation des Graphits auf die SEI-Bildung. Der erste Effekt bezieht sich auf die Tatsache, dass sich auf prismatischen Flächen von HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) eher anorganische Komponenten in der SEI, und auf Basalflächen eher organische Verbindungen finden. Der zweite Punkt wird bestätigt durch eine Oberflächenmodifikation, z.B. chemische Oxidation [186-189] oder physikalische Beschichtung [190, 191], welche die katalytische Aktivität des Graphits herabsetzt oder deaktiviert, und somit die SEI-Bildung vereinfachen und die Gasentwicklung verringern kann.

Der Einfluss der verwendeten Elektrolytformulierung auf das Ausmaß der Exfoliation wurde bereits ausführlich beschrieben [192-194]. So zeigte sich bei Propylencarbonat (PC), welches zu Beginn der Entwicklung der Lithium-Ionen-Zelle aufgrund seiner guten Eigenschaften wie hohe Dielektrizitätszahl, niedrige Viskosität und gute Löslichkeit für viele Leitsalze ein weit verbreiteter Elektrolyt war, schnell, dass es bei dessen Verwendung in graphitischen Systemen zu starken Exfoliationsreaktionen und damit verbundener kurzer Lebensdauer der Batterie kommt. An ersten Untersuchungen zeigten sich Zersetzungsreaktionen des Lösungsmittels bei Potentialen im Bereich 0,6 - 0,8 V unter Freisetzung von Propylen [178, 195]. Der Effekt der Exfoliation wird durch die Co-Interkalation von Lösungsmittelmolekülen beschrieben, welche sich unter Gasentwicklung zwischen den Graphenschichten zersetzen und diese auseinanderdrücken [196]. Durch die Arbeit von Dahn et al. [163] wurde später erstmals demonstriert, dass mit der Variation von Elektrolytkomponenten die Exfoliation von Graphit reduziert bzw. verhindert werden kann. Ethylencarbonat (EC) wurde zum unabdingbaren Lösungsmittel in Lithium-Ionen-Zellen. EC unterscheidet sich von PC zwar nur im Fehlen einer Methylgruppe, jedoch reicht diese Strukturänderung aus, um die Interkalation von Lösungsmittelmolekülen und somit die Zerstörung des Graphits bei

Potentialen unterhalb von 0,8 V zu verhindern. Die Viskosität von reinem EC ist allerdings zu hoch, um es ohne den Zusatz von anderen Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität bei niedrigen Temperaturen verwenden zu können. Die geeignete Auswahl bzw. Kombination von Lösungsmitteln, insbesondere die Zugabe von Additiven, die die SEI-Bildung positiv beeinflussen, wurde in Kapitel 2.6.3 beschrieben.

Konzentrationspolarisationen haben ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf das Exfoliationsverhalten, und bei sehr niedrigen Strömen kann sogar EC Exfoliationen hervorrufen [197, 198]. Dies liegt an den zwei konkurrierenden kinetischen Prozessen der SEI-Bildung und der solvatisierten Co-Interkalation von Lithiumionen. Aufgrund unterschiedlicher Überspannungen dieser Reaktionen, kann mit der geeigneten Wahl der Stromdichte die Elektrolytzersetzung mit gleichzeitiger SEI-Bildung begünstigt werden. Bei einem genügend hohen Strom ist die Filmbildung schneller als die Co-Interkalation von Lösungsmittel [198]. In dieser Arbeit werden entsprechend den verwendeten Materialien und Elektrolyten nur genügend hohe Ströme angewandt.

Die SEI-Bildung tritt nicht, wie es den Anschein erwecken könnte, nur während der Erstladung, sondern über die gesamte Lebensdauer der Zelle auf. Vor allem bei unzureichender Ausbildung kommt es in den Folgezyklen zu weiteren Reduktionsreaktionen von Elektrolyt auf der Graphitoberfläche. Auch das Abbrechen oder Rissbildung, z.B. durch mechanische Belastung während des Zyklisierens, man bedenke die Volumenänderungen des Aktivmaterials, oder die erneute Auflösung von SEI-Bestandteilen führt zu erneuten Reduktionsreaktionen und eventuell sogar Co-Interkalationen von Elektrolyt. Die Dicke der SEI wächst im Laufe des Zellebens kontinuierlich an. Diese und weitere Effekte, die einen Einfluss auf die Alterung einer Lithium-Ionen-Zelle haben, werden in Kapitel 2.9 beschrieben.

2.7.2 Kathodenverluste

Auch auf der Kathodenseite werden Verluste während der Formation beobachtet. Ob es sich dabei ebenfalls um die Bildung einer Art SEI handelt, wird kontrovers diskutiert. Einerseits wird die Bildung eines Oberflächenfilms bei einigen Kathodenmaterialien beschrieben: z.B. auf $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ [199], LiMn_2O_4 [200-202], LiNiO_2 [201] und LiCoO_2 [203, 204]. Als Zersetzungsprodukte des Elektrolyten finden sich dabei typischerweise Li_2CO_3 , ROLi , ROCO_2Li , Polycarbonate und leitsalzspezifische Komponenten wie z.B. LiF bei Verwendung von LiPF_6 oder LiAsF_6 [201, 202]. Ebenso wie für Graphit, wurde für LiCoO_2 gezeigt, dass die Dicke der SEI abhängig vom Lithierungsgrad der Kathode ist [204].

Im Gegensatz dazu führten Kang et al. [99, 205] die auftretenden Lithiumverluste für einige Materialien nicht auf die Ausbildung von Oberflächenfilmen oder anderen parasitären Reaktionen zurück, sondern sahen in den Verlusten, die zumindest bei Betrieb der Batterie im konventionellen Spannungsbereich auftreten, lediglich einen

kinetischen Effekt. Diese „reversiblen Verluste“ bekommt man durch eine Tiefentladung, im Falle für $\text{Li}_{1,048}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0,952}\text{O}_2$ bis unter 1,5 V vs. Li^+/Li , zurück [99]. Eine solche Tiefentladung ist in Abbildung 2.12 wiedergegeben. Bei Erreichen von etwa 1,4 V vs. Li^+/Li tritt ein zusätzliches Spannungsplateau auf, mit dem die Bildung der überlithiierten Phase $\text{Li}_2(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ auf der Oberfläche der NMC-Partikel verknüpft wird. Dies geschieht durch eine erhöhte Aktivierungsenergie und dadurch erschwerte Diffusion von Lithiumionen, wenn die Lithiumkonzentration $(1-x)$ in $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ gegen 1 geht [99, 205-209]. Der einsetzende Spannungsabfall bei ca. 3,6 V wird somit auf die erhöhte Lithiumionenkonzentration und dem Auftreten der Phase $\text{Li}_2(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ auf der NMC-Partikeloberfläche zurückgeführt. Da sich die überlithiierte Phase nur durch eine kinetische Beschränkung bildet, verschwindet diese wieder nach einer gewissen Relaxationszeit (Abbildung 2.12). Kang et al. [99] schlugen dazu einen zweistufigen Relaxationsprozess vor. Im ersten Schritt tritt die Lithiumdiffusion über die $\text{Li}_2(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2 - \text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - Phasengrenze auf, was somit einer Phasenumwandlung entspricht und sich als Plateau äußert (Bereich I), und einer anschließenden trägeren Diffusion innerhalb des $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (Bereich II).

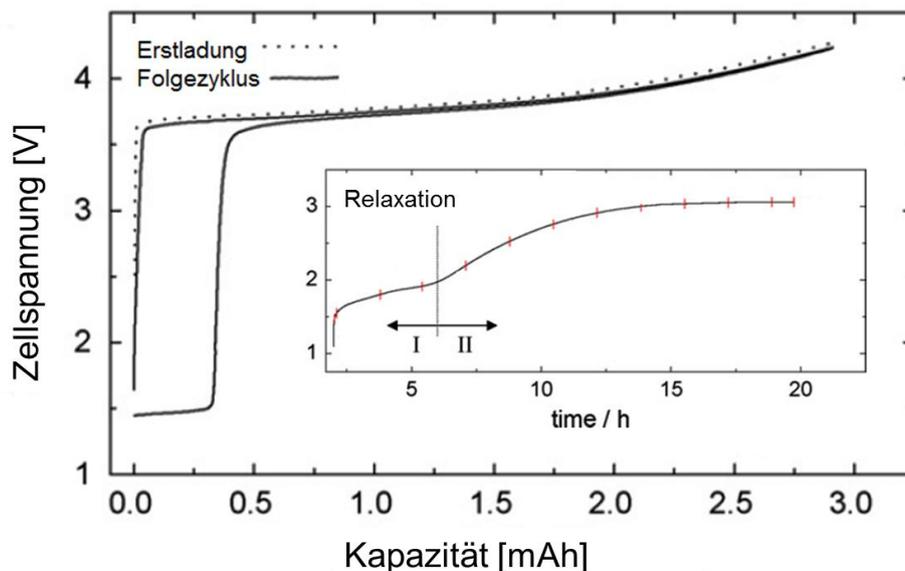


Abbildung 2.12: Tiefentladung einer Lithium-NMC-Zelle und dadurch entstehendes zusätzliches Plateau bei ca. 1,5 V mit anschließender Spannungsrelaxation (kleines Diagramm). Abbildungen mit freundlicher Genehmigung entnommen und modifiziert aus [99].

Für einige weitere Materialien wurde ein ähnliches Verhalten beschrieben. Beispiele sind $\text{Li}(\text{Li}_{0,2}\text{Cr}_x\text{Co}_{0,4-x}\text{Mn}_{0,4})\text{O}_2$ [210], $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [211], $\text{Li}(\text{Mn}_{0,5-x}\text{Cr}_{2x}\text{Ni}_{0,5-x})\text{O}_2$ [212], $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{1-x}\text{O}_2$ [208, 209], $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_2$ [206], LiCoO_2 [205] oder $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ [205].

Trotz des Auftretens von „reversiblen Verlusten“, kann die Bildung von Oberflächenfilmen nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zur SEI auf der

Anode, deren Dicke sich inklusive porösem Teil im μm -Bereich bewegt, sind die Kathodenfilme nur etwa 2 - 5 nm dick [213]. Dies begrenzt die Möglichkeiten der Charakterisierung oder auch den Nachweis dieser Schichten erheblich. In dieser Arbeit wird NMC als Kathodenmaterial genauer in Bezug auf reversible und irreversible Verluste elektrochemisch untersucht.

2.7.3 Formation

Unter dem Formationsprozess versteht man die kontrollierte Erstladung, und eventuell noch wenige weitere Lade-Entlade-Zyklen, einer Lithium-Ionen-Zelle. In diesem Schritt soll die optimale Ausbildung der SEI erreicht werden, um eine sichere Zelle mit hoher Lebensdauer und Performance zu erhalten. Gleichzeitig dient dieser Schritt oft auch als Qualitätskontrolle in Bezug auf die Kapazität. Erhöhte Verluste und/oder eine zu niedrige Kapazität deuten auf Fehler in der Prozesskette der Fertigung hin.

Abbildung 2.13 zeigt den typischen Formationsverlauf einer Graphit-Halbzelle mit Ethylencarbonat als Elektrolyt. Bei etwa 0,8 V vs. Li^+/Li beginnt die Elektrolytreduktion und Ausbildung der SEI. Die sich während der Formation ergebenden Verluste werden hauptsächlich dieser Reaktion zugeordnet. Daneben kann es bei höheren Potentialen noch zur Reduktion von Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser oder Sauerstoff kommen. Ebenso kann es bei dem hier verwendeten Leitsalz LiPF_6 zur Bildung von LiF kommen.

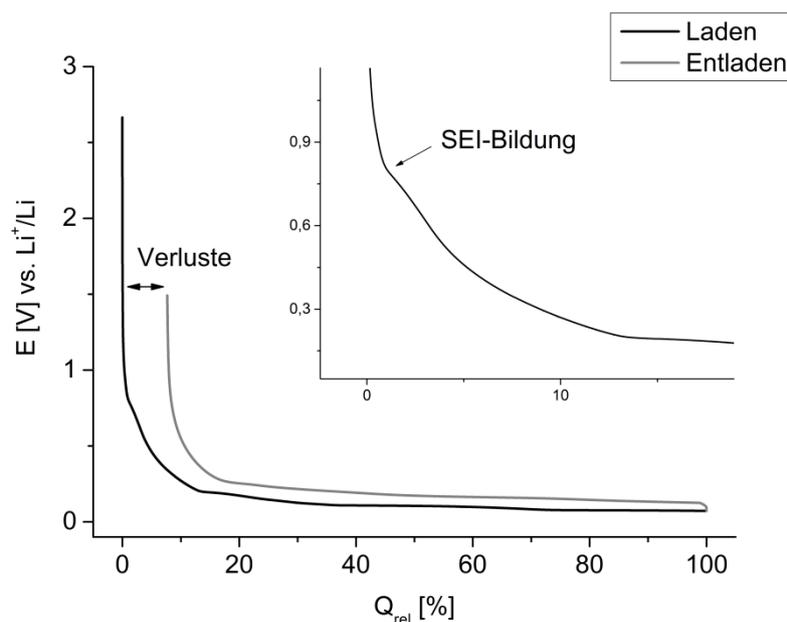


Abbildung 2.13: Formationskurve einer Graphit-Halbzelle mit metallischem Lithium als Gegen- und Referenzelektrode in Ethylencarbonat und Lithiumhexafluorophosphat. Hervorgehoben ist die beginnende Zersetzung des Elektrolyten und daraus resultierende SEI-Bildung.

Da die Performance, Alterung und Sicherheit der Lithium-Ionen-Zelle sehr stark von den Eigenschaften der SEI beeinflusst werden, ist die Sicherstellung einer hinreichenden SEI unabdingbar. Aus diesem Grund muss der Formationsprozess wohldefiniert mit gründlich ausgesuchten Parametern erfolgen. Einflüsse von Temperatur [214-219], Laderate [197, 198, 220-222], Ladeschlussspannung [223], Spannungsprofil wie Pulsen [224, 225] oder Haltephasen bei Erreichen von bestimmten Potentialen [226] und der verwendeten Materialien wie Art des Graphits [227], Zusammensetzung des Elektrolyten (siehe Kapitel 2.7.1) und Verunreinigungen wie z.B. Wasser [228] oder CO₂ [164] auf die SEI und die dadurch bedingte Zellperformance wurden untersucht. Auch die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Parametern, vor allem zwischen den verwendeten Materialien, beeinflussen die SEI-Bildung. Daher ist eine allgemeingültige Aussage über die optimale Formation nicht möglich, sondern muss jeweils dem verwendeten System angepasst werden. Dennoch scheinen einige Aussagen als allgemeingültig gerechtfertigt. So wird davon ausgegangen, dass niedrige Formationsströme zu einer dichteren sowie homogeneren SEI in Bezug auf die Dicke und Zusammensetzung führen, und somit zu einer längeren Lebensdauer der Zelle [221, 223]. Zu niedrige Ströme können allerdings wie in 2.7.1 beschrieben die Co-Interkalation von Lösemittelmolekülen begünstigen. Ebenso spielt die Umgebungs- bzw. Zelltemperatur während der Formation eine wichtige Rolle. Grundsätzlich führt eine Erhöhung der Temperatur zu erhöhten irreversiblen Verlusten und verschlechterter Zellperformance der Graphit-Anode [214, 217, 218]. Derselbe Effekt ließ sich bei kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen beobachten [215]. Eine Formation bei tiefen Temperaturen (unter 0 °C) führt zwar zunächst zu geringeren Verlusten, aber sobald die Zelle bei Raumtemperatur betrieben wird, zu weiteren Verlusten [217]. Eine genauere Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Kathode bzw. eine Differenzierung der Anoden- und Kathodenverluste in Vollzellen gibt es bisher nicht und ist unter anderem Bestandteil dieser Arbeit.

Da der Formationsprozess aus den oben genannten Gründen sehr zeitintensiv ist, die Zeiten dafür bewegen sich gewöhnlich im zweistelligen Stundenbereich, ist eine Verkürzung aus wirtschaftlicher Sicht wünschenswert. Für eine Verkürzung der Zeit stehen generell zwei Parameter zur Verfügung: die Stromstärke und die Ladeschlussspannung. Da aber im Normalfall während der Formation auch die Zellkapazität bestimmt wird, ist eine Verschiebung der Ladeschlussspannung nicht unbedingt förderlich. Die genaue Kenntnis der Kapazität ist auch für das Grading der Zellen, also die Einteilung in Kapazitätsklassen, nützlich. So kann gewährleistet werden, dass nur Zellen ähnlicher Kapazität zusammen in einer Batterie verbaut werden. In dieser Arbeit wird sich die Verkürzung der Formation deshalb auf die Variation der Laderate beschränken. Die Einflüsse einer Erniedrigung der Ladeschlussspannung auf die Formation werden trotzdem in angemessenem Umfang behandelt. In der Literatur finden sich daneben noch erfolgreich angewendete zweistufige Erstladungen [221], bei denen zuerst mit niedrigem Strom

über den Bereich der SEI-Bildung gegangen, und die Zelle anschließend mit hohem Strom zu Ende geladen wird. Auch die zuvor schon erwähnten Pulsloadungen, welche zu einer homogeneren Stromdichte, zur Unterdrückung von Polarisierungseffekten und Erhöhung der Leistungsübertragung führen sollen, und somit zur Verbesserung von Kapazität und Zyklenstabilität, finden in dieser Arbeit keine Anwendung.

2.8 Laden und Entladen

Laden

Das Laden einer Lithium-Ionen-Batterie erfolgt größtenteils mit dem sogenannten CCCV-Verfahren, bei dem zuerst ein konstanter Strom (CC, constant current) bis zum Erreichen der gewählten Ladeschlussspannung (UCV, upper cut-off voltage) angelegt wird. Diese Spannung wird anschließend gehalten (CV, constant voltage) bis der Strom, der durch die Zunahme des Innenwiderstandes kontinuierlich fällt, einen unteren Grenzwert erreicht hat. Alternativ ist eine zeitliche Begrenzung möglich. Die CCCV-Methode kombiniert somit die CV-Ladung, welche den Nachteil zu hoher Ströme zu Beginn aufweist, mit der CC-Ladung, welche den Strom zu Beginn begrenzt. Eine reine CC-Ladung birgt die Gefahr einer Überladung, beziehungsweise bei zu frühem Abbrechen, um dieser Gefahr zu entgehen, eine nicht vollständig geladene Batterie. Der typische Verlauf von Strom und Spannung einer CCCV-Ladung ist in Abbildung 2.14 wiedergegeben. Daneben gibt es beispielsweise noch die schon erwähnten Pulsloadungen.

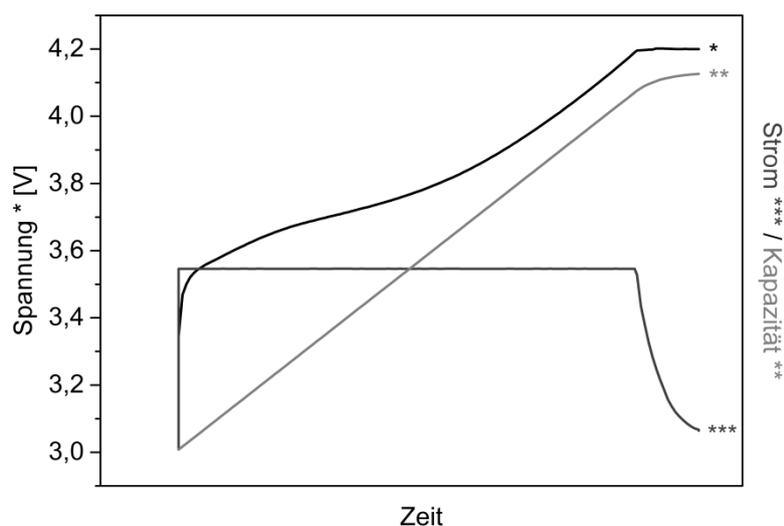


Abbildung 2.14: Typisches CCCV-Ladeprofil einer Lithium-Ionen-Zelle.

Entladen

Der Verlauf der Entladung wird prinzipiell durch den Verbraucher bestimmt, wobei das Batteriemanagementsystem (BMS) maximale Ströme und eine Abschaltspannung vorgibt. Durch die unterschiedlichen Innenwiderstände bei verschiedenen Ladezuständen (SOC, state of charge) und Temperaturen ist der maximale Strom oft auch daran gekoppelt.

Der Ladezustand, SOC

Der SOC ist definiert als die noch verfügbare Kapazität bis zum Erreichen einer vorgegebenen unteren Ladeschlussspannung (LCV, lower cut-off voltage). Zu beachten ist dabei der definierte Bezugspunkt (100 % SOC), welcher entweder der ursprünglichen Kapazität der Zelle, welche durch verschiedene Alterungseffekte mit der Zeit abnimmt, oder der tatsächlichen Kapazität entsprechen kann. In dieser Arbeit ist der SOC immer auf die momentane, tatsächliche Kapazität bezogen. Diese wird bei den entsprechenden Versuchen regelmäßig bestimmt. Eine alternative Angabe ist das Gegenteil des SOC, die Entladetiefe (DOD, depth of discharge).

Die C-Rate

Ein Maß für die Stromstärke ist die sogenannte C-Rate, welche einen praxisnahen Vergleich unterschiedlicher Batteriesysteme bezüglich ihrer Strombelastbarkeit erlaubt. Sie ist eine technische Größe, die die Lade- bzw. Entladerate einer Zelle in Bezug auf eine gegebene Zellkapazität wiedergibt. Es gilt die Gleichung:

$$mC = \frac{I(\text{Laden} \vee \text{Entladen})}{C_N(\text{Zelle})}$$

C_N ist hierbei die Nennkapazität einer Zelle und m ein positiver Vorfaktor. Wird z.B. eine Zelle mit einer Nennkapazität von 30 Ah mit 5 A geladen oder entladen, so entspricht dies C/6. Formell gilt die Einheit 1/h, welche aber meist weggelassen wird.

Coulomb-Effizienz und Ladungsverluste

Die Coulomb-Effizienz ist definiert als:

$$\eta_c = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} * 100$$

Sie gibt das relative Verhältnis der geflossenen Ladungsmengen (Q) bei der Ladung und Entladung der Zelle an. Dabei muss das Startpotential der Zelle bei Ladungsbeginn der unteren Ladeschlussspannung beim darauffolgenden Entladen entsprechen. Im Normalfall ist der Wert der Coulomb-Effizienz aufgrund verschiedenster Arten von Verlusten wie SEI-Bildung und Alterungseffekten kleiner 100 %. Generell werden diese Verluste als irreversible Verluste (ICL, *irreversible capacity loss*) bezeichnet, obwohl ein nicht unbedeutender Anteil dieser „Verluste“ reversibel sein kann. Insbesondere spielen dabei kinetische Effekte der Lithiumdiffusion eine Rolle. Dennoch gelten bis auf weiteres folgende Gleichungen:

$$ICL = Q_{Laden} - Q_{Entladen}$$

$$ICL[\%] = \frac{Q_{Laden} - Q_{Entladen}}{Q_{Laden}} * 100\%$$

2.9 Alterung

Bei der Alterung von Lithium-Ionen-Zellen können zwei Degradationsarten unterschieden werden: die Alterung während der Nutzung, genannt zyklische Alterung, und die Alterung während der Lagerung, genannt kalendarische Alterung. Im Allgemeinen führen dabei jeweils hohe Temperaturen und vor allem bei der kalendarischen Alterung hohe Spannungen zu einer beschleunigten Alterung [229, 230]. Bei der Zyklisierung führen hohe Ströme zu einer beschleunigten Degradation. Die dadurch bedingte Abnahme von Kapazität und Leistung ist Folge verschiedenster Mechanismen und deren Wechselwirkungen. Prozesse, die zu Änderungen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, vor allem auf der Anodenseite, führen, werden als Hauptursache der Alterung angesehen [231-233]. Weitere Ursachen sind Degradationen von Aktivmaterial, Stromableiter, Binder, Separator und des Elektrolyten selbst.

Anode

Reaktionen zwischen Anode und Elektrolyt werden als die Hauptursache der anodenseitigen Alterung angesehen [234, 235] und sind in Abbildung 2.15 zusammengefasst. Die immer fortwährende Bildung, Auflösung, Neu- und Umbildung sowie Wachstum der SEI führt zu Kapazitäts- und Leistungsverlusten durch Zunahme der Impedanz und Verlust von Lithium und Aktivmaterial. Der negative Einfluss einer Temperaturerhöhung auf die Alterung ist hauptsächlich auf eine erhöhte Degradation der SEI zurückzuführen. Auch eine Umwandlung von metastabilen SEI-Bestandteilen in stabilere Verbindungen wie Lithiumcarbonate oder

Lithiumfluoride und damit einhergehende Verschlechterung der Ionenleitfähigkeit wurde für erhöhte Temperaturen beschrieben. [236-239] Vor allem bei niedrigen Temperaturen (unter 0 °C) oder hohen Strömen können Lithiumplating und Dendritenbildung auftreten [240, 241], was zu weiteren Reaktionen mit dem Elektrolyten und Sicherheitsrisiken führt. Um Risiken wie Lithiumplating einzudämmen, wird im Normalfall die Anode gegenüber der Kathode überdimensioniert. Eine Überladung der Zelle sollte ebenfalls vermieden werden. Die Bildung von HF (z.B. bei Verwendung von LiPF_6 als Leitsalz) hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Stabilität der SEI [242]. Das als typischer Binder eingesetzte Polyvinylidenfluorid (PVDF) kann unter Bildung von LiF mit der Anode reagieren [243]. Auch Wechselwirkungen mit Alterungserscheinungen der Kathode sind möglich. Zum Beispiel kann aus LiMn_2O_4 -Kathoden herausgelöstes Mn^{2+} in die SEI eindringen und auf der Graphitoberfläche reduziert werden, und so zur beschleunigten Alterung beitragen [244-246]. Änderungen im Aktivmaterial können durch Co-Interkalation von Lösungsmittel zwischen die Graphenschichten und dadurch bedingte Exfoliation und Rissbildung oder durch Defektbildung während der Ein- und Auslagerung von Lithium mit verbundener Volumen- und Strukturänderung des Graphits verursacht werden. Als Folge treten neben der Zerstörung der Graphitpartikel mechanische und elektronische Kontaktverluste zwischen den Graphitpartikeln, zwischen dem Ableiter und Graphit, und zwischen dem Binder und Graphit oder Ableiter auf. Der Verlust von Leitfähigkeit kann wiederum zu Überspannungen und inhomogenen Stromdichten und somit zu Lithiumplating führen. Die Abnahme der Porosität durch Volumenänderungen und SEI-Wachstum führt ebenfalls zur Impedanzzunahme und Überspannungen, da sich der Elektrolyt nicht mehr optimal verteilen kann [235]. Der Kupferableiter kann durch Reaktionen mit dem Elektrolyten oder durch Tiefentladung der Zelle korrodieren. Bei der rein kalendarischen Alterung sind alle beschriebenen Prozesse, die einen Betrieb der Lithium-Ionen-Zelle voraussetzen, natürlich ausgeschlossen. Prinzipiell altert eine Zelle zyklisch schneller als kalendarisch, vor allem bei hohen Lade- und Entladeraten. Bei der kalendarischen Alterung können allerdings im vollgeladenen Zustand die weitere SEI-Bildung bzw. Elektrolytreduktion kritischer sein als während der Nutzung der Zelle, da die Zelle sich hier dauerhaft im reaktivsten Zustand befindet.

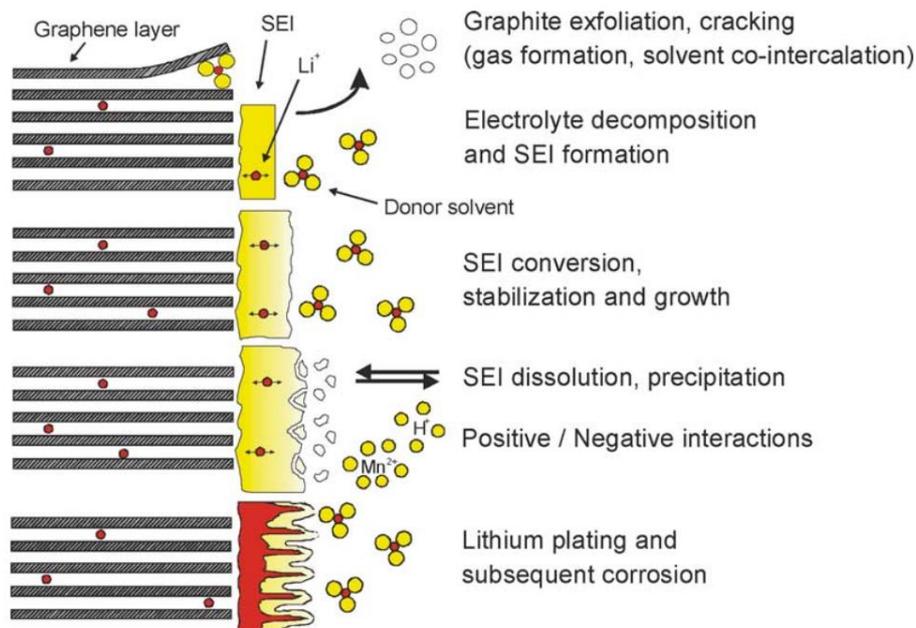


Abbildung 2.15: Übersicht der Alterungseffekte einer Graphit-Anode. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [235].

Kathode

Die Hauptursachen der kathodenseitigen Degradation sind in Abbildung 2.16 dargestellt. Prinzipiell werden drei Arten der Alterungsursachen unterschieden [235]: Strukturelle Änderungen während der Zyklisierung, Zersetzungsreaktionen und Änderungen des Oberflächenfilms. Volumenänderungen und Phasenumwandlungen mit verbundener Gitterverzerrung während der Ein- und Auslagerung von Lithium haben eine mechanische Beanspruchung zur Folge. Dies kann zu Kontaktverlusten, Rissbildung und einer Erhöhung der Defektdichte bis hin zur Zerstörung der kristallinen Struktur führen. Als Hauptursache des elektronischen Kontaktverlustes zwischen den Partikeln wird allerdings die Bildung von Oberflächenfilmen angesehen [219]. Des Weiteren treten je nach verwendetem Material Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten und des Binders, oxidative Zersetzungen des Kathodenmaterials wie beispielsweise die oben beschriebene Manganauflösung oder die Herauslösung von Co^{4+} aus Li_xCoO_2 [219], Oberflächenfilmbildungen und Korrosion des Ableiters auf. Eine Überladung der Zelle kann auf Seiten des Kathodenmaterials zu Strukturänderungen, Bildung von in Bezug auf Lithiuminterkalation inertes Material wie Co_3O_4 und Sauerstofffreisetzung führen [247]. Ebenfalls treten Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten auf. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Kathoden sind in Kapitel 2.4 genauer beschrieben. Das in dieser Arbeit verwendete Kathodenmaterial NMC zeigt gute chemische und strukturelle Stabilität bis hin zu niedrigen Lithiumgehalten [248].

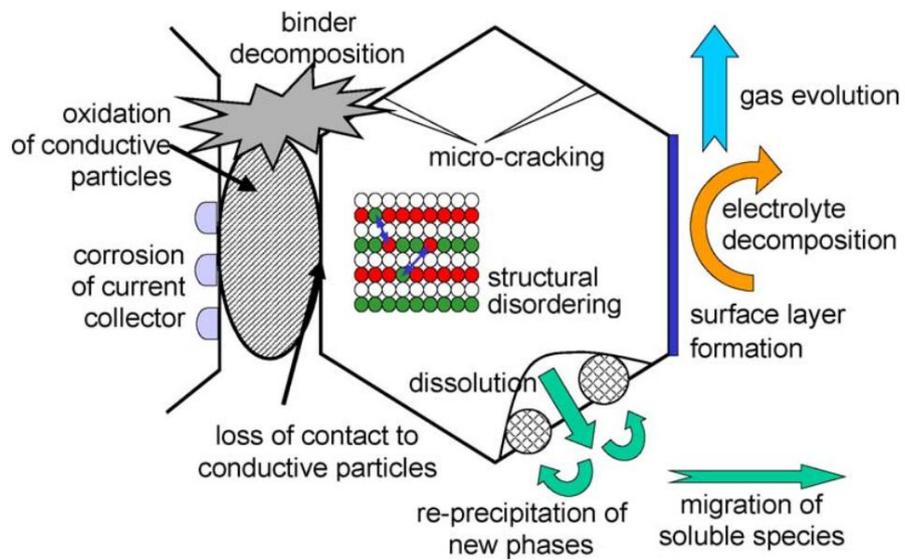


Abbildung 2.16: Übersicht der Alterungseffekte des Kathodenmaterials. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [235].

3 Experimentelle Methodik

Unter Vollzellen sind im Rahmen dieser Arbeit kommerzielle großformatige Lithium-Ionen-Pouchzellen zu verstehen.

Bei Halbzellen handelt es sich, falls nicht anders erwähnt, um bestückte 3-Elektroden Testzellen der Firma *EL-Cell* (ECC-Ref, vgl. Abbildung 3.1). Diese beinhalten neben der jeweiligen Arbeitselektrode, die entweder aus dem in den Pouchzellen verwendeten Anoden- oder Kathodenmaterial besteht, eine Gegen- sowie Referenzelektrode aus Lithium. In manchen Versuchen wird für die Gegenelektrode ebenfalls das Anoden- bzw. Kathodenmaterial, das in den Pouchzellen benutzt wird, verwendet. Dies wird an gegebener Stelle jeweils explizit erwähnt. Wenn nicht anders angegeben, wird kommerzieller Standardelektrolyt nach Empfehlung des Zellherstellers verwendet.

Die Begriffe Laden und Entladen beziehen sich immer auf eine Vollzelle. Unter Laden einer Graphit-Halbzelle versteht man somit die Erniedrigung des Potentials gegenüber Li^+/Li , also die Interkalation von Lithium in den Graphit, und bei NMC-Halbzellen die Erhöhung des Potentials gegenüber Li^+/Li , also die Deinterkalation von Lithium aus dem NMC-Wirtsgitter.

Alle Ladeschritte, bei der Formation, Zyklisierung sowie Kapazitätsbestimmung, erfolgten, wenn nicht anders angegeben, mit Nachladephase bis der Strom unter C/20 gefallen war. Um Stromspitzen zu vermeiden, wurde der Strom dabei jeweils auf die zuvor verwendete Stromstärke begrenzt.

3.1 Zellbau

3.1.1 Vollzellen

Für die Versuche mit Vollzellen wurden kommerzielle Lithium-Ionen-Pouchzellen verwendet, welche nach der Elektrolytbefüllung direkt aus deren regulärem Produktionsprozess entnommen wurden. Als Materialien wurden hierfür Elektroden aus synthetischem Graphit (auf Kupfer) und NMC (auf Aluminium) sowie ein mit Keramik beschichteter Polyester-Separator verbaut. Der verwendete Elektrolyt basiert auf diversen organischen Carbonaten und dem Leitsalz LiPF_6 .

3.1.2 Halbzellen

Der prinzipielle Aufbau einer Testzelle ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Der Zellstapel wurde immer wie folgt zusammengefügt: unten die Arbeitselektrode (Graphit oder NMC) – 1 Lage Keramik/Polyester-Separator – 2 Lagen Glasfaservlies (GF/D von *Whatman*) – oben eine Gegenelektrode aus Lithium (0,75 mm dick,

99,9 % von *Alfa Aesar*). Das Lithium für die Referenzelektrode wurde aus der gleichen Li-Folie wie die Gegenelektrode entnommen. Das Glasfaservlies wurde aufgrund der Zellgeometrie benötigt, um einen definierten Abstand zwischen den drei Elektroden zu gewährleisten. Gleichzeitig diente es als Elektrolytspeicher.

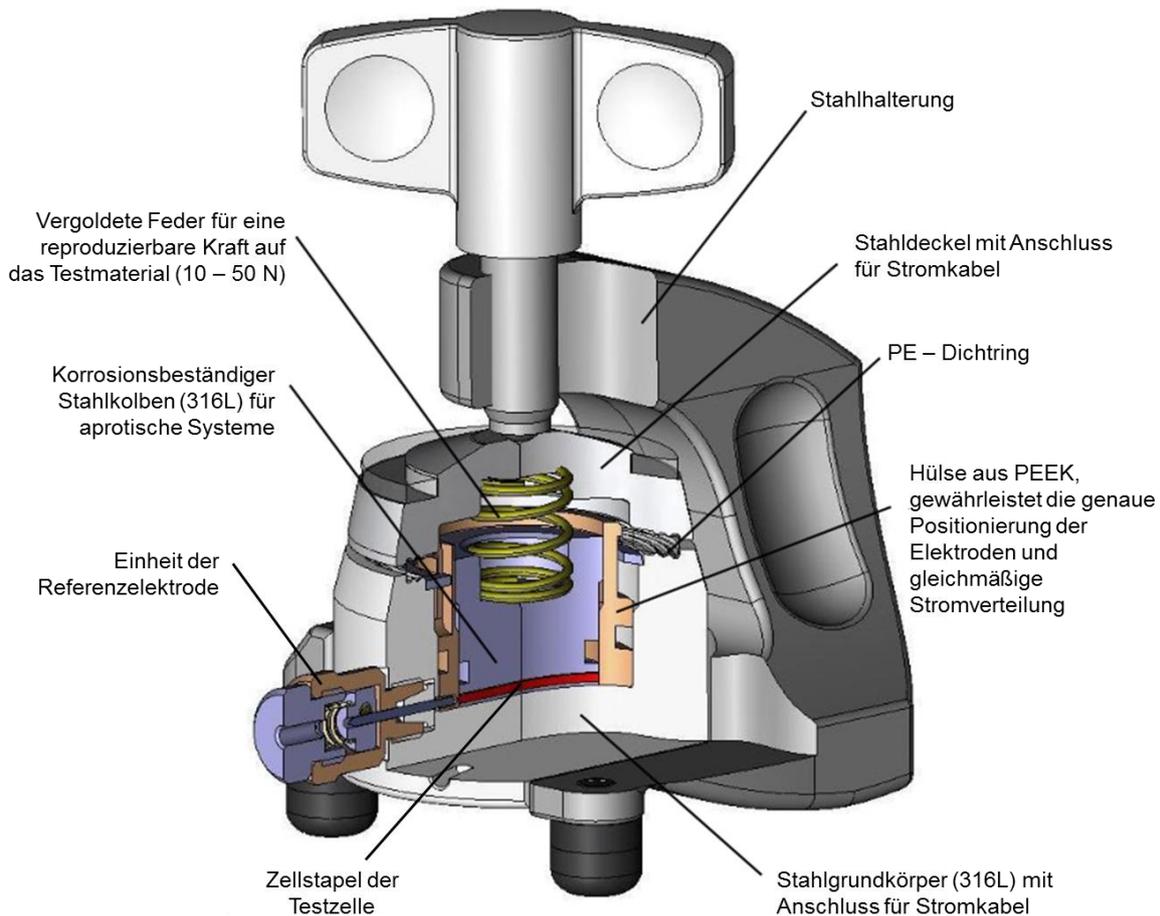


Abbildung 3.1: Aufbau einer Testzelle (ECC-Ref von *EL-Cell*) mit 3-Elektroden-Anordnung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der *EL-Cell GmbH*.

Die Elektroden, die im Gegensatz zum verwendeten Aktivmaterial bei Vollzellen nur aus einseitig beschichteten Ableiterfolien bestanden, ansonsten dazu aber keine Unterschiede aufwiesen, wurden mittels einer Stanze (*EL-Cut* von *EL-Cell*) aus größeren Elektrodensheets ausgestanzt. Dies gewährleistete eine gute Reproduzierbarkeit in Größe und Form. Der Keramik/Polyester-Separator wurde ebenfalls mit einer solchen Stanze, das Glasfaservlies sowie die Lithiumgegenelektrode mit einem gewöhnlichen Locheisen, ausgestanzt. Die Elektrolytmenge betrug 500 μl und bestand, wenn nicht anders angegeben, aus der oben beschriebenen Formulierung. Für Untersuchungen einzelner Lösungsmittel wurden EC (*Merck*, $\geq 99,9\%$), EMC (*Merck*, $\geq 99,9\%$), DEC (*Merck*, $\geq 99,9\%$) und LiPF_6 (*Novolyte*, battery grade) verwendet.

Der komplette Testzellenbau erfolgte in einer Glovebox (*M. Braun*) unter Argonatmosphäre (H_2O und $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). Vor dem Einschleusen in diese wurden alle Aktivmaterialien sowie Separatoren für mindestens 12 h bei 130 °C und Vakuum (Druck $< 1 \text{ mbar}$) ausgeheizt (Ofen: *PINK*, Typ VT) und unter Trockenraumatmosfera luftdicht verpackt.

3.2 Formation

3.2.1 Vollzellen

Der Formationsprozess von Vollzellen bestand in dieser Arbeit aus zwei Lade-/Entladezyklen. Der erste Ladeschritt erfolgte dabei jeweils mit dem angegebenen konstanten Strom, bis die angegebene obere Ladeschlussspannung erreicht war. Nach Beendigung der darauffolgenden Nachladephase wurden die Zellen, wenn nicht explizit anders angegeben, immer bis $3,0 \text{ V}$ entladen. Da beim Entladen aufgrund der verbesserten Reaktionskinetik gegenüber dem Ladeprozess höhere Stromstärken zulässig und in der Praxis keine Nachladephasen erforderlich sind, wurde hierzu zur Einsparung von Formationszeit ein Strom von $C/2$ ohne Nachladephase gewählt. Ebenso wurde dieser Strom für den gesamten zweiten Zyklus verwendet. Eine Erhöhung des Stromes nach dem ersten Ladeschritt ist generell auch unter dem Gesichtspunkt der SEI-Bildung unkritisch. Diese findet bei geeigneter Wahl der Formationsparameter hauptsächlich oder vollständig während des ersten Ladens statt.

Alle Formationsversuche erfolgten an Messkanälen der Firma *Digatron* (MCT Series + BTS-600 Software) unter klimatisierten (25 °C) Bedingungen bzw. bei Bedarf für Versuche bei anderen Temperaturen in Klimaschränken der Firmen *Vötsch* (C340) oder *Weiss* (KWP 64).

3.2.2 Halbzellen

Um eine Vergleichbarkeit mit Vollzellen zu gewährleisten, erfolgten die Ladeschritte der Formation von Halbzellen nicht potential-, sondern zeitbegrenzt. Dies liegt zum einen daran, dass die Potentiale der Elektroden in der Vollzelle gegen Lithium nicht eindeutig sind, und zum anderen an den relativ starken Schwankungen der IR-Drops zwischen verschiedenen, identisch zusammengebauten, Halbzellen. Wurde eine Zelle also beispielsweise mit $C/10$ geladen, wurde der Ladevorgang nach 10 h beendet. Eine Nachladephase erfolgte nicht. Die Entladevorgänge erfolgten potentialbegrenzt: $1,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ für Graphit und $3,0 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ für NMC. Bei einer Zeitbegrenzung würde man hier die Formationsverluste übergehen. Außerdem sind hier bei Wahl des Potentials als Abbruchkriterium die Unterschiede in den IR-Drops aufgrund der großen Steigungen in den Potential-Zeit-Kurven vernachlässigbar.

Ebenso wie bei Vollzellen wurden der erste Entladeschritt sowie ein angehängter 2. Zyklus mit C/2 durchgeführt.

Die Berechnung der C-Raten für die Halbzellen erfolgte über die Probengeometrie und die Kathodenkapazität der Vollzelle. Die Bestimmung der Strombelastbarkeit und somit anwendbaren C-Raten für Halbzellen erfolgt in Kapitel 4.2.2. Für die Formationsversuche wurden Potentiostaten der Firma *Gamry* (Reference 600) und ein Klimaschrank von *Vötsch* (VT 4004) verwendet.

3.3 Alterung

3.3.1 Zyklische Alterung von Vollzellen

Zur Bestimmung der Zellperformance in Bezug auf zyklische Alterung wurden die Zellen zwischen 3,0 und 4,2 V mit einer Rate von 3C zyklisiert. Der Ladeschritt erfolgte dabei jeweils mit einer Nachladephase. An der Zelloberfläche wurde ein Temperatursensor aufgeklebt und die Temperatur kontinuierlich gemessen. Während des Zyklisierens nehmen die Kapazität der Zelle ab und gleichzeitig der Innenwiderstand zu. Das Lebensende einer Zelle (EOL, end of life) ist hierbei bei Erreichen von 80 % Restkapazität bezogen auf die Anfangskapazität definiert. Alle 100 Zyklen erfolgte eine Widerstandsbestimmung bei 50 % SOC mittels eines Entladepuls von 2C für 18 s sowie eine 1C-Kapazitätsbestimmung durch einen vollen Zyklus zwischen 3,0 und 4,2 V. Die Zyklisierung fand an Testkanälen der Firma *Digatron* (MCT Series + BTS-600 Software) bei 25 °C statt.

3.3.2 Zyklische Alterung von Halbzellen

Zur Zyklisierung von Halbzellen wurde ein Strom von C/2 gewählt. Diese Festlegung wird in Kapitel 4.2.2 bei Versuchen zur Strombelastbarkeit begründet. Graphit-Halbzellen wurden dabei zwischen 40 mV und 1,5 V vs. Li⁺/Li, NMC-Halbzellen zwischen 4,2 und 3,0 V vs. Li⁺/Li zyklisiert. Eine Nachladephase erfolgte nicht. Insgesamt wurden pro Zelle jeweils 20 Zyklen durchlaufen, wobei man an diesem Punkt im Vergleich zu den Vollzellen schon deutliche Alterungserscheinungen beobachten kann. Diese Alterungsversuche erfolgten direkt im Anschluss an die Formation mit den dort verwendeten Geräten bei 25 °C. Erfolgte die Formation zuvor bei erhöhter Temperatur, wurde eine Relaxationszeit von 2 h zwischengeschaltet.

3.3.3 Kalendarische Alterung von Vollzellen

Zur Untersuchung der Einflüsse von Formationsparametern auf die kalendarische Alterung wurden Float charge-Versuche verwendet. In dieser Art von

Alterungsversuch werden die Zellen bei einem bestimmten Potential mittels *Float charge* gehalten, also die Selbstentladung durch Halten einer Spannung kompensiert. Dies führt, insbesondere in Kombination mit einer erhöhten Temperatur, zu einer beschleunigten kalendarischen Alterung. In dieser Arbeit wurden hierzu 4,1 V und 60 °C (Klimaschrank: *Binder* FED) gewählt. Bei Abfall der Spannung unter 4,1 V wurde mit maximal 20 mA (abhängig vom Innenwiderstand, also des Alterungsgrades der Zelle) nachgeladen bis 4,105 V erreicht waren. Für diese Prozedur wurde Messtechnik von *Agilent* (34970A, 34901A, 34902A und 34903A) verwendet. Zur Bestimmung der sich ändernden Zelleigenschaften wurden die Zellen alle 7 Tage aus dem Klimaschrank entnommen. Hierbei wurden der Entnahme-SOC, die Zelldicke, die 1C-Kapazität (Zyklus zwischen 3,0 und 4,2 V) sowie bei 50 % SOC der DC-Entladewiderstand (4C für 18 s) gemessen. Danach wurden die Zellen auf 4,2 V geladen und wieder im Klimaschrank platziert. Zur Bestimmung des SOC wurde ein Messgerät von *Hioki* (3554), zur Kapazitäts- und DC-Widerstandsbestimmung sowie für alle Lade- und Entladevorgänge Testkanäle von *Digatron* (MCT Series + BTS-600 Software) und zur Dickenmessung eine Eigenkonstruktion, bei dieser die Zelle zwischen 2 Platten geklemmt und mit 35 kg beaufschlagt wird, verwendet.

3.4 Untersuchung der Elektroden

Für die Untersuchungen der Elektroden wurden die Zellen in einer Glovebox (*M. Braun*) unter Argonatmosphäre (H_2O und $\text{O}_2 < 1$ ppm) geöffnet und geeignete Probenstücke mit Hilfe eines Keramikskalpells herauspräpariert. Um die Proben von Elektrolytresten zu befreien, wurden diese in DEC eingelegt und anschließend für 1 h in der Glovebox-Schleuse vakuumgetrocknet. Lange Waschzeiten mit DEC führen zur Auflösung der SEI auf der Anode. Dieser Einfluss sowie die Ausnutzung dieses Effekts werden bei den jeweiligen Analysen der Elektroden in Kapitel 8 diskutiert.

3.4.1 XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) ist eine quantitative Methode zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Oberflächen und oberflächennahen Schichten. Auch Bindungszustände können analysiert werden. Die Bestrahlung der Probe mit Röntgenstrahlung führt zur Emission von Photoelektronen aus den inneren Orbitalen der angeregten Atome. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist eine Funktion der Bindungsenergie und somit elementspezifisch.

Für XPS-Messungen in dieser Arbeit wurde ein PHI 5600 CI (*Physical Electronics*) Spektrometer mit einer Passenergie von 29 eV und einem Messbereich von 800 μm

Durchmesser verwendet. Die Messung erfolgte mit monochromatischer Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung (350 W) und einem Neutralisator. Bei den Tiefenprofilmessungen kam Mg-K $_{\alpha}$ -Strahlung (250 W) zum Einsatz. Gesputtert wurde mit Ar $^{+}$ -Ionen (3,5 keV) mit einem Strom von etwa 1 μ A, woraus sich eine Abtragsrate von ca. 0,4 nm/min bezogen auf einen Standard aus SiO $_2$ ergab. Der Scanbereich betrug 3x3 mm 2 .

Um einen Luftkontakt der Proben zu vermeiden, wurden diese nach der Vorbereitung in der Glovebox luftdicht in einer Transferkammer verpackt, welche über eine Schleuse in das PHI 5600 CI Spektrometer überführt werden konnte. Bei den Tiefenprofilmessungen hatten die Proben vor dem Einbringen in das Messsystem kurzen Luftkontakt.

3.4.2 FTIR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine der am verbreitetsten Methoden der Spektroskopie zur Bestimmung von funktionellen Gruppen, mit deren Hilfe Zusammensetzungen von Gemischen bestimmt und verschiedenste Verbindungen identifiziert werden können. Das Messprinzip beruht auf der Absorptionsmessung verschiedener IR-Frequenzen von einer im IR-Strahlengang platzierten Probe. Durch die spezifischen Resonanzfrequenzen der Rotation oder Vibration eines Moleküls kann man die entstehenden Absorptionsbanden bestimmten Bindungen zuordnen. Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine Methode zur Aufnahme der IR-Spektren. Anstatt der Verwendung eines Monochromators zur Aufnahme der Absorbanz einer Probe, wird das Spektrum über eine Fourier-Transformation aus dem aufgenommenen Interferogramm berechnet. Diese Methode ist um einiges schneller, da ein Interferogramm alle Wellenlängen beinhaltet und somit kein Scan über den kompletten Wellenlängenbereich nötig ist. Neben der typischen Transmissionsmessung, bei der die Probe durchstrahlt wird, gibt es noch diverse Methoden der Reflexionsmessung. In dieser Arbeit findet die ATR-Methode (attenuated total reflection) Anwendung. Diese Methode eignet sich besonders gut zur Untersuchung von Oberflächen undurchsichtiger Proben oder Flüssigkeiten. Hier wird der IR-Strahl innerhalb eines Mediums mit hohem Brechungsindex, dem Reflektionselement, reflektiert. Hinter der reflektierenden Grenzfläche bildet sich eine evaneszente Welle aus, in dessen Bereich die Probe platziert wird. Durch die Wechselwirkung der Probe mit dieser Welle wird der im Reflektionselement geführte Strahl abgeschwächt und so die Absorption gemessen.

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Tensor 27 System (*Bruker*) in Kombination mit der ATR-Einheit DuraSamplIR (*Smiths Detection*) analysiert. Gemessen wurde mit einem ATR-Diamanten mit 3-fach-Reflexion, einer Auflösung von 4 cm $^{-1}$ und einer Scanzahl von 16. Ein Luftkontakt der Proben war durch den Aufbau der Messvorrichtung in einer Glovebox (*M. Braun*) unter Argonatmosphäre (H $_2$ O und O $_2$ < 1 ppm) ausgeschlossen.

3.4.3 Raman-Spektroskopie

Werden Moleküle oder Festkörper mit Licht bestrahlt, erfährt ein kleiner Teil der Photonen eine inelastische Streuung durch Wechselwirkung mit Prozessen wie Molekülschwingungen, -rotationen, Spin-Änderungen oder Phononen. Bei der Raman-Spektroskopie wird dieser Effekt ausgenutzt, indem man die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und das durch die inelastische Streuung entstehende Spektrum (Wellenlängen und Intensitäten) misst. Die so erhaltenen charakteristischen Spektren lassen Rückschlüsse auf die untersuchten Substanzen zu.

In dieser Arbeit wurde diese Art der Spektroskopie zur strukturellen Untersuchung von Graphit-Anoden, insbesondere in Bezug auf dessen Veränderung während der Formation, verwendet. Dazu wurde ein LabRAM HR (*Horiba Jobin Yvon*) mit motorisiertem xy-Tisch benutzt. Gemessen wurde mit einem 633 nm HeNe-Laser (ca. 11 mW), einem 100x Objektiv und einem D 0,6 Filter zur Abschwächung des Lasers. Mit Hilfe eines über das gleiche Objektiv betriebene Mikroskop konnten für die Messungen geeignete Stellen direkt auf den einzelnen Graphit-Partikeln ausgewählt werden. Die Analysefläche betrug dabei 3x4 µm (Wobble-Scan-Verfahren, 15 s Integrationszeit) und die Aufnahmen erfolgten jeweils durch Addition von 6 Einzelspektren. Für die Messungen wurden die Anoden noch in der Glovebox in luftdichte Spektroskopie-Zellen, die mit einem optischen Glasfenster ausgestattet waren, eingebracht.

3.4.4 REM

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Probenoberfläche durch Abrastern dieser mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl abgebildet. Diese Art der Bildgebung nutzt die Wechselwirkungseigenschaft zwischen Probe und Elektronen aus. Die zurückgestreuten Elektronen oder aus der Probe durch den Primärstrahl herausgelöste Sekundärelektronen werden detektiert und ausgewertet. Das Signal ist prinzipiell abhängig von den Materialeigenschaften der Probe sowie vom Neigungswinkel des Elektronenstrahls zur Probenoberfläche.

In dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Elektroden mit einem Gemini 1530 (*Zeiss*). Die Aufnahme der Bilder geschah mittels Sekundärelektronen und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV. Vor dem Einbringen in das Messsystem hatten die Proben kurzen Luftkontakt.

4 Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen

4.1 Vollzellen

4.1.1 Formation

Abbildung 4.1 zeigt die Formation einer Vollzelle bei 25 °C mit einem Ladestrom von C/10, und als Vergleich den Einfluss des Entladestroms bei zwei unterschiedlichen darauffolgenden Entladeströmen (C/10 und C/2). Zu Beginn entspricht das Potential zwischen der Graphit-Anode und der lithiierten NMC-Kathode rund 0 V. Geladen wird jeweils bis 4,2 V inklusive Nachladephase, und entladen bis 3,0 V. Die Differenz der Lade- und Entladekapazität entspricht dem Kapazitätsverlust während der Formation. Dieser Verlust wird häufig als *Irreversible Capacity Loss* (ICL) bezeichnet, obwohl ein nicht zu vernachlässigender Anteil dieser „Verluste“ theoretisch reversibel ist. Eine genauere Untersuchung und Separation der Verluste in reversible und irreversible Teile erfolgt in Kapitel 5.4. Durch die Anwendung verschiedener Entladeraten bei der Formation erkennt man aber auch schon hier, dass die Entladerate einen entscheidenden Einfluss auf die verfügbare Zellkapazität hat, bzw. es zu unterschiedlichen Formationsverlusten kommt. Mit einer Erhöhung der Entladerate nehmen die Verluste zu (13,1 vs. 17,0 %). Ein nicht unerheblicher Anteil des Lithiums verbleibt im Graphit und kann nur durch Anlegen eines geringeren Stromes deinterkaliert werden. Dies ist auf die Zunahme des ohmschen Spannungsabfalls (IR-Drop) bei höheren Strömen oder auf Diffusions- und Polarisierungseffekte zurückzuführen. Mit Hilfe von Halbzellenmessungen wird dieser Effekt später genauer diskutiert. Dass der Entladevorgang noch einen Einfluss auf die SEI-Bildung hat, kann nicht komplett ausgeschlossen werden, allerdings konnten keine Unterschiede in den späteren Kapazitäten und Leistungsmerkmalen der Zellen beobachtet werden. Weitere Untersuchungen, die die Entladerate in Bezug auf die SEI-Bildung betreffen, sind nicht Bestandteil dieser Arbeit. Allgemein wird jedoch davon ausgegangen, dass die SEI-Bildung hauptsächlich während des ersten Ladens stattfindet, bzw. sollten die Formationsparameter und Elektrolytformulierung so gewählt werden, dass dies der Fall ist. Für den Entladeschritt kann zur Einsparung von Formationszeit daher ein im Vergleich zur Erstladung erhöhter Strom verwendet werden. In dieser Arbeit wird die Formation mit einem Ladestrom von C/10 inklusive Nachladephase und anschließend Entladen mit C/2 als Standardformation und Referenz dienen.

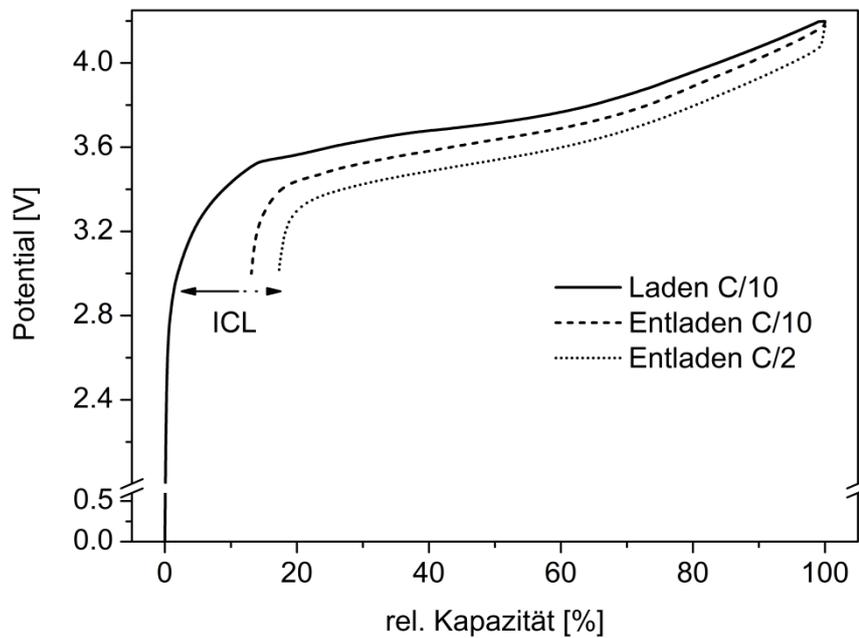


Abbildung 4.1: Formationszyklen von Vollzellen mit einem Ladestrom von C/10 und unterschiedlichen Entladeraten.

An der Ladekurve kann man grob mögliche Stufen der Interkalation erkennen. Mit der Auftragung der differentiellen Kapazität (dQ/dE) gegen das Potential E lässt sich dies verdeutlichen. Die Abbildung 4.2 zeigt zwei Formationsversuche in dieser Darstellung. Bei beiden Arten der Formation wurden die Zellen zunächst mit C/10 geladen und anschließend in weiteren 1,5 Zyklen ge- und entladen, einmal jedoch mit C/10 und im 2. Versuch mit C/2.

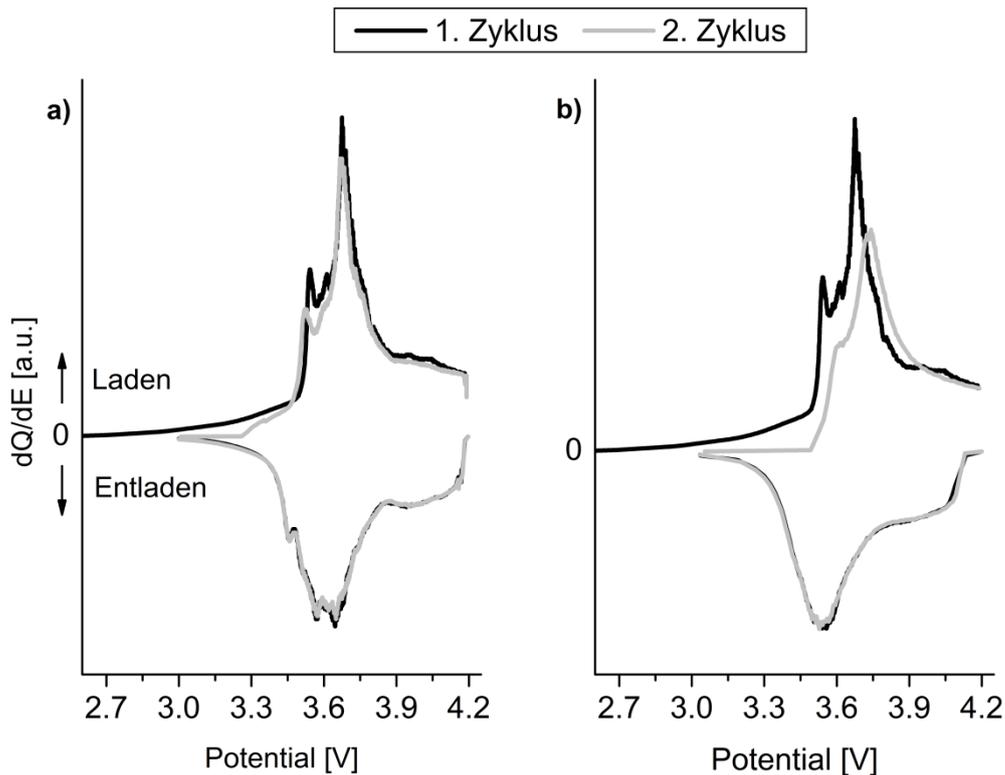


Abbildung 4.2: Formationszyklen von Vollzellen mit Darstellung der differentiellen Kapazität. (a) Laden und Entladen mit C/10; (b) 1. Laden mit C/10, weiterer Verlauf mit C/2.

Diese Art der Auftragung führt zu mehreren Peaks in den Lade- und Entladekurven. Inwieweit es sich dabei um die im Graphit auftretenden Interkalationsstufen oder 2-Phasengebiete des Kathodenmaterials handelt, wird später bei der Charakterisierung der Halbzellen diskutiert. Auch ein möglicher Bereich der SEI-Bildung vor Beginn des deutlichen Ladungsflusses bei etwa 3,5 V wird im Zusammenhang der Halbzellenmessungen behandelt. Zwischen den verschiedenen Laderaten fällt auf, dass ein erhöhter Strom zu einem deutlich glatteren Kurvenverlauf führt, die einzelnen Peaks aber weniger stark ausgeprägt sind. Ein hoher Strom bewirkt eine Art Verschmierung der Phasenübergänge. Weiterhin ergibt eine Erhöhung des Stroms deutlich ausgeprägtere Relaxationssprünge beim Wechsel von Laden auf Entladen und umgekehrt. Dies liegt wie bereits oben erwähnt an der Zunahme des ohmschen Widerstandes (IR-Drop) bzw. Überspannungen mit dem Strom. Besonders deutlich wird dies im Vergleich der beiden zweiten Ladeschritte. Bei einem Strom von C/2 tritt ein ausgeprägter Sprung des Potentials ausgehend von 3,0 V auf. Auch bei einem Strom von C/10 in diesem Schritt tritt ein gewisser Potentialsprung auf. Dieser kann mit einem erhöhten Widerstand durch die im ersten Ladeschritt ausgebildete SEI und damit verbundener Elektrolytzersetzung erklärt werden. Des Weiteren befindet sich noch ein Rest an Lithium in der Anode, weshalb sich der Widerstand dadurch ebenfalls erhöht. Die verringerte Ladungsmenge im Bereich von 3,6 V im 2. Ladeschritt wird mit diesem Rest an Lithium aus dem 1. Zyklus in Verbindung gebracht. Mit Erhöhung der Stromstärke

und der damit verbundenen Verschiebung der Interkalation hin zu höheren Potentialen verringert sich auch die Zellkapazität. Dies wird im nächsten Abschnitt behandelt. Die Entlade- sowie Ladekurve des 3. Zyklus, hier der Übersicht halber nicht dargestellt, sind bei Verwendung der gleichen Stromstärke jeweils deckungsgleich zum 2. Zyklus. Es treten keine nennenswerten Verluste mehr auf.

4.1.2 Kapazität vs. Stromdichte

Zur Untersuchung des Stromeinflusses auf die Kapazität wurden formierte Zellen mit verschiedenen C-Raten ge- bzw. entladen. Um eine Vergleichbarkeit der Laderaten zu gewährleisten, wurde vor jedem dargestellten Lade- bzw. Entladeschritt die Zelle mit $C/10$ entladen bzw. geladen. In Abbildung 4.3 ist zunächst links die Abhängigkeit zwischen dem galvanostatischen Teil der Kapazität und der C-Rate dargestellt. Es zeigt sich, dass die Lade- sowie Entladekapazität mit der Stromstärke signifikant abnimmt. Betrachtet man die kompletten Ladeschritte, also die galvanostatische plus die potentiostatische Phase, erreicht die Zelle bei allen gewählten Strömen am Ende dieselbe Kapazität. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.3 rechts zusammen mit einer jeweils nachfolgenden Entladung mit $C/2$ dargestellt. Es fällt auf, dass jeweils unabhängig von der Laderate beim Entladen immer dieselbe Menge an Lithium (3,0 %) in der Anode verbleibt. Durch Anlegen einer Entladerate von $C/10$ oder geringer werden 100 % der Ladung zurückgewonnen. Diese Erkenntnis ist für spätere Formationsversuche mit unterschiedlichen Laderaten wichtig. Somit ist gewährleistet, dass die auftretenden Unterschiede in den Verlusten der jeweiligen Formationsart und nicht einem Laderateneffekt zuzuschreiben sind. Dies gilt nicht für Zellen, die nur bis zu Ladeschlussspannungen deutlich kleiner 4,2 V geladen werden (siehe Kapitel 6).

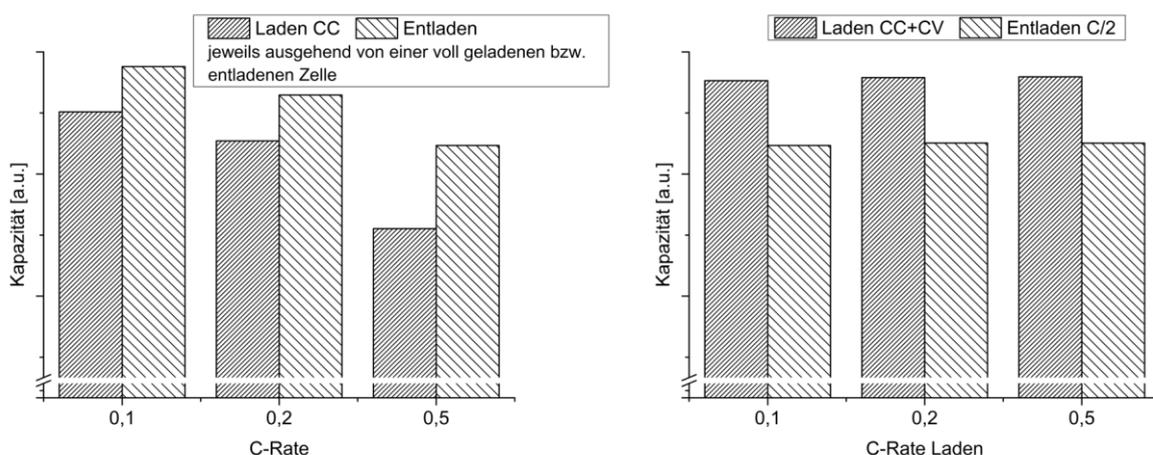


Abbildung 4.3: Links: Abhängigkeit der Lade (CC-Phase)- und Entladekapazität von der C-Rate. Rechts: Abhängigkeit der Laderate (CC + CV-Phase) von der C-Rate, jeweils gefolgt von einem Entladeschritt mit $C/2$.

4.1.3 Zyklisierung

Eine typische Zyklenskurve nach einer Standardformation, wie oben definiert, ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Kapazitätssprünge, die alle 100 Zyklen auftreten, sind durch den Abfall der Temperatur während der Kapazitäts- und Widerstandsbestimmungen bedingt. In den weiteren Auswertungen sind die Zyklenskurven geglättet dargestellt (gleitender Durchschnitt über 20 Datenpunkte mit Hilfe der Software *OriginPro*, Version 7). Der Verlauf der Kapazität während der Zyklisierung kann grob in 3 Bereiche eingeteilt werden: eine leichte Zunahme zu Beginn, gefolgt von einer stetigen moderaten Abnahme, und einem abrupt beginnenden starken Abfallen am Ende. Die Zunahme zu Beginn der Zyklisierung kann einerseits mit einer Strukturänderung bzw. Relaxation der SEI mit daraus resultierendem niedrigeren Widerstand für die Permeabilität von Lithiumionen zusammenhängen. Nach der SEI-Bildung während der Formation findet vermutlich im weiteren Verlauf der Zyklisierung eine Art „Aktivierung“ der SEI mit der Ausbildung weiterer „Kanäle“ für die Lithiumionendiffusion statt. Andererseits stellt die denkbare Ausheilung von Strukturdefekten im NMC-Wirtsgitter und die damit verbundene erhöhte Anzahl von zugänglichen Lithiumgitterplätzen ebenso eine Möglichkeit der Kapazitätserhöhung zu Beginn der Zyklisierung dar. Die darauffolgende Abnahme wird mit den typischen Alterungsmechanismen, wie sie in Kapitel 2.9 beschrieben sind, in Verbindung gebracht. Der starke Kapazitätsabfall am Ende bis zum Erreichen der 80 % Restkapazität (end of life) kann verschiedene Ursachen haben. Wahrscheinlich wird hier eine für den optimalen Betrieb der Zelle kritische Grenze erreicht. Hierzu gehören z.B. das Trockenlaufen der Zelle, also der Verlust des Elektrolyts durch fortwährende SEI-Bildung oder sonstige unerwünschte Nebenreaktionen, der elektronische oder mechanische Kontaktverlust zwischen Ableiter und Aktivmaterial oder zwischen Binder und Graphit oder Ableiter durch mechanische Belastung oder der Bildung von Oberflächenfilmen wie der SEI oder die Zerstörung der Wirtsgitterstrukturen von Anode oder Kathode. Laut Dahn [249] hängt die starke Kapazitätsabnahme mit einer sich schließenden Deckschicht auf der Graphitoberfläche zusammen. Ab einem gewissen Punkt ist die Schicht so dick, dass sich die offene Porosität der Elektrodenoberfläche schließt, und kaum mehr Lithiumionen in die Elektrode eindringen können. Diese Deckschicht entsteht durch die Zersetzung von Elektrolytbestandteilen auf Seiten der Kathode und der anschließenden Migration der Oxidationsprodukte zur Anode, auf dessen Oberfläche sie reduziert werden. Als weitere Ursache wäre ebenso ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode denkbar. Dieser plötzliche Kapazitätsabfall findet eher nach einer individuell von Zelle zu Zelle abhängigen Zyklenzahl statt, als dass alle gleich gefertigten und formierten Zellen beim Erreichen einer bestimmten Zyklenzahl gleichzeitig versagen, auch wenn der vorherige langsamere Kapazitätsabfall deckungsgleich verläuft.

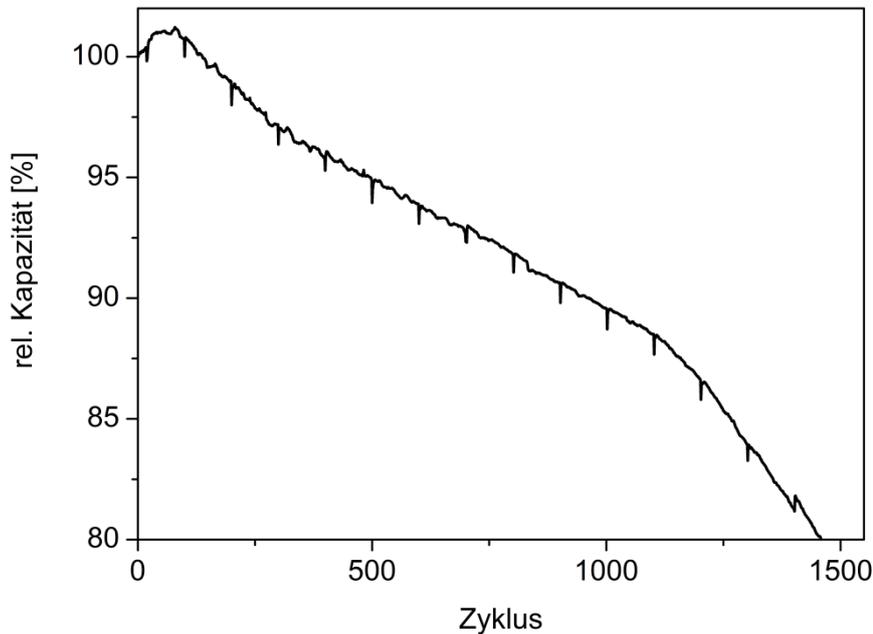


Abbildung 4.4: Typische Zyklisierungskurve einer Vollzelle nach der Formation mit einem Strom von C/10 im ersten Ladeschritt.

4.2 Halbzellen

Bei Halbzellenmessungen ist eine Laderate von 1C definiert als 4,450 mA. Dieser Wert ergibt sich aus der Probengeometrie und der Kathodenkapazität der kommerziellen Lithium-Ionen-Pouchzelle.

4.2.1 Formation Graphit

Abbildung 4.5 zeigt die Erstladung einer Graphit-Halbzelle mit einem Strom von C/10 bis zu einem Potential von 0,065 V vs. Li⁺/Li. Die verschiedenen Interkalationsstufen sind schon hier deutlich zu erkennen. Mit der Auftragung der differentiellen Kapazität (Abbildung 4.6) ergeben sich für die Peaklagen bei Auftreten der Stufen III (LiC₂₇), IIL (LiC₁₈), II (LiC₁₂) und I (LiC₆) etwa 190, 135, 110 bzw. 75 mV vs. Li⁺/Li. Diese Wertebereiche wurden ebenfalls in [183, 250] beschrieben. Die Verbindungen können ebenso durch die zwischen den Peaks geflossenen Ladungsmengen bestätigt werden. Im Bereich von ca. 1,10 bis 0,55 V vs. Li⁺/Li sind Reduktionsreaktionen des Elektrolyten und die damit verbundene SEI-Bildung zu erkennen. Bei den Reaktionen von ca. 1,10 bis 0,80 V handelt es sich um die Reduktion von Additiven, die dem Elektrolyten zur SEI-Bildung bzw. dessen Unterstützung zugegeben wurden. Anschließend erfolgt bis zu Potentialen von etwa 0,55 V vs. Li⁺/Li die Zersetzung von EC. Im Allgemeinen verhindern oder verringern

geeignete SEI-Additive die Reduktion von EC. Im Ladeschritt eines darauffolgenden Zyklus sind keine weiteren Zersetzungsreaktionen festzustellen. Die SEI sollte somit während des 1. Zyklus ausreichend ausgebildet worden sein.

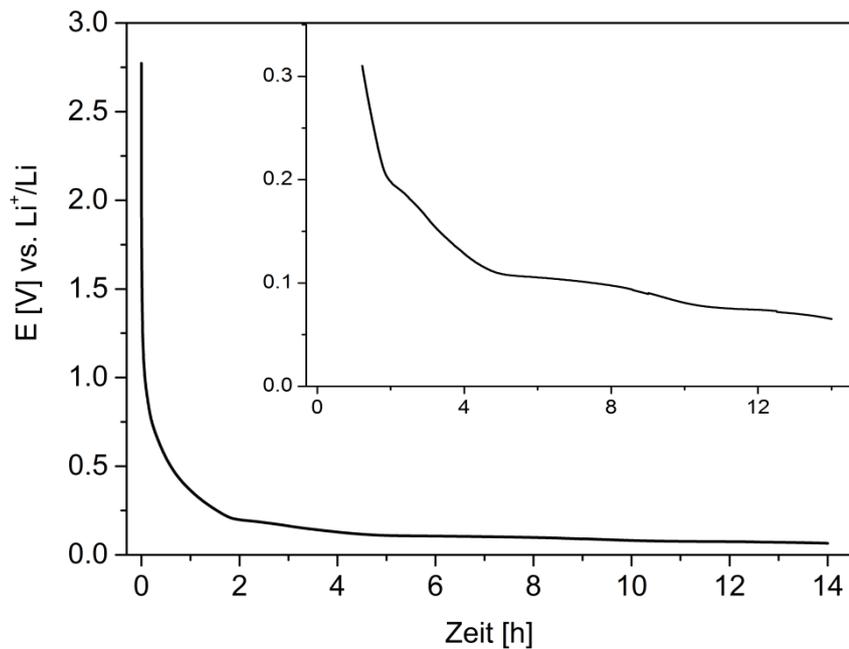


Abbildung 4.5: Erstladung einer Graphit-Halbzelle mit erkennbaren Stages.

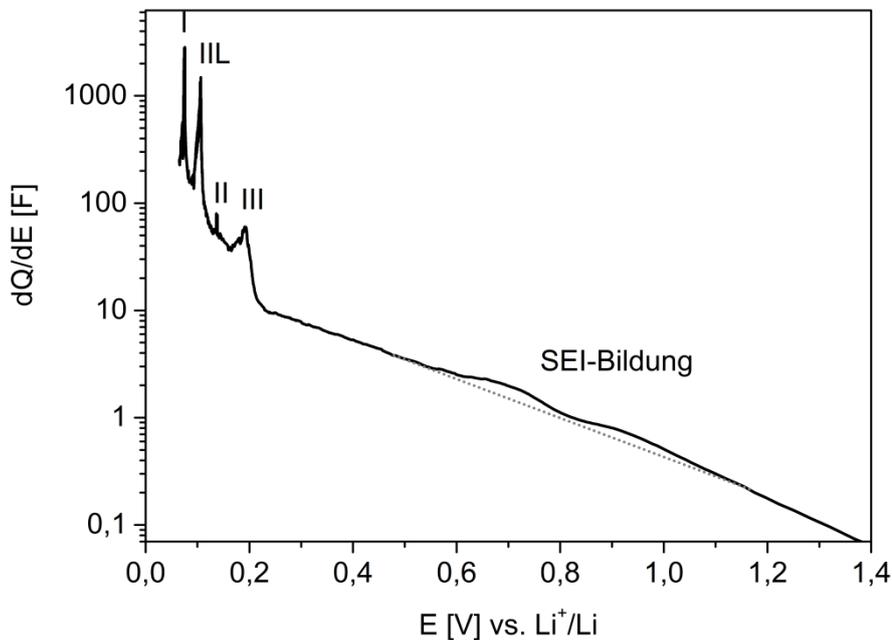


Abbildung 4.6: Erstladung einer Graphit-Halbzelle mit Darstellung der differentiellen Kapazität. Hervorgehoben (gepunktete Gerade) ist der Bereich der SEI-Bildung (ca. 1,10 bis 0,55 V vs. Li^+/Li).

In den weiteren Versuchen wird die Erstladung bei Halbzellen aus den in Kapitel 3.2.2 genannten Gründen zeitbegrenzt durchgeführt. In diesen Fällen wird ein Potential von 75 mV, zumindest bei einem Ladestrom von C/10, nicht unterschritten, die Interkalationsstufe LiC_6 also nicht im gesamten Aktivmaterial erreicht. Eine solche Formationskurve inklusive unterschiedlicher Entladeraten ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Es ergibt sich für diese Zelle ein Formationsverlust von ca. 9,40 %. Betrachtet man die gesamte Ladung im Potentialbereich der SEI-Bildung (1,10 - 0,55 V vs. Li^+/Li) als irreversibel, ergeben sich Verluste von ca. 4,5 %. Dabei ist das Verhältnis zwischen der Reduktion von Additiven und EC etwa 2:5. Dies entspricht nur einem kleinen Teil der Gesamtverluste. Vor Einsetzen der SEI-Bildung können ebenfalls Verluste durch Reduktion von Verunreinigungen oder Oberflächengruppen des Graphits auftreten. Ebenso können die Verbindungen LiF und Li_2O , welche zum anorganischen Teil der SEI gezählt werden, deutlich vor 1,10 V vs. Li^+/Li gebildet werden. Berücksichtigt man diese Reaktionen, ergeben sich bis zum Erreichen von 0,55 V vs. Li^+/Li Verluste von ca. 5,0 %. Die SEI scheint somit nach Erreichen von 0,55 V vs. Li^+/Li noch anzuwachsen bzw. sich weiter auszubilden. Über mögliche reversible Verluste wie den Verbleib von Lithium im Graphit kann hier keine Aussage gemacht werden. Der Kapazitätsverlauf des 1. Zyklus und einer darauffolgenden Ladung ist deckungsgleich, zumindest ab Auftreten der Interkalationsstufe III. Im Gegensatz zu den vorhin diskutierten Vollzellen, kommt es hier bei Anwendung unterschiedlicher Entladeraten im moderaten Bereich zu keinen Unterschieden in den Formationsverlusten. Bei höheren Raten kommt es lediglich durch die Zunahme

des IR-Drops zunächst zu einer Verschiebung der Entladekurve. Bei der Annäherung an die Entladeschlussspannung gleichen sich die verschiedenen Kurven wieder an. Die Deinterkalation des Lithiums aus dem Graphit ist somit bei der Entladung von Vollzellen nicht der begrenzende Einflussfaktor für die Kapazität. Für die reversiblen Verluste sollte die Kathode verantwortlich sein. Dies wird später beim Vergleich der verschiedenen Zellen diskutiert (Kapitel 4.3).

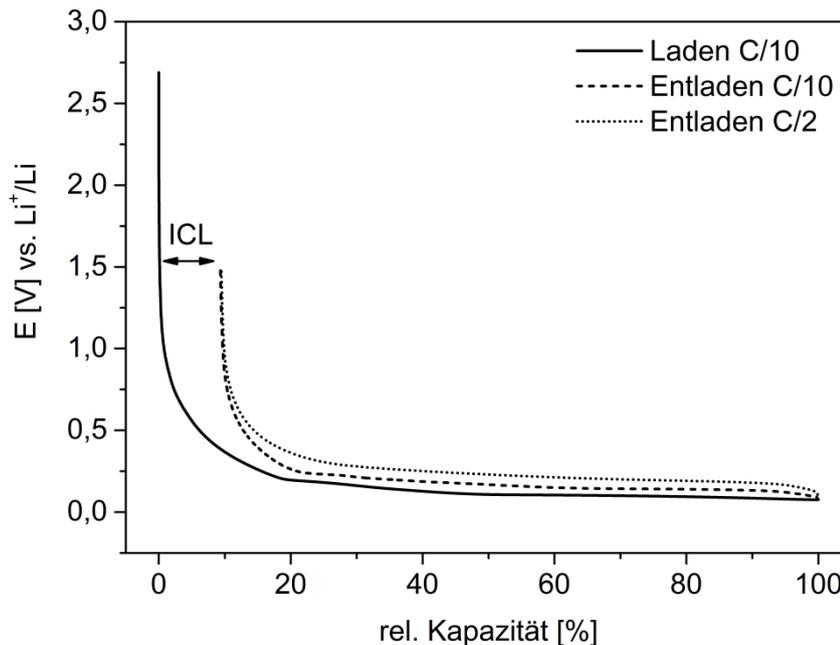


Abbildung 4.7: Formationszyklen von Graphit-Halbzellen mit einem Ladestrom von C/10 und unterschiedlichen Entladeraten.

4.2.2 Strombelastbarkeit Graphit

Die hohen Lade-/Entladeraten, die bei den Pouchzellen Anwendung finden, können aufgrund des anderen Zelldesigns und den damit verbundenen höheren Innenwiderständen nicht direkt auf Halbzellen übertragen werden. Da die Interkalation des Lithiums in den Graphit den größten Widerstand darstellt, wird aus dem Verhältnis der Kapazitäten von CC- und CV-Phase einer Graphit-Halbzelle der maximal mögliche Ladestrom für die Zyklisierung bestimmt. Der galvanostatische Anteil einer CCCV-Ladung sollte mindestens 80 % (in der Batteriebranche verbreitetes Kriterium) betragen, um die Zelle mit dem entsprechenden Strom sinnvoll laden oder entladen zu können. Bereits formierte Zellen wurden dazu mit verschiedenen Strömen bis zu einer Ladeschlussspannung von 50 mV und einer Nachladephase bis $I < C/20$ geladen. Zwischen den verschiedenen Ladeschritten

wurden die Zellen mit einem Strom von C/2 entladen. Die Coulomb-Effizienz lag dabei jeweils deutlich über 99 %.

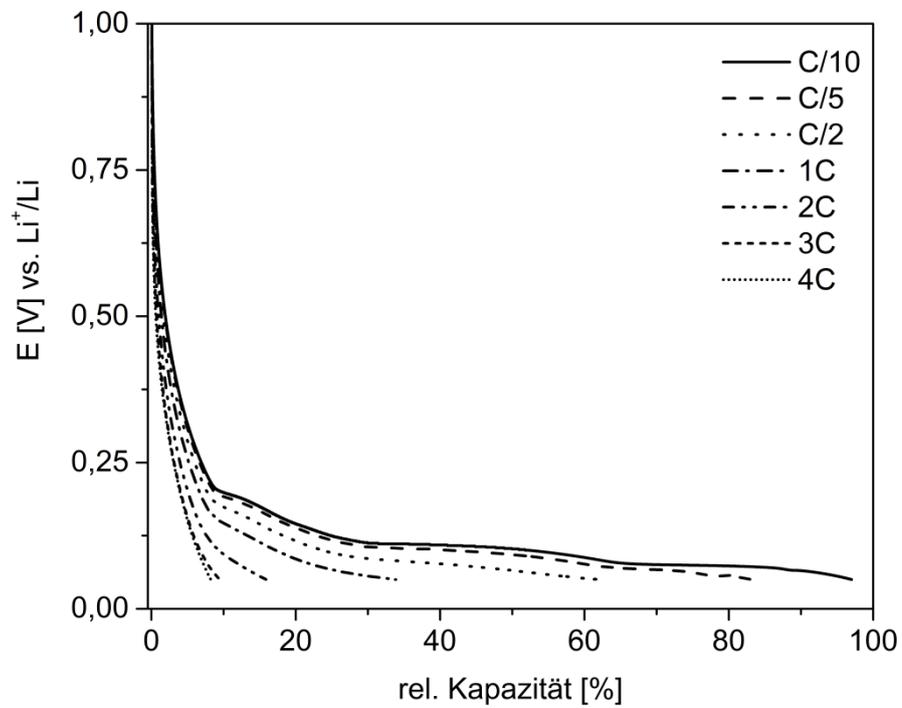


Abbildung 4.8: Ladekurven (CC-Phase) einer Graphithalbzelle bei verschiedenen C-Raten.

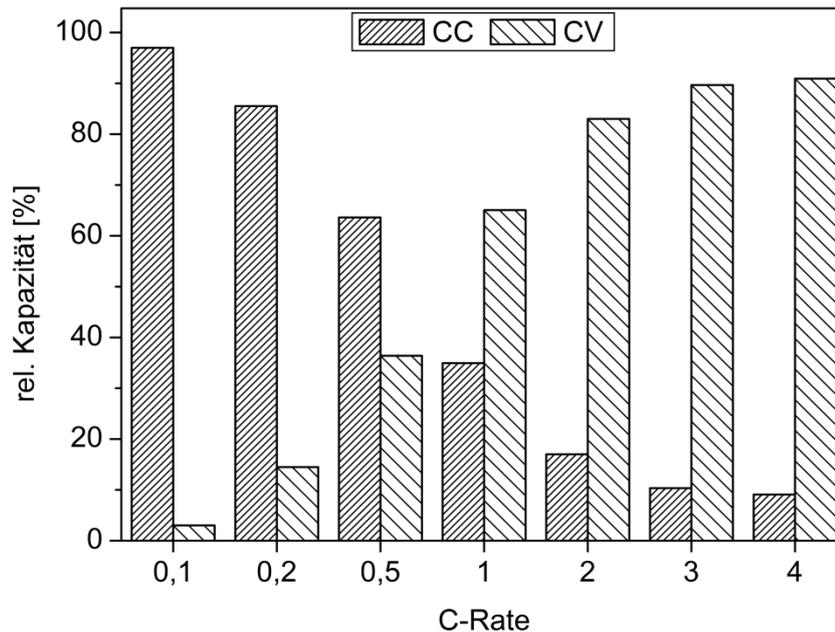


Abbildung 4.9: Verhältnis der CC- und CV-Phasen beim Laden einer Graphit-Halbzelle mit verschiedenen C-Raten.

Abbildung 4.8 zeigt die verschiedenen Kapazitäten, die bei Anwendung unterschiedlicher C-Raten innerhalb der CC-Phase für Graphit-Halbzellen erreicht werden. Man erkennt, dass die Phasenübergänge mit Zunahme des Ladestromes immer mehr verschmieren und der Innenwiderstand stark zunimmt. Die Ladekurven verschieben sich zu immer tieferen Potentialen. In Abbildung 4.9 sind die dazugehörigen Verhältnisse der CC- und CV-Phasen wiedergegeben. Mit der obigen Definition kann abgelesen werden, dass die maximale sinnvolle C-Rate zwischen C/5 und C/2 liegt. Um trotzdem einen Strom von C/2 für Zyklenversuche geeignet einsetzen zu können, wurde die Ladeschlussspannung für Graphit-Halbzellen für solche Ströme auf ein Potential von 40 mV gesetzt und die CV-Phase vernachlässigt. Dieses Potential ist für den sicheren Betrieb einer Graphit-Halbzelle unkritisch. Somit wurde gewährleistet, dass die Graphit-Halbzellen, zumindest zu Beginn der Zyklisierung, mit einer Ladungsmenge geladen werden, die vergleichbar mit den Ladungsmengen der Vollzelle sind. Im Laufe der Zyklisierung nimmt die Kapazität jedoch aufgrund der Erhöhung des Innenwiderstandes ab. Genau dieser Effekt entspricht der gewollten Alterung zur Charakterisierung der Güte der Formation bzw. SEI-Bildung. Die weiteren Potentialgrenzen für Halbzellenmessungen sind in der Versuchsbeschreibung in Kapitel 3.3.2 nachzulesen.

4.2.3 Formation NMC

Abbildung 4.10 zeigt die Erstladung einer NMC-Halbzelle mit einem Strom von C/10 mit anschließenden unterschiedlichen Entladeraten (C10 und C/2). Es ist zu erkennen, dass die Entladerate im Gegensatz zu Graphit-Halbzellen hier einen Einfluss auf die Formationsverluste hat (16,8 vs. 19,7 %). Dies liegt an einem früher einsetzenden Spannungsabfall auf die Entladeschlussspannung mit Erhöhung der Stromdichte und wurde bereits in Kapitel 2.7.2 beschrieben. Für den Einfluss der Entladerate auf die Verluste in Vollzellen ist somit die Kathode mit der Lithiuminterkalation in das NMC-Wirtsgitter als begrenzender Faktor für die Entladekapazität verantwortlich. Wegen des einsetzenden Spannungsabfalls bei NMC verbleibt ein Rest an Lithium reversibel im Graphit (was aufgrund der Balancierung durchaus gewollt ist). Daher kommt es, wie oben beschrieben, zu einer geringeren Ladekapazität im Folgezyklus. Es scheint, als ob der Unterschied zwischen den Entladeraten bei Vollzellen insgesamt ausgeprägter ist. Allerdings lassen sich die Werte zwischen Voll- und Halbzellen nicht direkt vergleichen. Für beide Zellen wurde eine Entladeschlussspannung von 3,0 V gewählt, für NMC-Halbzellen gegen Li^+/Li und für Vollzellen gegen Graphit. In einer Vollzelle erreicht NMC bei einer Entladung aber keine so tiefen Potentiale vs. Li^+/Li . Betrachtet man in Abbildung 4.10 die Unterschiede zwischen den Verlusten bei höheren Potentialen, werden diese dort auch ausgeprägter. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass in Vollzellen noch andere Einflussfaktoren eine Rolle spielen. Auffällig ist, dass NMC generell höhere Verluste als Graphit aufweist. Ein Vergleich der verschiedenen Zellen und Verluste erfolgt nachstehend.

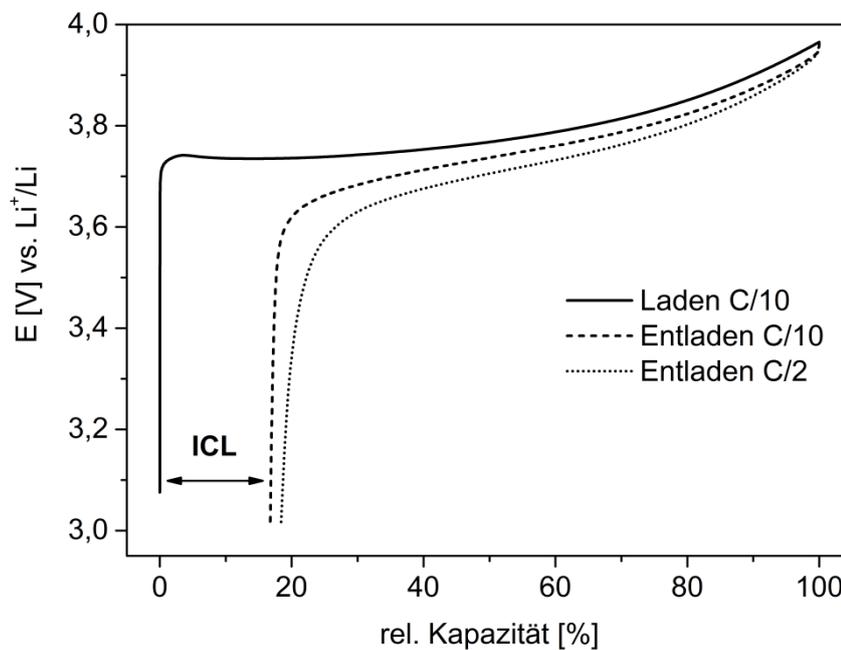


Abbildung 4.10: Formationszyklen von NMC-Halbzellen mit einem Ladestrom von C/10 und unterschiedlichen Entladeraten.

4.3 Vergleich der Zellen

Abbildung 4.11 zeigt die Formationskurven der Vollzelle und der verschiedenen Halbzellen. Um die Verluste von Voll- und Halbzellen miteinander vergleichen zu können, wird zur Berechnung der relativen Formationsverluste von Vollzellen die Ladungsmenge verwendet, die in den ersten 10 Stunden der Formation geflossen ist. Nach 10 Stunden besitzt eine Vollzelle mindestens 3,95 V. Oberhalb dieser Spannung treten keine weiteren Verluste mehr auf (vgl. Kapitel 6), womit diese Methode gerechtfertigt ist. Somit ergeben sich für die verschiedenen Zellen Verluste von 9,4 (Graphit), 19,7 (NMC) und 21,2 % (Vollzelle). Die Verluste von der Vollzelle und der NMC-Halbzelle sind miteinander vergleichbar und kommen, wie oben beschrieben, durch die in beiden Fällen verwendeten Entladeschlussspannungen von 3,0 V zustande. Die Graphit-Halbzellen zeigen deutlich geringere Verluste, womit die Formationsverluste der Vollzelle durch die Kathode dominiert werden. Ein detaillierter Vergleich und die Separation der Verluste in reversible und irreversible Anteile erfolgt in den Kapiteln 5.3 und 5.4.

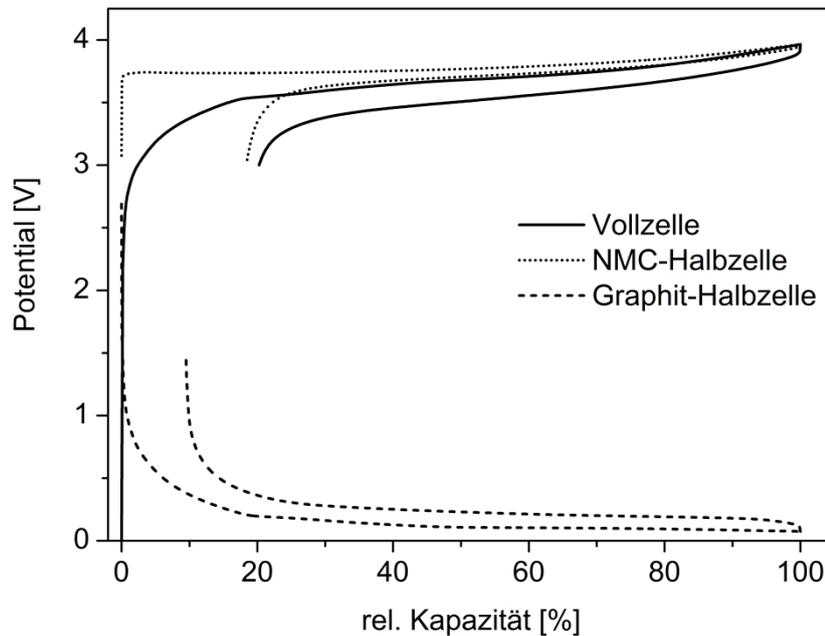


Abbildung 4.11: Vergleich der Formationszyklen der unterschiedlichen Zellen. Dargestellt ist jeweils die zeitbegrenzte Erstladung mit einem Strom von $C/10$ für 10 Stunden. Entladen wurde jeweils mit $C/2$. Bei den Halbzellen ist das Potential bezogen auf Li^+/Li .

In Abbildung 4.12 sind die differentiellen Kapazitäten der verschiedenen Halbzellen und deren Differenz während des Ladeschrittes der Formation dargestellt. Der Bildungsbereich der SEI bei der Graphit-Halbzelle mit Reduktionspeaks der Additive von ca. 1,10 - 0,80 V vs. Li^+/Li und des EC von ca. 0,80 - 0,55 V vs. Li^+/Li entspricht im Verlauf der Differenz beider Halbzellen ca. 2,65 - 2,95 V für die Additive und ca. 2,95 - 3,20 V für das EC. Der Verlauf der Differenz ist zu Beginn stark charakterisiert durch die Anode mit erkennbaren Interkalationsstufen des Graphits. Ab Erreichen der Stufe IIL wird die Kurve durch den Potentialverlauf der NMC-Halbzelle dominiert und fällt stark ab.

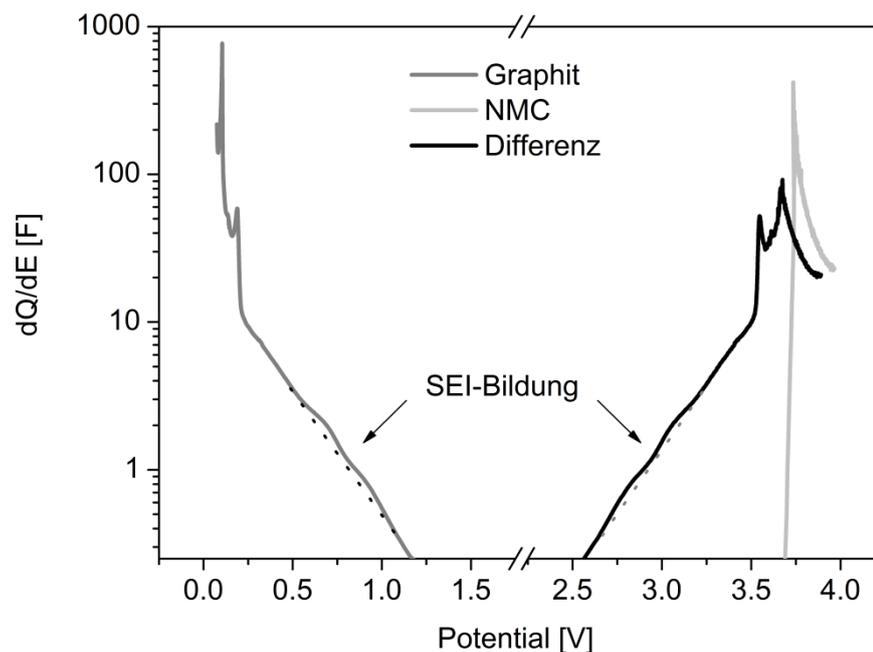


Abbildung 4.12: Vergleich der differentiellen Kapazitäten während des Ladeschrittes der Formation von NMC- und Graphit-Halbzellen, sowie dessen Differenz. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung (Graphit-Halbzelle: ca. 1,10 bis 0,55 V vs. Li^+/Li ; Differenz: ca. 2,65 bis 3,20 V).

In Abbildung 4.13 ist der Kurvenverlauf der Differenz der Halbzellen zusammen mit dem Formationsschritt einer Vollzelle dargestellt. Dazu wurden die verschiedenen Kapazitäten der Zellen mittels der Elektrodenflächen normiert. Die zwei Kurven können ab Erreichen der Stufe III als deckungsgleich angesehen werden. Die Bereiche der SEI-Bildung sind leicht gegeneinander verschoben, was vermutlich durch die unterschiedlichen Zelldesigns und dadurch bedingten Innenwiderstände bzw. Überspannungen zustande kommt. Ansonsten sind sie aber miteinander vergleichbar. Der Bau einer 2-Elektroden-Testzelle (Fa. *EL-Cell*) mit der Messung Graphit vs. NMC führt ebenfalls zu vergleichbaren Ergebnissen und Kurvenverläufen. Eine Übersicht ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben.

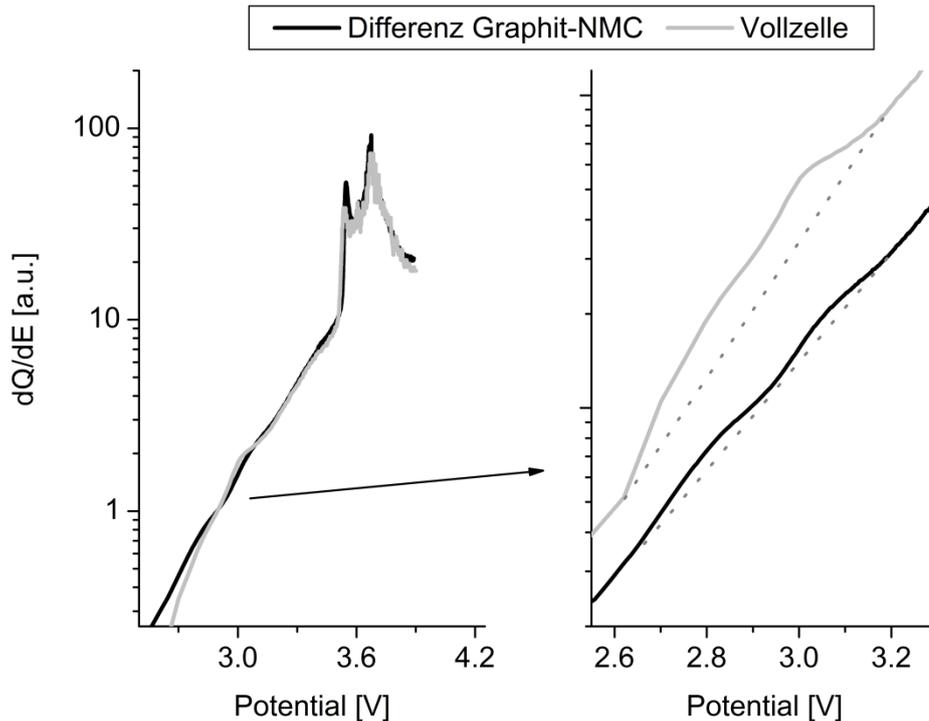


Abbildung 4.13: Vergleich des Kapazitätsverlaufs der Vollzelle mit der Differenz der Halbzellen. Rechts hervorgehoben (und gegeneinander verschoben) sind die Bereiche der SEI-Bildung (für beide Zellen ca. 2,65 bis 3,20 V). Die gepunkteten Geraden dienen dabei als Hilfslinien zur besseren Visualisierung.

Tabelle 4.1: Vergleich der verschiedenen Zellen bezüglich Reduktionsbereichen und Verlusten der SEI-Bildung. Die Verluste sind bezogen auf eine 10 h Ladung mit C/10. Die sonstigen Verluste sind bezogen auf Reaktionen bis zum Auftreten der Reduktionspeaks der Additive.

Zelle	Reduktionsbereich [V]		Verluste [%]			
	Additive	EC	gesamt	Sonstiges	Additive	EC
Differenz Halbzellen	2,65 - 2,95	2,95 - 3,20	19,7 (NMC)	0,5	1,2	3,3
Vollzelle	2,60 - 2,90	2,90 - 3,15	21,2	0,6	1,1	2,7
Test-Vollzelle (EL-Cell)	2,65 - 2,85	2,85 - 3,15	23,2	0,7	1,2	3,8

Die Bereiche der Reduktion von Additiven sowie EC sind bei beiden Arten von Vollzellen sowie der Differenz der NMC- und Graphithalbzelle vergleichbar. Die geringen Unterschiede könnten, wie oben beschrieben, durch die unterschiedliche Zellgeometrie zustande kommen. Die Gesamtverluste fallen bei den Vollzellen höher aus, allerdings können diese aufgrund der gewählten Entladeschlussspannungen nicht direkt mit den Halbzellenmessungen verglichen werden. Die reduzierte Menge an Additiven ist bei allen Messungen dieselbe, auffällig ist jedoch die erhöhte EC-Reduktion bei den Testzellen. Ein möglicher Grund ist ein ungünstigeres Verhältnis der Graphitoberfläche zur Elektrolytmenge. Bei den Testzellen wird, bezogen auf die Elektrodenfläche, mehr Elektrolyt verwendet. Unter den sonstigen Verlusten sind

Nebenreaktionen durch die Reduktion von Leitsalz oder Oberflächengruppen des Graphits denkbar. Daneben könnten noch Reduktionen von möglichen Verunreinigungen wie Wasser oder Sauerstoff auftreten. Diese Verluste sind allerdings so gering bzw. über so einen großen Potentialbereich existent, dass keine Reduktionspeaks festzustellen sind. Die große Differenz der Verluste im Bildungsbereich der SEI zu den Gesamtverlusten wird hauptsächlich bedingt durch die kathodenseitigen Überspannungen beim Entladen. Ebenso ist die SEI-Bildung nach Durchlaufen der offensichtlichen Reduktionspeaks vermutlich noch nicht abgeschlossen. Zum Beispiel konnten bei Vollzellen im Bereich von 3,5 V, bei Unterbrechung der Formation bei Erreichen dieses Potentials, noch Verluste festgestellt werden (siehe Kapitel 6).

Insgesamt ist mit den gut übereinstimmenden Ergebnissen der verschiedenen Zellen die Charakterisierung von Aktivmaterialien sowie Elektrolytbestandteilen durch Halbzellenmessungen und die anschließende Anwendung auf Vollzellen gerechtfertigt.

4.4 Zusammenfassung

Bei Vollzellen sind die Formationsverluste bzw. der reversible Verbleib von Lithium in der Anode abhängig von der Entladerate. Diese theoretisch reversiblen Verluste sind unabhängig von der Laderate, wenn die Zelle beim Laden vollgeladen wird. In einem zweiten Zyklus nach der Formation treten keine nennenswerten Verluste und Reduktionspeaks der Elektrolytbestandteile mehr auf. Die SEI-Bildung findet im 1. Zyklus, zumindest bei einer Laderate von C/10, ausreichend statt. Der Bildungsbereich der SEI liegt für einen solchen Strom bei Graphit-Halbzellen zwischen ca. 0,55 und 1,10 V vs. Li^+/Li , bei Vollzellen zwischen ca. 2,60 und 3,15 V. Die Ergebnisse der Halbzellenmessungen stimmen sehr gut mit denen von Vollzellen überein und erlauben somit eine schnelle und kostengünstige elektrochemische Abschätzung von Eigenschaften eines Batteriesystems. Die Formationsverluste betragen etwa 9,4 (Graphit), 19,7 (NMC) und 21,2 % (Vollzelle). Die „Rückgewinnung“ von Formationsverlusten durch eine Tiefentladung, wie sie in Kapitel 2.7.2 beschrieben ist, sowie die Separation der Verluste in reversible und theoretisch irreversible Teile, wird in den Kapiteln 5.3 und 5.4 behandelt.

5 Einfluss der Formationstemperatur

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Formationstemperatur auf Lithium-Ionen-Zellen detailliert untersucht und die unterschiedlichen Einflüsse mittels Halbzellenmessungen den verschiedenen Elektroden zugeordnet werden. Dazu wurden Voll- und Halbzellen bei verschiedenen Temperaturen formiert und anschließend die Zellperformance unter identischen Bedingungen bei 25 °C bestimmt. Die Formation von Vollzellen erfolgte, wie in Kapitel 4.1.1 definiert, mit einer oberen Ladeschlussspannung von 4,2 V und einer Laderate von C/10. Anschließend folgten 1,5 weitere Zyklen mit einer Lade- bzw. Entladerate von C/2. Die Formation von Halbzellen wurde in den Ladeschritten jeweils zeitlimitiert durchgeführt, also im 1. Ladeschritt mit C/10 für 10 h und im 2. Ladeschritt mit C/2 für 2 h. Beide Zyklen erfolgten jeweils, wenn nicht anders beschrieben, bei derselben Temperatur. Wurde vom ersten auf den zweiten Formationszyklus die Temperatur gewechselt, wurde eine Abkühl- bzw. Aufheizzeit von jeweils 30 min mit linearem Abstieg/Abfall bis zum Erreichen der Solltemperatur gewählt. Vor dem Start des zweiten Zyklus wurde eine Akklimationszeit von 2 h abgewartet.

Um eine Vergleichbarkeit der Formationsverluste zwischen Voll- und Halbzellen zu gewährleisten, sind die im Folgenden angegebenen relativen Verluste der Vollzellen auf eine hypothetische zeitbegrenzte Erstladung von 10 h bezogen. Nach 10 h besitzt eine Vollzelle im Mittel 3,96 V (bei 25°C). Oberhalb dieser Spannung treten bis zum Erreichen von 4,2 V keine weiteren Verluste mehr auf (vgl. Kapitel 6), womit diese Methode gerechtfertigt ist. Durch den Bezug der Verluste auf eine Ladung von 10 h fällt auch der Temperatureinfluss auf die Kapazität weg.¹ So sind die Verluste direkt miteinander vergleichbar.

5.1 Vollzellen

5.1.1 Formation

In Abbildung 5.1 sind die Formationsverluste für Vollzellen in Abhängigkeit der Formationstemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verluste im 1. Zyklus der Formation mit der Temperatur deutlich abnehmen. Im 2. Zyklus erhöhen sich die Verluste mit der Temperatur, vor allem bei 45 °C. Für die Abnahme der Verluste bzw. die Bildung einer andersartigen SEI im 1. Zyklus können prinzipiell kinetische Hemmungen oder thermodynamische Gründe verantwortlich sein. Eine maßgebliche Abnahme des IR-Drop mit der Temperatur im Entladeschritt, welcher die großen

¹ Eine Kapazitätzunahme mit der Temperatur entsteht durch die Abnahme des IR-Drop (die Lithiumdiffusion im Aktivmaterial sowie die Leitfähigkeit des Elektrolyten nehmen mit der Temperatur zu) und ebenso durch die Verringerung weiterer Diffusions- und Polarisationsüberspannungen.

Unterschiede in den Verlusten im 1. Zyklus erklären könnte, wurde nicht festgestellt. Ebenfalls konnten bei einer Kapazitätsbestimmung unter identischen Bedingungen bei 25 °C keine Unterschiede in den Kapazitäten von Zellen, die zuvor bei unterschiedlichen Temperaturen formiert wurden, beobachtet werden. Die Verluste können somit nicht vollständig aus irreversiblen Anteilen bestehen. Der sich daraus ergebenden Vermutung eines kinetischen Effektes wird später in Kapitel 5.4 nachgegangen. Die Erhöhung der Verluste mit der Temperatur im 2. Zyklus kann einerseits auf eine unzureichende SEI-Bildung im 1. Zyklus hinweisen. Die Porosität und Defektdichte nehmen, wie in [251] beschrieben, üblicherweise mit der Temperatur zu, wodurch es in den Folgezyklen zur erhöhten weiteren Reduktion von Elektrolytbestandteilen auf der Elektrodenoberfläche kommt. Andererseits ist auch eine temperaturbedingte Alterung von Aktivmaterial und/oder Elektrolyt denkbar. Eine detaillierte Untersuchung erfolgt in Kapitel 5.2. Dort werden auch die teilweise auftretenden negativen Verluste im 2. Zyklus diskutiert.

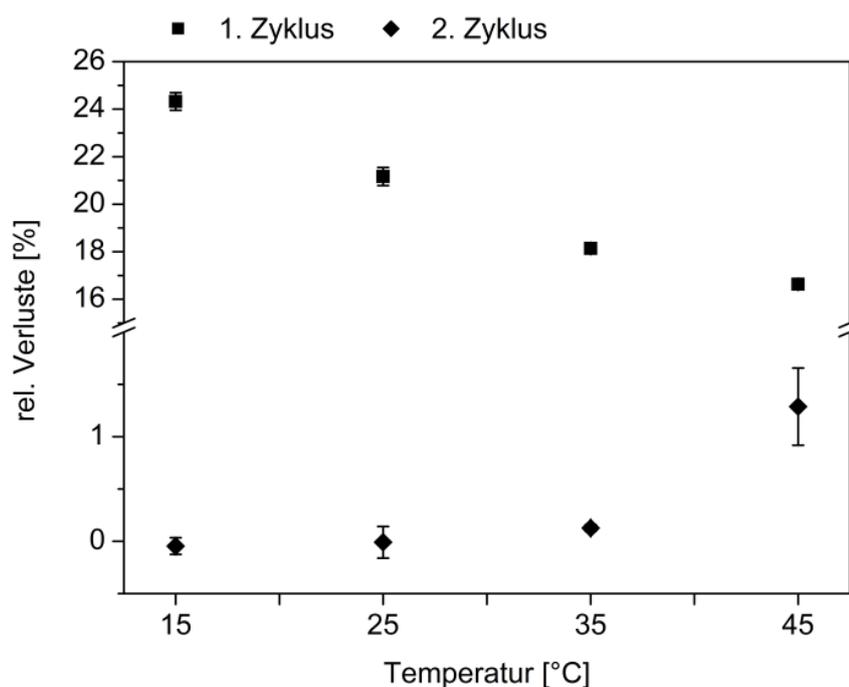


Abbildung 5.1: Formationsverluste von Vollzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Versuche wurden jeweils 5 Zellen verwendet. Die relativen Verluste sind bezogen auf eine 10 h Ladung mit $C/10$. Der Entladeschritt erfolgte jeweils mit $C/2$.

Die Auftragung der differentiellen Kapazität dQ/dE für den Bereich der SEI-Bildung ist in Abbildung 5.2 für die verschiedenen Formationstemperaturen wiedergegeben. Mit Erhöhung der Temperatur verschieben sich die Reduktionspeaks der Additive sowie des EC zu niedrigeren Potentialen. Dies liegt, wie oben beschrieben, an der Abnahme des IR-Drops und den daraus resultierenden geringeren Überspannungen. Der Reduktionspeak des ECs sowie die Peaks der Additivreduktion sind für alle

Temperaturen gut zu erkennen. Jedoch kommt es bei 15 °C durch hohe Überspannungen zu kinetischen Hemmungen und dadurch zu einer schlechteren Auflösung der Kurve, vor allem im Anfangsbereich vor bzw. zu Beginn der Additivreduktion. Die Bereiche und Verluste der EC-Reduktion sind in Tabelle 5.1 zusammen mit den sich daraus ergebenden Verlusten sowie den Gesamtverlusten für die verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Die deutliche Abnahme der Gesamtverluste mit der Formationstemperatur ist in den Reduktionsverlusten des EC nicht wiederzufinden. Auch die Verluste durch die Additivreduktion, die hier aufgrund der schwer zu ermittelnden Grenzen nicht aufgeführt sind, zeigen hier je nach Wahl der Integrationsgrenzen keine oder geringfügige Unterschiede bei Änderung der Formationstemperaturen. Dies liegt daran, dass sich die Folgereaktionen nach dem ersten Reduktionsschritt über einen größeren Potentialbereich ohne ausgeprägte Peaks erstrecken. Dies gilt ebenso für die Reduktion des Leitsalzes. Die verschiedenen Reduktionswege der Elektrolytbestandteile, die sehr wohl temperaturabhängig sind, werden in Kapitel 8.4 beschrieben. Die im Gegensatz zu den anderen Formationstemperaturen erniedrigten EC-Verluste bei 15 °C können auf eine verminderte SEI-Bildung durch Hemmung elektrochemischer Prozesse, wie beispielsweise in [217] beschrieben, hindeuten. Diese konnten aber mittels Halbzellenmessungen (Kapitel 5.2.1) nicht bestätigt werden. Vermutlich ist dieser niedrige Wert somit der schlechten Auflösung des Reduktionspeaks zuzuschreiben.

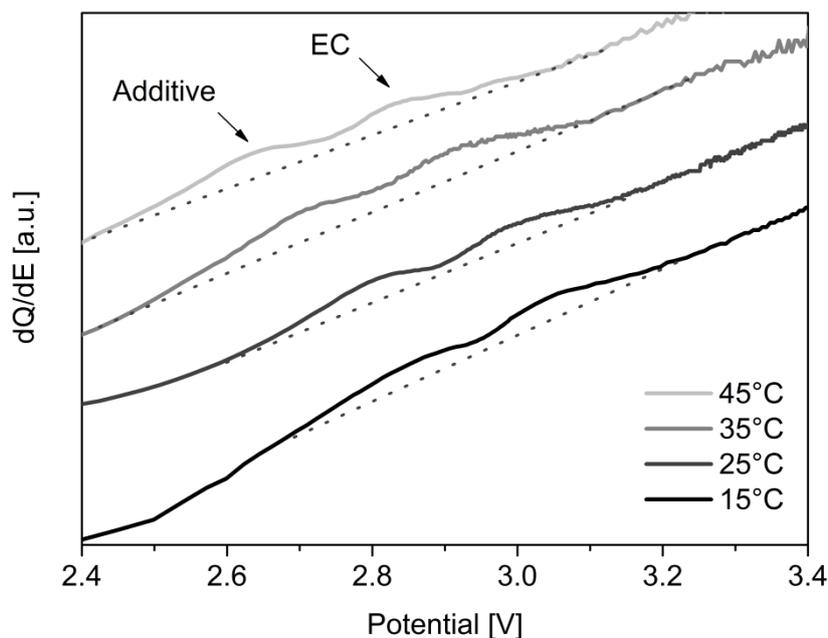


Abbildung 5.2: Auftragung der differentiellen Kapazität für die Formation von Vollzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.

Tabelle 5.1: Reduktionsbereiche (EC) und Formationsverluste von Vollzellen in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur	Reduktionsbereich EC [V]	Verluste [%]	
		gesamt	EC
15 °C	2,95 - 3,15	24,3	2,3
25 °C	2,90 - 3,15	21,2	2,7
35 °C	2,80 - 3,10	18,1	2,8
45 °C	2,75 - 3,05	16,6	2,7

5.1.2 Zyklische Alterung

Die Zyklisierung der bei unterschiedlicher Temperatur formierten Zellen ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zyklusstabilität mit Erhöhung der Formationstemperatur abnimmt, insbesondere eine Formationstemperatur von 45 °C führt zu einer beschleunigten Kapazitätsabnahme. Der zu beobachtende leichte Kapazitätsanstieg zu Beginn der Zyklisierung nimmt mit der Formationstemperatur ebenfalls ab. Eine Ausnahme stellt hier die Formationstemperatur 15 °C dar, welche auch in weiteren Versuchen teilweise zu Sonderfällen führt und später bei den Halbzellenmessungen diskutiert wird. Die weniger starke Zunahme der Kapazität zu Beginn der Zyklisierung mit Zunahme der Formationstemperatur kommt vermutlich daher, dass es durch eine Erhöhung der Formationstemperatur, wie oben erwähnt, zu einer Zunahme der Porosität und Defektdichte innerhalb der SEI kommt, und dies während der Zyklisierung verstärkt zur weiteren Elektrolytreduktion, d.h. Alterung, führt. Die Zunahme der Kapazitäten korreliert zudem mit einer leicht schlechteren Coulomb-Effizienz in diesem Bereich (Abbildung 5.4). Dies zeigt, dass es trotz der Kapazitätzunahme noch innerhalb der ersten 200 Zyklen verstärkt zu irreversiblen Verlusten kommt. Bei den bei höheren Temperaturen formierten Zellen kompensiert die verstärkte Elektrolytreduktion jedoch anscheinend den positiven Effekt der Kapazitätzunahme. In den Verläufen der Coulomb-Effizienz ist zudem eine leichte Abnahme, vor allem ab ca. 700 Zyklen, mit Erhöhung der Formationstemperatur zu erkennen. Die abrupten Kapazitätsabfälle gegen Ende einer Zyklisierung, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, korrelieren gut mit den plötzlich auftretenden Einbrüchen der Coulomb-Effizienzen, besonders zu erkennen an den Zellen mit einer Formation bei 45 °C. Insgesamt ist die Coulomb-Effizienz für alle Zellen sehr gut und zeigt, bis auf das Ende der Zyklisierung, Werte von deutlich über 99,9 %. Werte von nahezu 100 % werden für eine lange Lebensdauer von Lithium-Ionen-Zellen angestrebt, da dies eine sehr geringe Kapazitätsabnahme durch weitere Elektrolytreduktion nach der Formation oder andere Alterungserscheinungen bedeutet. Im vergrößerten Ausschnitt der Coulomb-Effizienz ist im 1. Zyklus eine signifikante Zunahme der Verluste mit Erhöhung der Formationstemperatur, beziehungsweise das Auftreten negativer „Verluste“ nach

einer Formation bei 15 °C, zu erkennen. Diese Effekte werden später bei den Halbzellenmessungen diskutiert.

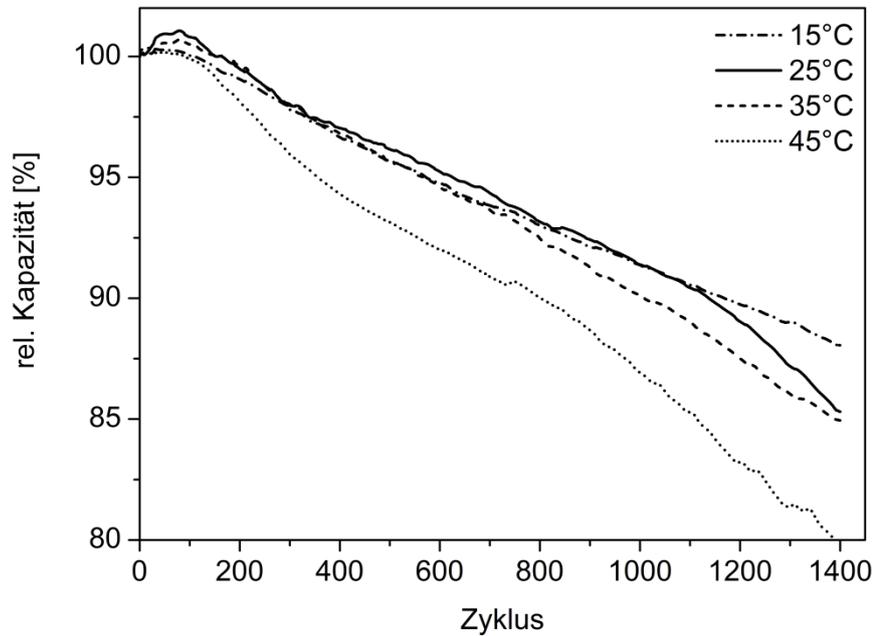


Abbildung 5.3: Zyklisierungskurven für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

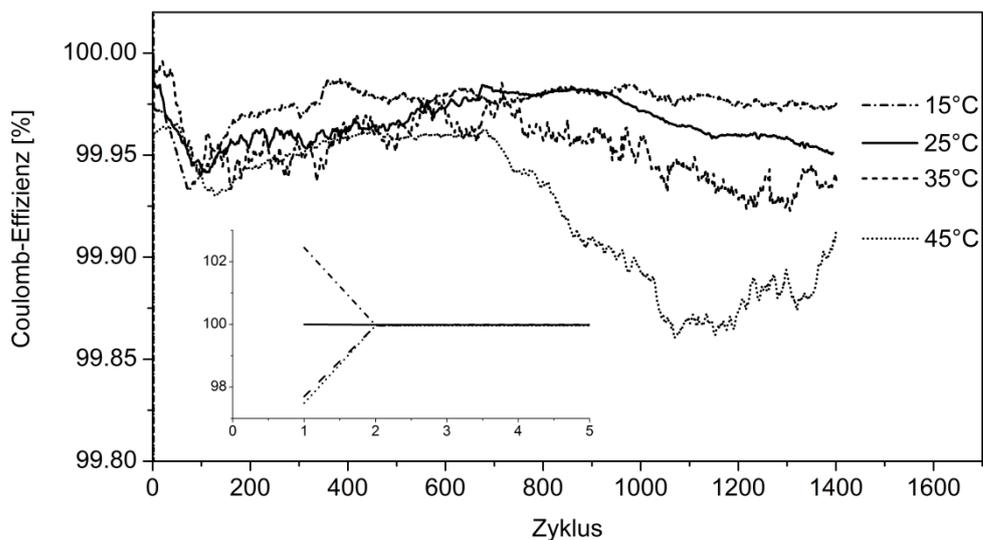


Abbildung 5.4: Coulomb-Effizienz für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

Die Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 zeigen die Verläufe des Zellinnenwiderstands und der Temperatur an der Zelloberfläche während der Zyklisierung. An den Verläufen der Widerstände, welche zu Beginn der Zyklisierung für alle Zellen dieselben Werte aufweisen, ist zu erkennen, dass diese mit Erhöhung der Formationstemperatur im Verlauf der Zyklisierung stärker zunehmen. Dies führt zu einem schnelleren Erreichen der Ladeschlussspannungen und somit zu niedrigeren verfügbaren Kapazitäten. Ebenso ist die Temperatur während des Zyklisierens von Anfang an mit Zunahme der Formationstemperatur erhöht. Eine Ausnahme stellt in beiden Fällen wiederum die Zelle, die bei 15 °C formiert wurde, dar. Diese Verläufe stimmen mit der mutmaßlich vermehrten Elektrolytzersetzung zu Beginn der Zyklisierung bei erhöhten Formationstemperaturen überein. Durch diese weitere Zersetzung nehmen die Innenwiderstände zu. Die höheren Innenwiderstände bedingen dann aufgrund der größeren ohmschen Verluste die Zunahme der Zelltemperatur. Allerdings kann die durch den erhöhten Widerstand bedingte höhere Zelltemperatur ihrerseits selbst zu einer beschleunigten Alterung der Zellen führen.

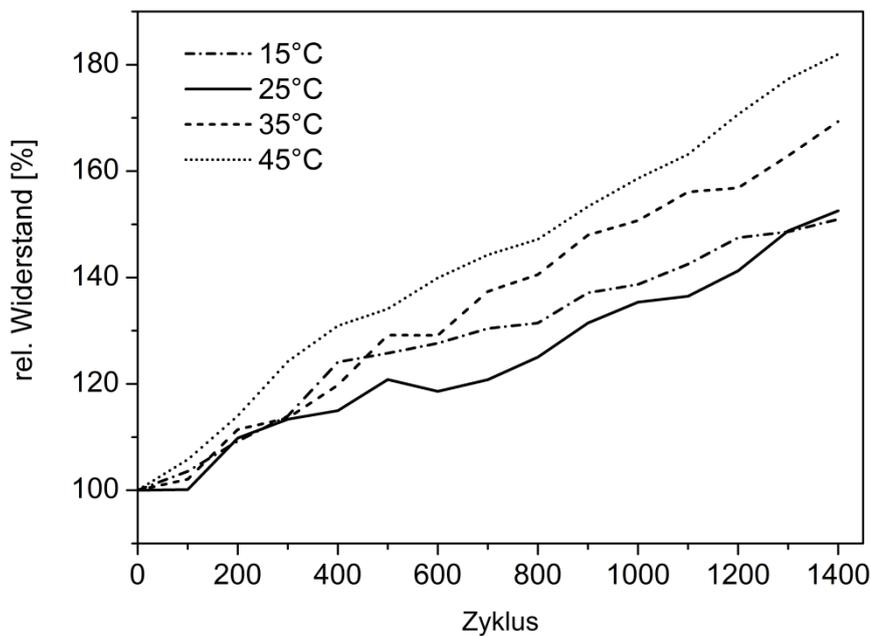


Abbildung 5.5: Entladewiderstände (2C für 18 s bei 50 % SOC) für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

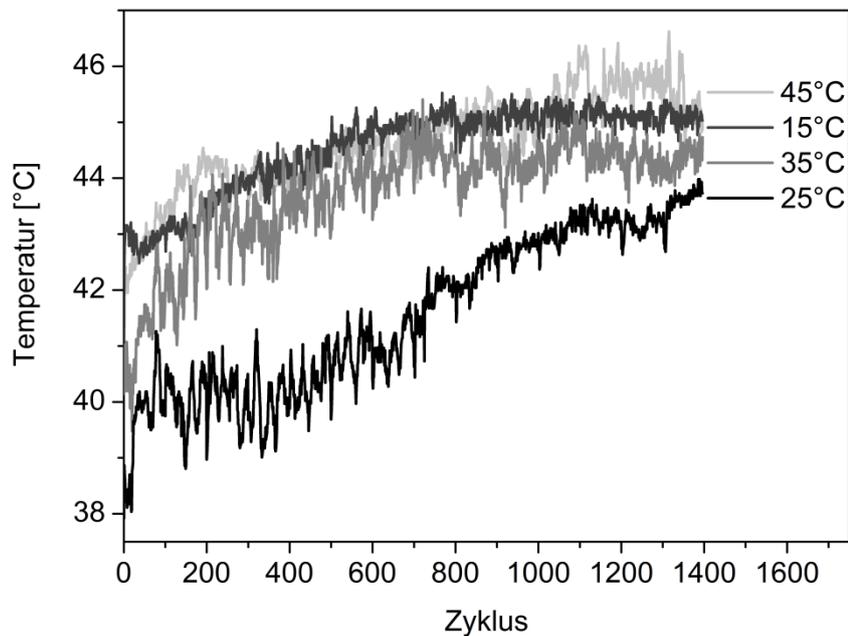


Abbildung 5.6: Temperaturen auf den Zelloberflächen für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen während der Zyklierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

5.1.3 Kalendarische Alterung

Bei der kalendarischen Alterung unter Float charge (4.1 V, 60 °C) von Vollzellen konnte keine Abhängigkeit zwischen Formationstemperatur und Geschwindigkeit der Zelldegradation festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass die SEI bei einer solch hohen Temperatur für alle Zellen gleichermaßen anwächst und die sich während der Formation ausgebildeten geringen Unterschiede in der SEI-Morphologie keine Rolle spielen. Dagegen führt die zyklische Alterung bei 25 °C vermutlich hauptsächlich zur Zerstörung der graphitischen Struktur und zu mechanischen und elektronischen Kontaktverlusten zwischen den Graphitpartikeln, zwischen Ableiter und Graphit und zwischen Binder und Graphit oder Ableiter (siehe Kapitel 2.9). Durch die bei höheren Temperaturen gebildete schlechter schützende SEI kommt es zu Beginn der Zyklierung vermehrt zu solchen Degradationserscheinungen, welche die Zelle insgesamt schneller altern lassen und die Kapazität dauerhaft senken. So kommt es im Gegensatz zur kalendarischen Alterung zu signifikanten Unterschieden zwischen Zellen, die bei unterschiedlichen Temperaturen formiert wurden.

5.2 Halbzellen

5.2.1 Formation

Abbildung 5.7 zeigt die Verluste der ersten 2 Formationszyklen für Graphit-Halbzellen. Im Gegensatz zu den Vollzellen ist hier eine Abnahme der Verluste mit der Temperatur im 1. Zyklus nicht zu erkennen. Die Verluste nehmen im 1. sowie 2. Zyklus mit Erhöhung der Temperatur zu. Die Erhöhung der Verluste im 1. Zyklus wird der vermehrten Reduktion von Elektrolytbestandteilen zugeschrieben. Die im 2. Zyklus auftretenden Verluste, die auch mit der Temperatur zunehmen, sind nur zum Teil auf eine unzureichende SEI-Ausbildung im 1. Zyklus zurückzuführen. Führt man den 2. Zyklus bei 25 °C durch, ergeben sich für die zuvor bei 35 und 45 °C formierten Zellen deutlich geringere Verluste (siehe Tabelle 5.3) als im 2. Zyklus bei erhöhter Temperatur. Neben einer unzureichend ausgebildeten SEI im 1. Zyklus, spielen also noch temperaturbedingte Degradationen (siehe unten) eine wesentliche Rolle bei der Alterung im Anschluss an die Formation.

Insgesamt fällt auf, dass die Verluste im Vergleich zu den Vollzellen deutlich geringer ausfallen (nur etwa 50 %), die Verluste durch SEI-Bildung auf der Graphitseite also nicht die einzige Ursache sein kann, durch die es zu Lithiumverlusten kommt.

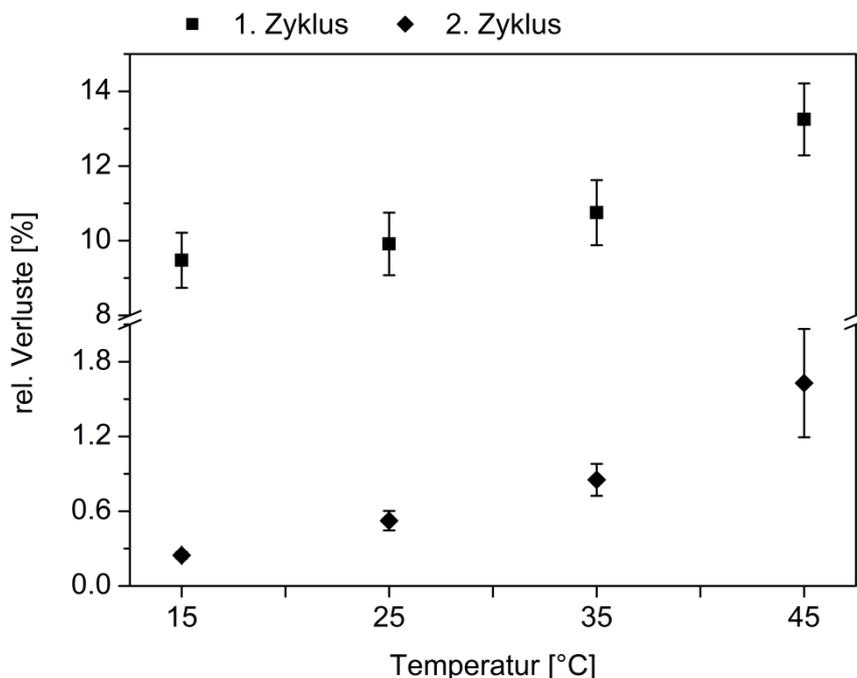


Abbildung 5.7: Formationsverluste von Graphit-Halbzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 3 Zellen verwendet.

Bei der Auftragung der differentiellen Kapazität (Abbildung 5.8) sind die Reduktionspeaks des EC und der Additive deutlich zu erkennen und verschieben sich mit Erhöhung der Temperatur, aufgrund der Abnahme der Überspannungen für Reduktionsprozesse, zu höheren Potentialen. Die durch Integration der Kurven ermittelten Verluste für die Reduktion des EC und der Additive sind in Tabelle 5.2 mit den dazugehörigen Reduktionsbereichen zusammengefasst. Wie schon bei den Vollzellen beobachtet, stimmen die Unterschiede in den Verlusten zwischen den verschiedenen Temperaturen nicht mit den Unterschieden in den Gesamtverlusten überein. Die durch das EC hervorgerufenen Verluste sind für alle Formationstemperaturen identisch. Eine Erhöhung der Temperatur führt zunächst also nur zu einer Beschleunigung der Reaktion mit Verschiebung der Potentialbereiche und nicht zur vermehrten Reduktion von EC. Es kommt erst im weiteren Verlauf der Formation zur erhöhten weiteren Reduktion von EC mit Erhöhung der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Permeabilität der SEI für Lösungsmittelmoleküle. Dadurch dürfte es bei hohen Temperaturen vermehrt zur weiteren Elektrolytreduktion an der Graphitoberfläche kommen. Diese Vermutung lässt sich auch mit der Tatsache, dass die erhöhten Verluste im 2. Zyklus verstärkt bei erhöhter Temperatur auftreten, vereinbaren. Die Löslichkeit der SEI-Komponenten im Elektrolyten erhöht sich ebenfalls mit der Temperatur, wodurch sich deren Schutzfunktion verringert. Vor allem dürfte vermehrt Li_2CO_3 in Lösung gehen. Ebenso kommt es mit Erhöhung der Temperatur vermehrt zur Umwandlung von ROCO_2Li zum weniger stabilen Li_2CO_3 , was ebenfalls zu weiteren irreversiblen Verlusten von Lithium führt und mit Gasbildung verbunden ist. [251, 252] Des Weiteren ist bei höheren Temperaturen eine 2-Elektronen-Reduktion von Carbonaten wahrscheinlicher, welche direkt zur Bildung von Li_2CO_3 und vermehrter Gasbildung führt. [217, 253] Dasselbe gilt für das Verhalten eines Teils der zugesetzten Additive, wodurch die hohen Verluste im Bereich der Additivreduktion erklärt werden können. Außerdem führt eine Erhöhung der Temperatur zur vermehrten Reaktion von LiPF_6 zu LiF und PF_5 (gasförmig). Letzteres ist eine starke Lewis-Säure und kann beispielsweise Polymerisationen durch Ringöffnung zyklischer Carbonate initiieren. [119] Damit dürfte der Umsatz an Additiven ebenfalls steigen. Dies erklärt einen nach der Formation bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ signifikant erhöhten Zellinnenwiderstand der Graphit-Halbzelle (siehe Zyklisierung, Kapitel 5.2.2). Dem gegenüber stehen die ebenfalls erhöhten Verluste durch die Additivreduktion bei $15\text{ }^\circ\text{C}$. Möglicherweise kommt es durch die stark verlangsamte Reaktionskinetik zu einer sich anders ausbildenden SEI. Ein anderes Verhalten im Vergleich zu den anderen Zellen ist später bei der Zyklisierung ebenfalls zu beobachten. Hier soll noch einmal erwähnt werden, dass zur Ausbildung einer SEI mit optimalen Eigenschaften das richtige Verhältnis von Formationsstrom und Temperatur gewählt werden muss.

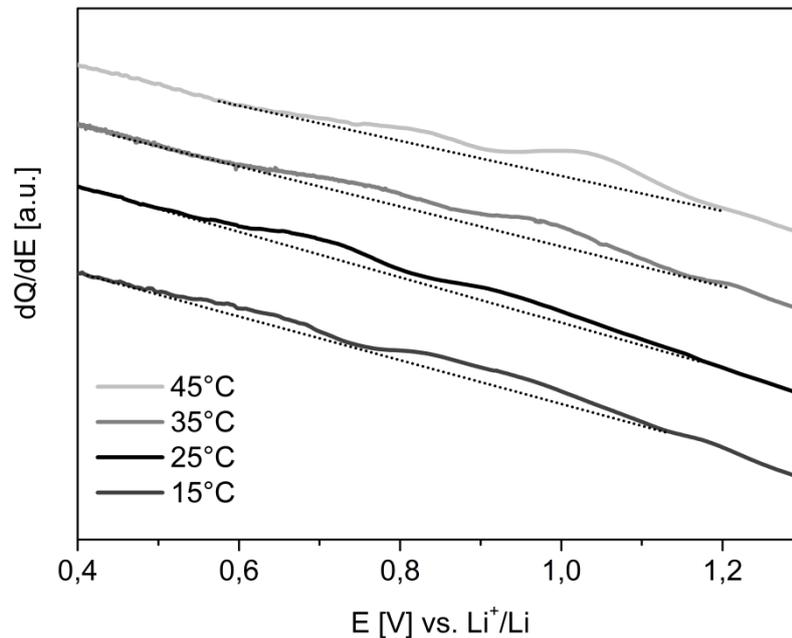


Abbildung 5.8: Auftragung der differentiellen Kapazität für die Erstladung von Graphit-Halbzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.

Tabelle 5.2: Reduktionsbereiche und Formationsverluste von Graphit-Halbzellen in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur [°C]	Reduktionsbereich [V]		Verluste [%]		
	Additive	EC	gesamt	Additive	EC
15	1,10 - 0,75	0,75 - 0,50	9,5	1,5	3,3
25	1,15 - 0,80	0,80 - 0,55	9,9	1,2	3,3
35	1,15 - 0,90	0,90 - 0,60	10,8	1,2	3,3
45	1,20 - 0,90	0,90 - 0,60	13,3	1,6	3,3

Die Formationsverluste der NMC-Halbzellen finden sich in Abbildung 5.9. Wie schon bei den Vollzellen beobachtet, nehmen hier die Verluste signifikant mit Erhöhung der Formationstemperatur ab. Wechselt man, wie oben bei den Graphit-Halbzellen beschrieben, im 2. Zyklus auf 25 °C, ergeben sich die in Tabelle 5.3 zusammengestellten Verluste. Es wird deutlich, dass die im 1. Zyklus bei erhöhter Temperatur „ausgebliebenen“ Verluste bei 25 °C „nachgeholt“ werden. Beim Wechsel von 15 auf 25 °C verhält sich dies genau umgekehrt. Betrachtet man die Summe der Verluste beider Zyklen, nimmt diese mit Erhöhung der Temperatur im 1. Zyklus zu. Dies liegt vermutlich an der Zunahme von Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten. Derselbe Effekt tritt auf, wenn erst im 3. Zyklus auf 25 °C gewechselt wird, wie beispielsweise bei der Zyklisierung im Anschluss an die Formation. Diese

„Angleichung“ der Verluste im 1. Zyklus unter identischen Bedingungen konnte dem Diffusionskoeffizienten von Lithium in NMC zugeordnet werden und wird später anhand von Tiefentladungen von NMC-Halbzellen beschrieben (Kapitel 5.4). Dort wird auch die unvollständige Angleichung der Verluste bei 25 °C, wenn die Formation zuvor bei 15 °C durchgeführt wurde, diskutiert.

Im 2. Zyklus der Formation treten von 15 bis 35 °C geringe negative „Verluste“ auf, die leicht mit der Temperatur steigen. Dabei werden im 1. Zyklus unbesetzt gebliebene Lithiumplätze im NMC-Gitter besetzt. Dies liegt vermutlich an einer verbesserten Lithiumdiffusion innerhalb des NMC im Vergleich zum 1. Zyklus aufgrund des geringeren Besetzungsgrades von Lithiumgitterplätzen. Dieser geringere Besetzungsgrad ergibt sich aus den im 1. Zyklus im Graphit verbliebenen, sowie den zur SEI-Bildung verbrauchten, Lithiumatomen. Die hohen Verluste bei 45 °C im 2. Zyklus stammen wahrscheinlich, wie bei den Graphit-Halbzellen, aus temperaturbedingten Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten. Die hohe Standardabweichung deutet auf eine schlechte Kontrolle dieser Reaktionen hin.

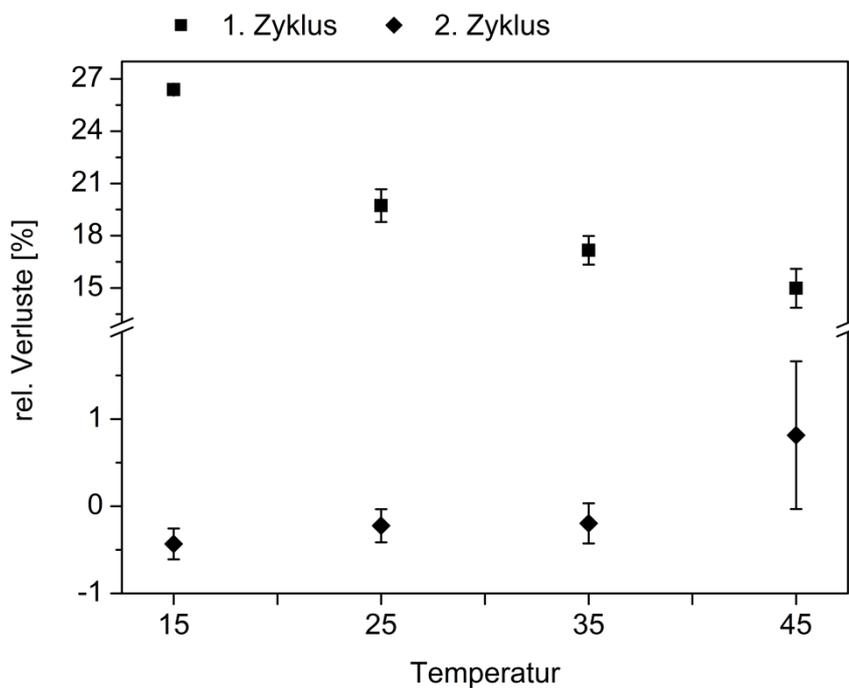


Abbildung 5.9: Formationsverluste von NMC-Halbzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 4 Zellen verwendet.

Tabelle 5.3: Formationsverluste (1 Zyklus) von Halbzellen bei verschiedenen Formationstemperaturen (T_F) sowie einem Folgezyklus bei 25 °C. Die relativen Verluste sind bezogen auf die jeweiligen Kapazitäten des Ladeschritts im 1. Zyklus.

T_F [°C]	Verluste Formation (1 Zyklus) @ T_F [%]		Verluste 2. Zyklus @ 25 °C [%]		Verluste gesamt [%]	
	NMC	Graphit	NMC	Graphit	NMC	Graphit
15	26,4	9,5	-3,9	0,2	22,5	9,7
25	19,7	9,9	-0,6	0,5	19,1	10,4
35	17,2	10,8	5,1	0,6	22,3	11,4
45	15,0	13,3	8,5	0,8	23,5	14,1

5.2.2 Zyklische Alterung

In Abbildung 5.10 sind die Zyklenversuche der Graphithalbzellen nach Formation bei unterschiedlicher Temperatur dargestellt. Die Abbildung 5.11 zeigt die dazugehörigen Coulomb-Effizienzen. Es wird deutlich, dass die Zyklenstabilität mit dem Anstieg der Formationstemperatur abnimmt. Vor allem eine Formation bei 45 °C führt zu einer sehr schnellen Abnahme der Kapazität. Wie bereits oben erwähnt, ist der Innenwiderstand der Zellen nach einer Formation bei 45 °C stark erhöht, so dass die Zellen schon zu Beginn der Zyklierung nur im Bereich zwischen 0 und ca. 66 % SOC, alle anderen Zellen im Vergleich dazu zwischen 0 und 100 % SOC, zyklieren. Dies könnte auf die erhöhte Reduktion von Additiven und einer damit verbundenen höheren Gasentwicklung zurückzuführen sein, wodurch der Widerstand stark ansteigt. Durch die vermehrte Bildung von LiF bei höheren Temperaturen nimmt der Widerstand der SEI ebenfalls zu. [122] Durch die vermutete Zunahme an Porosität und Defekten innerhalb der SEI mit Erhöhung der Formationstemperatur, kommt es bei der Zyklierung zur vermehrten weiteren Elektrolytreduktion und Degradation des Graphits und somit schneller zu einer Kapazitätsabnahme und Zunahme des Innenwiderstandes. Die zu Beginn der Zyklierung auftretende niedrigere Coulomb-Effizienz mit Erhöhung der Formationstemperatur spricht ebenfalls für eine schlechter schützende SEI und vermehrt auftretende Folgereaktionen. Die Formationstemperatur 15 °C spielt dabei allerdings eine Sonderrolle. Hier kommt es während der kompletten Zyklierung zu den höchsten Verlusten was die Coulomb-Effizienz betrifft. Trotzdem steigen der Innenwiderstand und die damit einhergehende Abnahme der Kapazität im Vergleich zu den anderen Zellen langsamer an. Eventuell liegt dies, wie schon oben beschrieben, an einer andersartig aufgebauten SEI. Bei tiefen Temperaturen dürften aufgrund der Reaktionskinetik 1-Elektronen Reduktionen überwiegen, weshalb es hauptsächlich zur Bildung von organischen Lithiumcarbonaten kommen sollte. Diese könnten bei der anschließenden Zyklierung bei höherer Temperatur bzw. durch das Erwärmen der Zelle selbst

weiter zu Li_2CO_3 reagieren. Dies würde zu weiteren Lithiumverlusten führen und damit die schlechte Coulomb-Effizienz erklären.

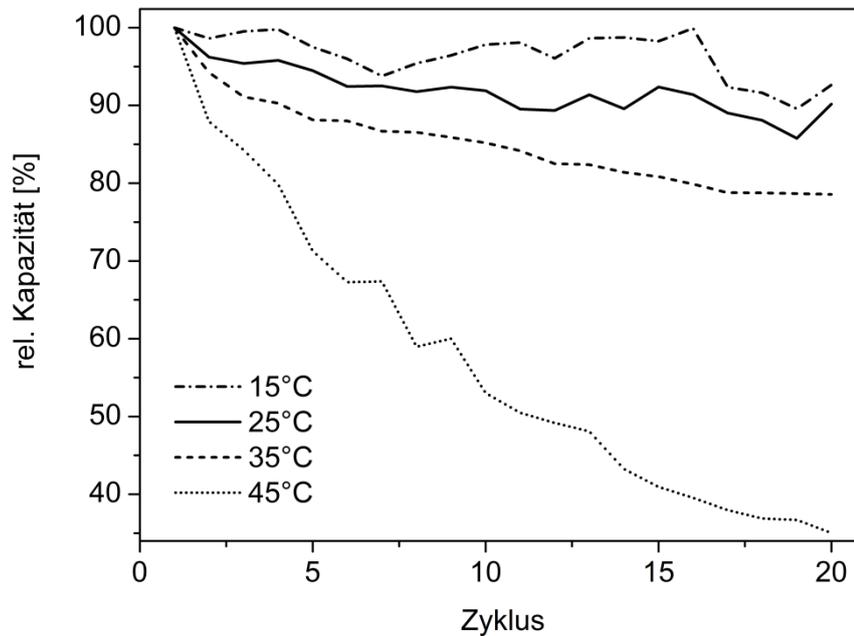


Abbildung 5.10: Zyklisierungskurven von bei unterschiedlicher Temperatur formierten Graphit-Halbzellen. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

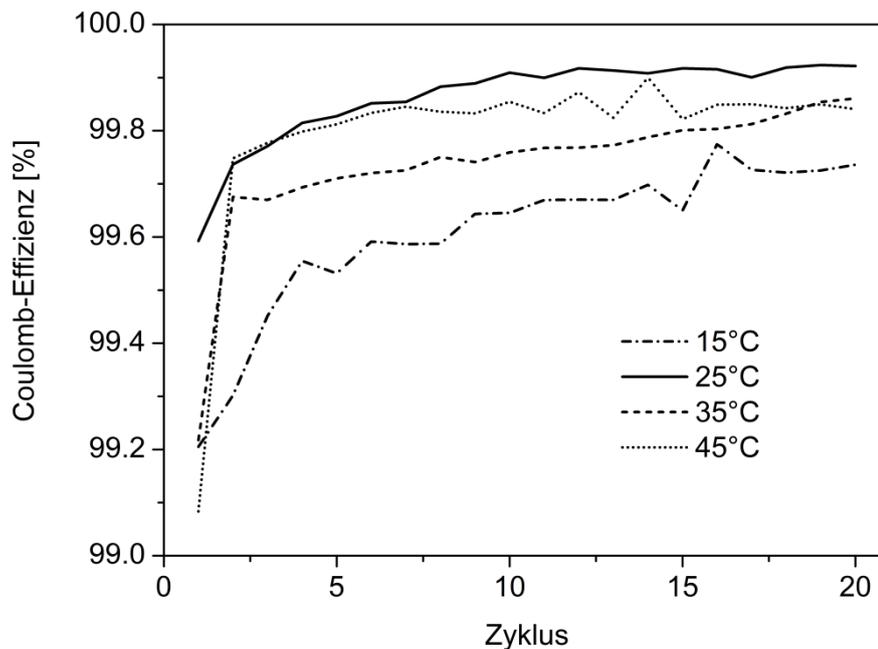


Abbildung 5.11: Coulomb-Effizienz für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Graphit-Halbzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

In Abbildung 5.12 sind die Zyklenversuche für NMC-Halbzellen dargestellt. Die dazugehörigen Coulomb-Effizienzen finden sich in Abbildung 5.13. Im 1. Zyklus kommt es, wie oben beschrieben, durch erhöhte Verluste bei voriger Formation bei 35 oder 45 °C bzw. durch „Rückgewinnung“ von Verlusten nach einer Formation bei 15 °C, insgesamt nahezu zur Angleichung der Gesamtverluste, unabhängig von der zuvor verwendeten Formationstemperatur. Aus diesem Grund wurde der 2. Zyklus als Referenzpunkt (100 % Kapazität) gesetzt, und die relativen Kapazitätswerte der anderen Zyklen darauf bezogen. Mit Erhöhung der Formationstemperatur nimmt die Zyklenstabilität der NMC-Halbzellen zu, was auch an den dazugehörigen Verläufen der Coulomb-Effizienz zu beobachten ist. Eventuell kommt es bei niedrigen Formationstemperaturen vermehrt zu strukturellen Defekten im NMC-Gitter. Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt generell elektrochemische Prozesse und verringert die Widerstände zur Interkalation und Deinterkalation von Lithium.

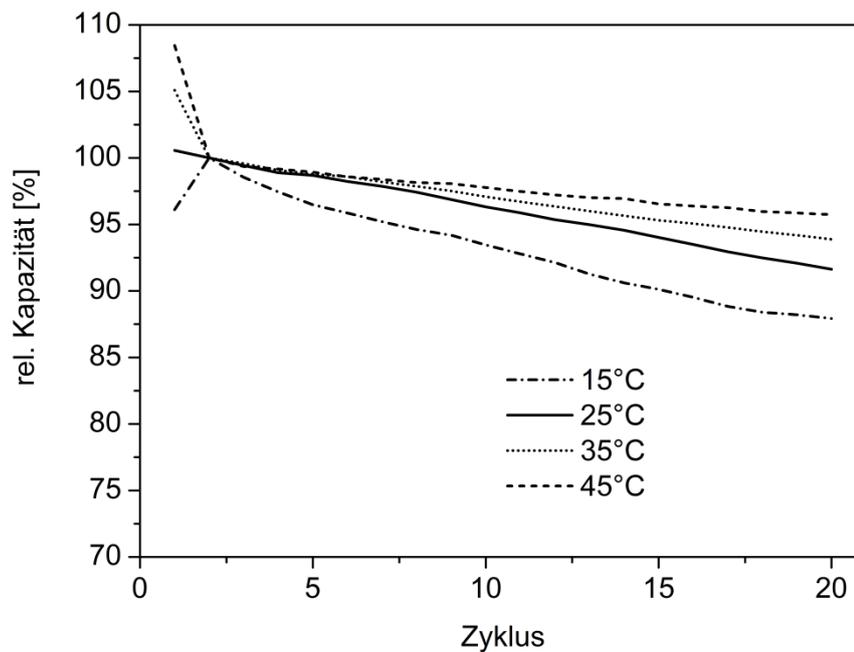


Abbildung 5.12: Zyklisierungskurven von bei unterschiedlicher Temperatur formierten NMC-Halbzellen. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

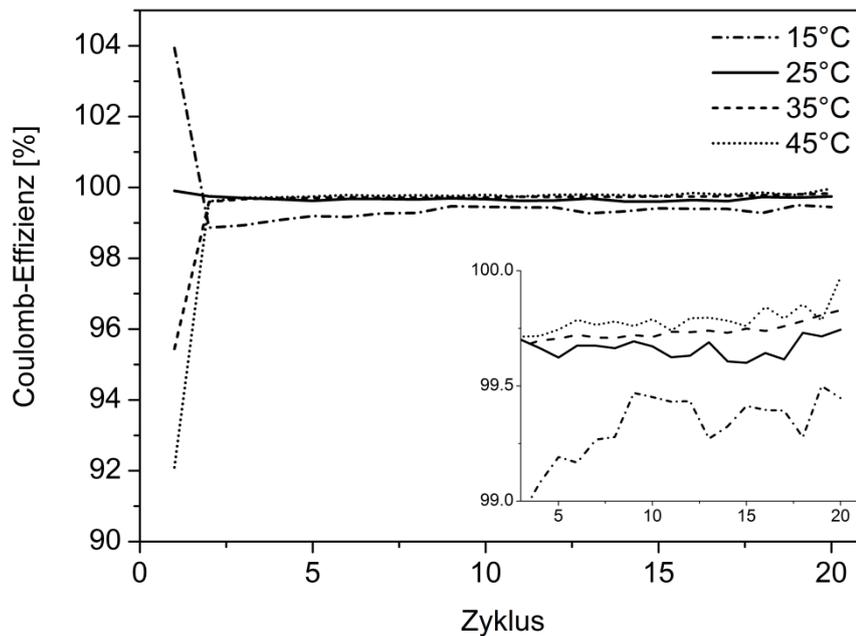


Abbildung 5.13: Coulomb-Effizienz für bei unterschiedlicher Temperatur formierte NMC-Halbzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

5.3 Vergleich der Zellen

In Abbildung 5.14 ist ein Vergleich der Formationsverluste in Abhängigkeit der Formationstemperatur für die verschiedenen Zellen dargestellt. Die Verluste der Vollzellen sowie NMC-Halbzellen können bei den Temperaturen 25, 35 und 45 °C als jeweils identisch angesehen werden. Die geringen Unterschiede kommen durch die Wahl der Entladeschlussspannung von jeweils 3,0 V für beide Arten von Zellen, im Falle der Halbzellen vs. Li^+/Li . Die bei 15 °C auftretenden erhöhten Verluste bei den NMC-Halbzellen im Vergleich zu den Vollzellen kommen vermutlich dadurch zustande, dass der Zellwiderstand bei niedrigen Temperaturen für die Halbzellengeometrie einen stärkeren Einfluss hat.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die bei der Vollzelle auftretenden Verluste durch die Kathode dominiert werden. Die Anodenverluste werden durch die deutlich höheren Verluste der Kathode maskiert. Mit Zunahme der Formationstemperatur nimmt das Verhältnis zwischen den NMC- und Graphitverlusten ab. Die Trennung dieser Verluste, insbesondere in reversible und irreversible Anteile, wird nachfolgend bei den Tiefentladungen von NMC-Halbzellen beschrieben.

Obwohl sich die Zellperformance der Testzellen stark von den kommerziellen Vollzellen unterscheidet, ist es möglich, valide Prognosen über die Auswirkungen von Formationsparametern auf Vollzellen aufzustellen. Zwar altern beispielsweise die Graphit-Halbzellen im Vergleich zu den Vollzellen um ein Vielfaches schneller,

trotzdem lassen sich die negativen Auswirkungen auf die Zyklenstabilität durch Erhöhung der Formationstemperatur auf die Vollzellen übertragen.

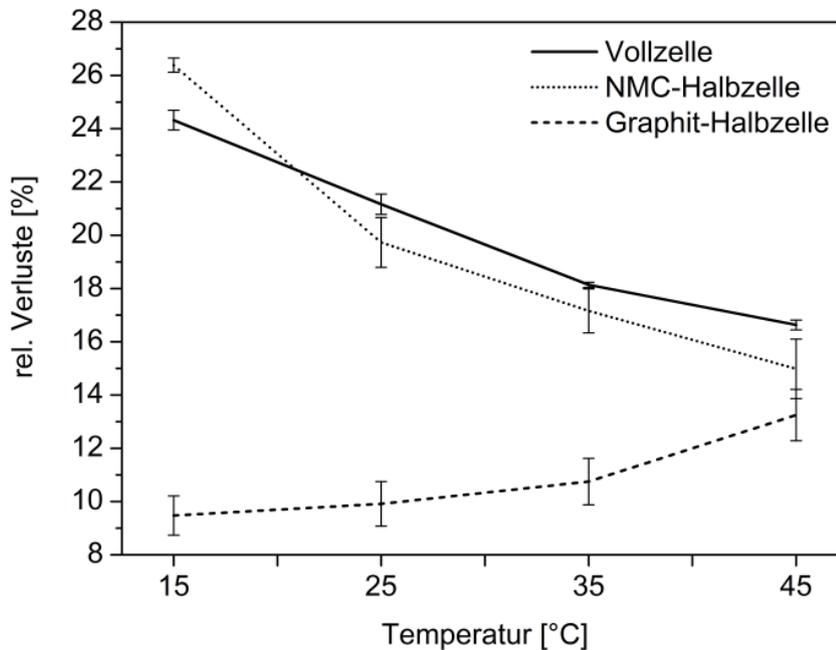


Abbildung 5.14: Vergleich der Voll- und verschiedenen Halbzellen bezüglich Formationsverlusten bei unterschiedlichen Temperaturen.

5.4 Tiefentladung NMC

Die Abnahme der Formationsverluste mit steigender Temperatur für NMC und deren anschließende Angleichung führte zu der Annahme eines kinetischen Effekts. Aus diesem Grund wurden NMC-Halbzellen nach der Erstladung (C/10 für 10 h) bis zu einer Coulomb-Effizienz von 100 % entladen, d.h. der Entladevorgang erst gestoppt, nachdem dieselbe Ladungsmenge wie im vorangegangenen Ladeschritt umgesetzt worden war. Dazu wurden die Zellen für 2 h mit C/2 entladen. Ein solcher Lade-/Entladezyklus ist in Abbildung 5.15 (schwarze Linie) wiedergegeben. Bei einem Potential von etwa 1,4 V vs. Li^+/Li tritt ein zusätzliches Plateau auf. Dieses Plateau wird, wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben, mit der Bildung der überlithiierten Phase $\text{Li}_2(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ auf der Oberfläche der NMC-Partikel in Verbindung gebracht. Diese Phase entsteht durch die erschwerte Lithiumionendiffusion, wenn die Lithiumkonzentration $(1-x)$ in $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ gegen 1 geht. Diese durch eine kinetische Hemmung gebildete Phase verschwindet nach einer längeren Relaxationszeit (Abbildung 5.16, schwarze Linie) und es werden wieder Potentiale von über 3,0 V vs. Li^+/Li erreicht. Im ersten Schritt der Relaxation (Plateau) tritt die Lithiumdiffusion über die $\text{Li}_2(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2 - \text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2 -$

Phasengrenze auf, es findet also eine Phasenumwandlung statt. Die überlithiierte Phase verschwindet. Anschließend tritt mit dem Anstieg des Potentials die Diffusion innerhalb der Phase $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ in Richtung Gleichgewichtseinstellung auf.

Da in einer Halbzelle als Gegenelektrode reines Lithium verwendet wird und somit eine nahezu unendliche Lithiumquelle vorhanden ist, ist die Möglichkeit einer Formation ohne sich auswirkende Li-Verluste von vornherein gegeben. Um die tatsächlichen Verluste einer Vollzelle bestimmen zu können, wurde eine NMC-Halbzelle mit Graphit als Gegenelektrode gefertigt, geladen und tiefentladen (graue Linie in Abbildung 5.15). Auch hier ergibt sich das zusätzliche Plateau bei einem Potential von ca. 1,4 V vs. Li^+/Li . Ungefähr in dessen Mitte tritt allerdings ein weiterer Spannungsabfall auf. Bei Erreichen dieses Punktes ist bereits das gesamte Lithium aus der Graphit-Anode deinterkaliert worden und die Auflösung des Kupfer-Ableiters beginnt ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$). Führt man diese Kupferauflösung bis zu Coulomb-Effizienzen $\gg 100\%$ fort, bildet sich eine sichtbare Kupferschicht auf der Kathode aus und der Ableiter des Graphits verschwindet komplett. In Abbildung 5.16 (graue Linie) ist die Relaxation einer solchen Zelle nach einer Tiefentladung bis 100 % Coulomb-Effizienz dargestellt. Im Gegensatz zur NMC-Halbzelle tritt hier kein Plateau auf, das einen Phasenübergang beschreibt. Das Potential steigt sehr schnell bis zu einem Wert von 3,39 V vs. Li^+/Li an, welcher die Reaktion $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ beschreibt. Das zuvor auf der Kathode abgeschiedene Kupfer geht somit wieder in Lösung. Bei der dazugehörigen Reduktionsreaktion handelt es sich vermutlich um die Lithiuminterkalation in das NMC, was einer Selbstentladung der Zelle gleichkommt.

Die Differenz zwischen dem Punkt der einsetzenden Kupferauflösung und dem Ende der Tiefentladung entspricht dem tatsächlichen irreversiblen Verlust einer Lithium-Ionen-Zelle während der Formation. Dieser Wert (ca. 10 %) ist konsistent mit dem Formationsverlust einer Graphit-Halbzelle. Somit kann der Gesamtverlust einer Vollzelle (ca. 20 %) ungefähr je zur Hälfte der SEI-Bildung auf der Graphit-Anode und der kinetischen Limitierung durch die NMC-Kathode zugeordnet werden. Geringe irreversible Verluste können seitens der Kathode trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Vor allem bei höheren Temperaturen kommt es, wie oben bei den Formationsversuchen gezeigt, zu Verlusten durch Elektrolytzersetzung.

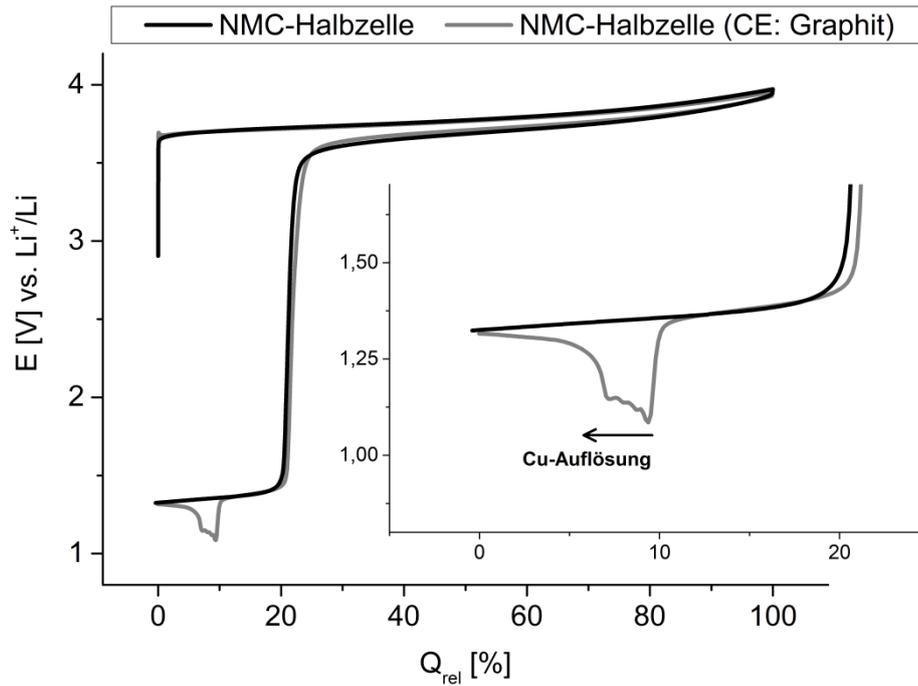


Abbildung 5.15: Formation mit anschließender Tiefentladung (C/10 Laden für 10 h + C/2 Entladen für 2 h) von NMC-Halbzellen, in einem Fall mit Graphit als Gegenelektrode. Hervorgehoben ist der Bereich der Kupferauflösung des Stromsammlers der Graphit-Elektrode.

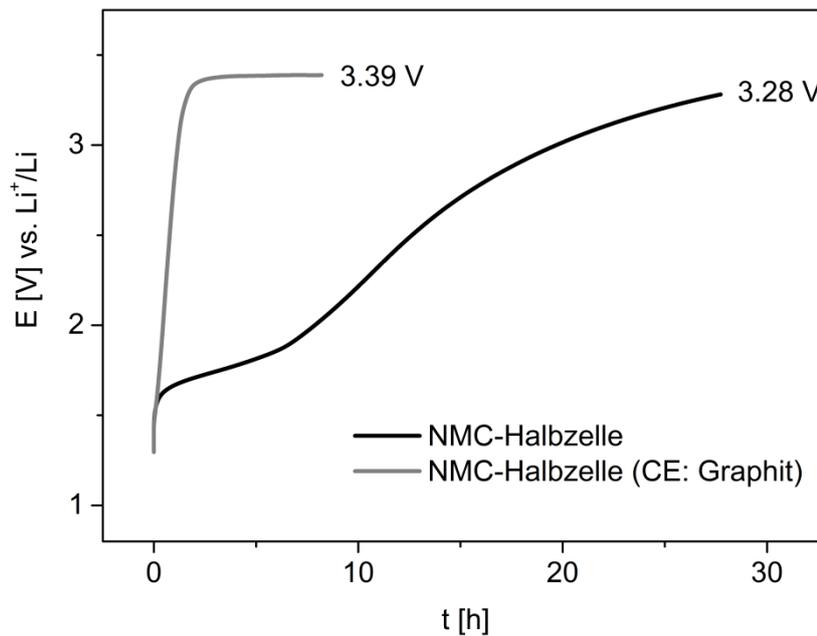


Abbildung 5.16: Relaxation der Potentiale nach Tiefentladung von NMC-Halbzellen, in einem Fall mit Graphit als Gegenelektrode.

Betrachtet man Abbildung 5.14, nimmt das Verhältnis von Verlusten der Anode zu den Verlusten der Kathode in einer Vollzelle mit Erhöhung der Temperatur durch die

verbesserte Lithiumdiffusion in NMC zu. Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten von Lithium in NMC zeigt sich ebenfalls durch eine Verschiebung des plötzlichen Spannungsabfalls nahe 3,6 V vs. Li^+/Li bei 25 °C hin zu tieferen Potentialen mit Erhöhung der Temperatur. Diese Verschiebungen korrelieren mit den Änderungen der Formationsverluste und sind deshalb nicht explizit dargestellt. Bei 45 °C zeigen sich in einer Vollzelle praktisch keine durch die Kathode bedingten Verluste mehr. Die theoretisch auftretenden Verluste durch unzureichende Diffusion in NMC werden auf der Anodenseite durch die SEI-Bildung zuvor „aufgebraucht“.

Mit Hilfe dieser Messungen kann nun erklärt werden, wie es zu den abnehmenden Verlusten mit Erhöhung der Temperatur in Vollzellen kommt und warum es anschließend im Betrieb bei 25 °C zur „Nachholung“ bzw. „Rückgewinnung“ von Verlusten kommt. Die vorhin angemerkte unvollständige „Angleichung“ der Verluste bei 25 °C nach einer Formation bei 15 °C, liegt vermutlich an einem zu geringen Diffusionskoeffizienten von Lithium in NMC bei 25 °C. Die erhöhte zu transportierende Lithiummenge durch im 1. Zyklus bei 15 °C im Graphit verbliebenes Lithium kann bei 25 °C nicht komplett umgesetzt werden. Eine nicht ausreichende Diffusion führt zuvor zum Spannungsabfall aufgrund der hohen Lithiumkonzentration auf der NMC-Oberfläche sowie der Bildung der überlithiierten Phase $\text{Li}_2(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

Des Weiteren soll angemerkt werden, dass die diskutierten Verluste stark von der Entladerate abhängig sind und generell mit Erhöhung der C-Rate zunehmen. Der abrupte Spannungsabfall bei NMC setzt früher ein und das zusätzliche Plateau verschiebt sich zu tieferen Potentialen. Dies liegt daran, dass die Geschwindigkeit der Lithiumdiffusion von der NMC-Oberfläche in Richtung Bulk nicht ausreicht, um die durch die gesteigerte C-Rate erhöhte Lithiumkonzentration auf der Oberfläche schnell genug abzubauen. Daneben spielen noch die Zunahme des IR-Drop mit der Laderate und weitere Überspannungen eine Rolle. Neben der Beobachtung dieses Effekts in eigenen Experimenten, wurde dies schon ausführlich in [254] beschrieben.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten durch die Kombination von Voll- und Halbzellenmessungen die Einflüsse der verschiedenen Elektroden auf das Verhalten einer Lithium-Ionen-Zelle in Bezug auf Formationsverluste und Alterung beleuchtet werden. Die auftretenden Verluste einer Vollzelle während der Formation bestehen bei 25 °C aus etwa je zur Hälfte aus Anoden- und Kathodenverlusten. Die Graphit-Anode weist dabei irreversible Verluste durch die Bildung einer SEI und die Kathode hauptsächlich reversible „Verluste“ durch eine kinetische Limitierung auf.

Mit Abnahme der Formationstemperatur nehmen die Verluste von Vollzellen im 1. Zyklus der Formation aufgrund einer kinetischen Hemmung der Kathode signifikant

zu. Diese Hemmung kommt durch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Lithiumdiffusion im Oberflächenbereich der NMC-Partikel, wenn die Lithiumkonzentration $(1-x)$ in $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ dort gegen 1 geht. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das Verhältnis der anodischen zu kathodischen Verlusten durch die Verbesserung der Lithiumdiffusion im NMC ab. Insgesamt ist eine Zunahme der irreversiblen Verluste für alle Zellen mit Erhöhung der Temperatur zu beobachten. Diese Zunahme ist dem Formationsprozess selbst, durch die Ausbildung einer schlechter schützenden SEI auf der Anode sowie einer temperaturbedingten Alterung der Zelle zuzuschreiben. Die zyklische Alterung von Vollzellen wird durch die Erhöhung der Formationstemperatur beschleunigt und durch die Alterung der Graphit-Anode dominiert.

6 Einfluss der oberen Ladeschlussspannung

Zur zeitlichen Verkürzung der Formation gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: eine Erhöhung der Laderate (siehe Kapitel 7) und eine Erniedrigung der oberen Ladeschlussspannung (Upper cut-off voltage, UCV). Die Kombination beider Methoden ist ebenfalls möglich. In diesem Kapitel soll der Einfluss der UCV auf die Formation untersucht werden. Zur genaueren Charakterisierung werden zunächst Formationsversuche von Vollzellen und anschließend Halbzellenmessungen der einzelnen Elektrodenmaterialien herangezogen.

6.1 Vollzellen

Abbildung 6.1 zeigt die Formationsverluste von Zellen, die bis zur angegebenen oberen Ladeschlussspannung mit C/10 geladen und direkt wieder mit C/2 entladen wurden. Im Anschluss erfolgte ein zweiter vollständiger Zyklus mit C/2. Es zeigt sich, dass die Verluste im 1. Zyklus im Bereich von 3,6-3,7 V erhöht sind, dafür aber im Folgezyklus negative „Verluste“ auftreten und sich in der Summe ähnliche Werte wie für im 1. Zyklus vollständig geladene Zellen ergeben. Weitere Versuche haben gezeigt, dass sich die Kapazitäten dieser Zellen nach etwa 2 weiteren kompletten Folgezyklen nicht mehr von Zellen, die im 1. Zyklus vollständig geladen wurden, unterscheiden. Dieser Potentialbereich wird später bei den Halbzellenmessungen genauer untersucht. Die Verluste bei Ladeschlussspannungen von 3,8 V oder höher zeigen keine Unterschiede zur standardmäßig angewendeten Vollladung bis 4,2 V. Bei einer UCV von 3,5 V fallen die Verluste im 1. Zyklus geringer aus, werden allerdings teilweise im zweiten Zyklus „nachgeholt“. Insgesamt zeigt sich aber ein geringerer Verlust über 2 Formationszyklen. Die hohen Verluste im 2. Zyklus kommen daher, dass die Lithiuminterkalation in den Graphit erst hauptsächlich über 3,5 V stattfindet, also die Verluste auf der Kathodenseite im ersten Zyklus noch nicht oder kaum auftreten. Geht man, wie im Kapitel 5.4 festgestellt, davon aus, dass von den Gesamtverlusten etwa 50 % der SEI-Bildung zuzuschreiben sind, sind hier im 1. Zyklus ca. 10 Prozentpunkte der Verluste kathodenbedingt. Die SEI-Bildung scheint allerdings bei Erreichen von 3,5 V noch nicht abgeschlossen zu sein. Fügt man nach dem Laden eine Pause, in diesem Fall von 2 Stunden, ein, bevor man wieder entlädt, nehmen die Verluste im ersten Zyklus zu. An den Gesamtverlusten ändert sich nichts (Abbildung 6.2). Dies spricht für eine weitere Elektrolytreduktion in diesem Potentialbereich. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die zyklische Alterung signifikant verschlechtert, wenn der Ladeschritt bei 3,5 V abgebrochen wird, sowohl mit als auch ohne Relaxationspause. Der optimale Schutz der Anode durch die SEI ist beim Erreichen von 3,5 V somit noch nicht erreicht. Die nicht vollständig abgeschlossene SEI-Bildung bei Erreichen von 3,5 V führt vermutlich auch zu den

insgesamt etwas verringerten Gesamtverlusten nach 2 Formationszyklen im Vergleich zu Ladeschlussspannungen von 3,8 V oder höher.

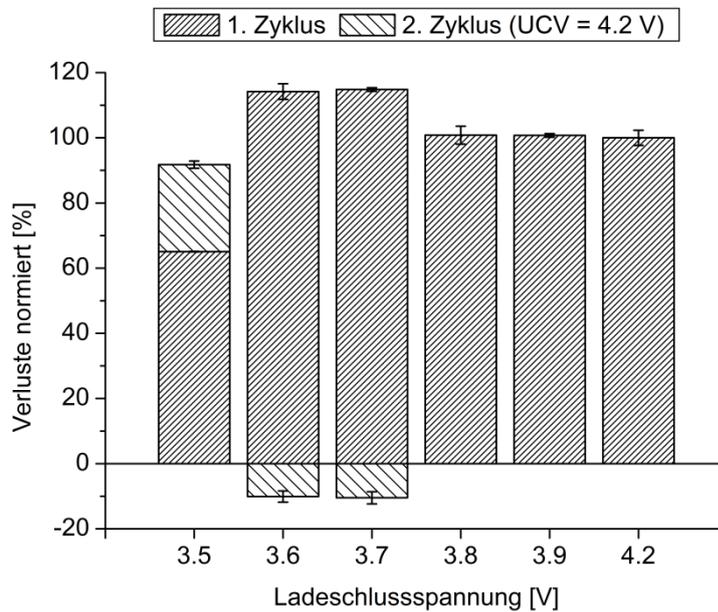


Abbildung 6.1: Formationsverluste von Vollzellen in Abhängigkeit der oberen Ladeschlussspannung. Im 2. Zyklus wurden alle Zellen vollständig bis 4,2 V geladen. Die Verluste der 2. Zyklen für Zellen mit einer UCV ab 3,8 V sind vernachlässigbar. Die Verluste wurden normiert auf Zellen mit Standardformation (UCV = 4.2 V). Pro Versuch wurden mindestens 3 Zellen verwendet.

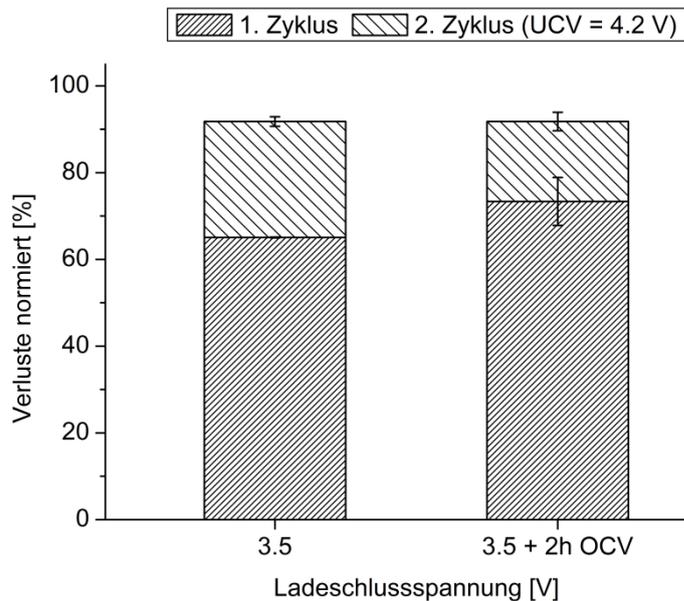


Abbildung 6.2: Formationsverluste von Vollzellen mit einer oberen Ladeschlussspannung von 3,5 V im 1. Zyklus. Die Verluste wurden normiert auf Zellen mit Standardformation (UCV = 4.2 V). Bei Angabe eines OCV konnte die Zelle für die angegebene Zeit relaxieren, bevor entladen wurde. Der Ladeschritt im 2. Zyklus erfolgte jeweils vollständig bis 4,2 V ohne OCV. Pro Versuch wurden 3 Zellen verwendet.

6.2 Halbzellen

Zur Untersuchung des Ursprungs der erhöhten Verluste im Bereich 3,6-3,7 V, welcher etwa einem SOC von 50 % entspricht, wurden Halbzellenmessungen herangezogen. Graphit- und NMC-Halbzellen wurden jeweils für 5 h mit C/10 geladen, um einen SOC von 50 % zu erhalten. Anschließend wurden die Zellen mit C/2 entladen und ein weiterer vollständiger Zyklus mit C/2 angefügt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Wird Graphit im 1. Zyklus nur bis 50 % SOC geladen, zeigt sich eine Verlagerung eines Teils der Verluste in den zweiten Zyklus, aber insgesamt nahezu dieselben Werte wie die Standardformation bis 100 % SOC. Eine nicht abgeschlossene SEI-Bildung und ein weiteres Wachstum oberhalb von 50 % SOC ist eine Erklärung.

NMC-Halbzellen zeigen signifikant erhöhte Verluste, wenn sie nur bis 50 % SOC geladen werden; zudem eine „Rückgewinnung“ in den Folgezyklen. Dieser Effekt kann auf die Lithiumdiffusion in NMC zurückgeführt werden. Wenn die Diffusionsrichtung innerhalb eines Potentialbereichs mit einem hohen dQ/dE -Gradienten durch einen plötzlichen Wechsel von Laden zu Entladen umgekehrt wird, beeinflussen sich beide Ströme. Zu Beginn des Entladeprozesses befinden sich die NMC Partikel weit entfernt von einem Gleichgewichtszustand, im Oberflächenbereich ist die Lithiumkonzentration wesentlich geringer als im Inneren, und es tritt weiterhin eine Lithiumdiffusion vom Bulkmaterial in Richtung NMC Oberfläche auf. Diese interagiert somit mit dem Interkalationsprozess des Entladeschrittes. Die Folge ist ein früher als sonst bei ca. 3,6 V einsetzender Potentialsprung auf ca. 1,4 V vs. Li^+/Li (Abbildung 6.3) und eine signifikante Erhöhung der Verluste. Diese reversiblen Verluste werden in den Folgezyklen, zum Großteil im 2. Zyklus, zurückgewonnen. Die Zelle weist danach eine Kapazität wie eine Standardzelle, die im 1. Ladeschritt vollständig geladen wurde, auf. Der beobachtete Effekt der erhöhten Verluste in Vollzellen bei einer unvollständigen Ladung kann somit der Kathode zugeschrieben werden.

Tabelle 6.1: Übersicht der Formationsverluste von Halbzellen in Abhängigkeit der oberen Ladeschlussspannung. Der Ladeschritt im 1. Zyklus erfolgte bis zur angegebenen UCV. Der 2. Ladeschritt jeweils bis 100 % SOC. Die angegebenen relativen Verluste beschreiben das Verhältnis der Absolutwerte und der (theoretisch) erreichten Kapazität [Ah] bei Ladung bis 100 % SOC.

SOC [%]	Verlust 1. Zyklus [%]		Verlust 2. Zyklus [%]		Gesamtverlust [%]	
	NMC	Graphit	NMC	Graphit	NMC	Graphit
100	19,7	9,4	-0,2	0,5	19,5	9,9
50	27,1	8,5	-5,3	1,1	21,7	9,6

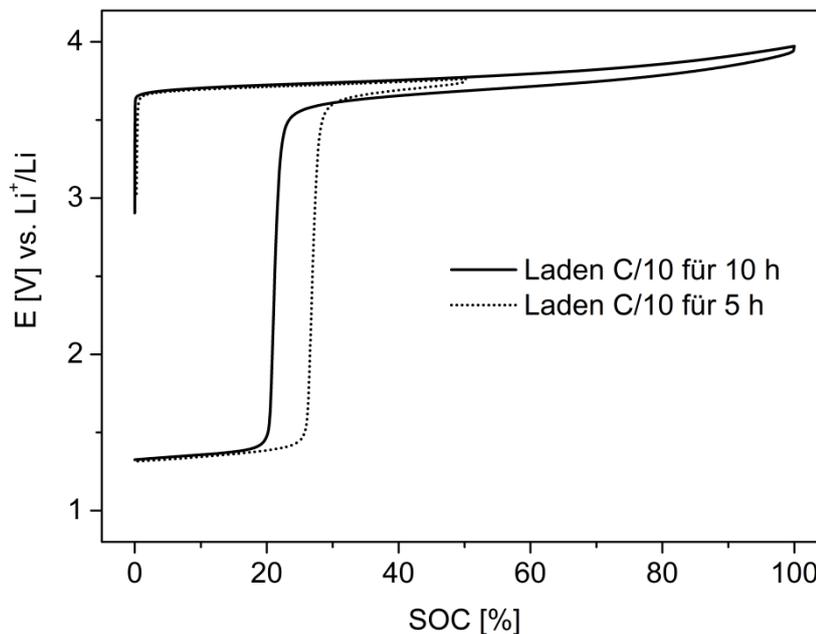


Abbildung 6.3: Erstladungen von NMC-Halbzellen bis zu verschiedenen SOC. Der Entladeschritt erfolgte jeweils mit C/2 bis zum Erreichen einer Coulomb-Effizienz von 100 %.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Wahl der oberen Ladeschlussspannung im Ladeschritt zu signifikanten Unterschieden in den Verlusten führt. Wird eine Vollzelle nur bis in Bereiche eines SOC von 50 % geladen und direkt wieder entladen, kommt es zu erhöhten Verlusten. Diese Verluste werden allerdings in den Folgezyklen „zurückgewonnen“. Dies gilt sowohl für die Formation als auch für gewöhnliche Ladeschritte. Mit Hilfe von Halbzellenmessungen konnte gezeigt werden, dass diese Verluste reversibel sind und durch einen früher einsetzenden Spannungsabfall bedingt durch die Kathode zustande kommen. Wird der Ladeschritt im Bereich eines großen dQ/dE -Gradienten abgebrochen, kommt es bis zur Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichtes weiterhin zur Diffusion von Lithium vom Bulkmaterial in Richtung NMC Oberfläche. Dieser Strom wechselwirkt mit dem Deinterkalationsprozess des Entladeschrittes. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die SEI-Bildung bei Erreichen von 50 % SOC, also ungefähr 3,7 V bei einer Vollzelle, noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Es kommt noch zu leichten Verlusten durch Elektrolytreduktion.

7 Einfluss der Laderate

Eine weitere Möglichkeit den Formationsprozess zeitlich zu optimieren, besteht neben der im letzten Kapitel beschriebenen Methode der Herabsetzung der oberen Ladeschlussspannung, in der Erhöhung der Laderate, der sogenannten C-Rate. In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen der Laderate auf die Formation selbst und die anschließende Zellperformance untersucht werden. Zur Bestätigung bzw. Ergänzung der mit Vollzellen erzielten Ergebnisse werden Halbzellenmessungen der verschiedenen Elektrodenmaterialien herangezogen. Hierzu wurden die Ströme im ersten Ladeschritt ausgehend von der zuvor definierten Standardformation (C/10) hin zu höheren C-Raten variiert und der weitere Formationsverlauf wie gewohnt durchgeführt.

Um einen Vergleich der Verluste zwischen den Zellen herstellen zu können, werden, wie in Kapitel 5 beschrieben, die relativen Verluste von Vollzellen mittels einer hypothetischen zeitbegrenzten Erstladung berechnet. Dies bedeutet 10 h für eine Laderate von C/10, 5 h für C/5 und 2 h für C/2.

7.1 Vollzellen

7.1.1 Formation

In Abbildung 7.1 sind die Formationsverluste für Vollzellen in Abhängigkeit der C-Rate während der Erstladung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verluste im 1. sowie 2. Zyklus der Formation mit dem Ladestrom zunehmen. Wie in Kapitel 5 gezeigt, beinhalten die Verluste im 1. Zyklus dabei einen reversiblen kathodischen Teil von ca. 50 %, zumindest wenn mit C/10 geladen wird. Dass die Unterschiede in den Verlusten im 1. Zyklus in Abbildung 7.1 irreversibel sind, zeigt eine erneute Kapazitätsbestimmung unter identischen Bedingungen nach der Formation (Abbildung 7.2). Die Gesamtkapazität der Zellen nimmt dauerhaft mit Zunahme des Formationsstromes ab. Ob diese Unterschiede direkt der SEI-Bildung bzw. einer damit verbundenen Zerstörung der Graphitstruktur auf der Anodenoberfläche zuzuordnen sind oder eventuell auch einer Erhöhung der Defektdichte im NMC durch erhöhte Laderaten während der Formation, kann durch diese Vollzellenmessungen nicht eindeutig bestimmt werden. Eine separate Betrachtung der Kathode erfolgt in Kapitel 7.2.1. Mit Erhöhung der Laderate kommt es aber vermutlich in der Anode zur vermehrten Exfoliation durch Co-Interkalation von Lösungsmittel. Dass die SEI im 1. Zyklus bei Laderaten $> C/10$ nicht optimal ausgebildet wird, also eine erhöhte Porosität und Defektdichte aufweist, ist ebenso im 2. Zyklus zu erkennen, bei dem es noch zu weiteren Verlusten kommt. Eine Abnahme der Homogenität innerhalb der SEI in Bezug auf Dicke und Zusammensetzung mit Erhöhung der Laderate wurde bereits in Kapitel 2.7.3 beschrieben. Die teilweise auftretenden negativen Verluste im

2. Zyklus des Versuchs mit C/10 stammen aus im 1. Zyklus im Graphit verbliebenem Lithium (reversible Verluste). Der Entladewiderstand scheint somit im Vergleich zum 1. Zyklus leicht abgenommen zu haben. Entweder ist dies die Folge einer Strukturänderung bzw. Relaxation der SEI oder auch des NMC-Gitters oder die Zelltemperatur hat sich leicht erhöht. Wie schon bei der Zyklisierung (siehe Kapitel 4.1.3) beschrieben, könnte nach der SEI-Bildung im 1. Zyklus im weiteren Verlauf einer Zyklisierung eine „Aktivierung“ der SEI mit der Ausbildung von weiteren „Kanälen“ für die Lithiumionendiffusion oder eine Art Erholung der Kathode stattfinden. Der geringere Besetzungsgrad von Lithiumgitterplätzen im NMC (durch im 1. Zyklus im Graphit verbliebenem oder zur SEI-Bildung verwendetem Lithium) und ein daraus resultierender erhöhter Diffusionskoeffizient für Lithium im NMC dürfte ebenfalls zu den negativen „Verlusten“ beitragen. Allerdings scheinen die weiteren im 2. Zyklus auftretenden irreversiblen Verluste zu überwiegen, wenn zuvor mit C/5 bzw. C/2 geladen wurde.

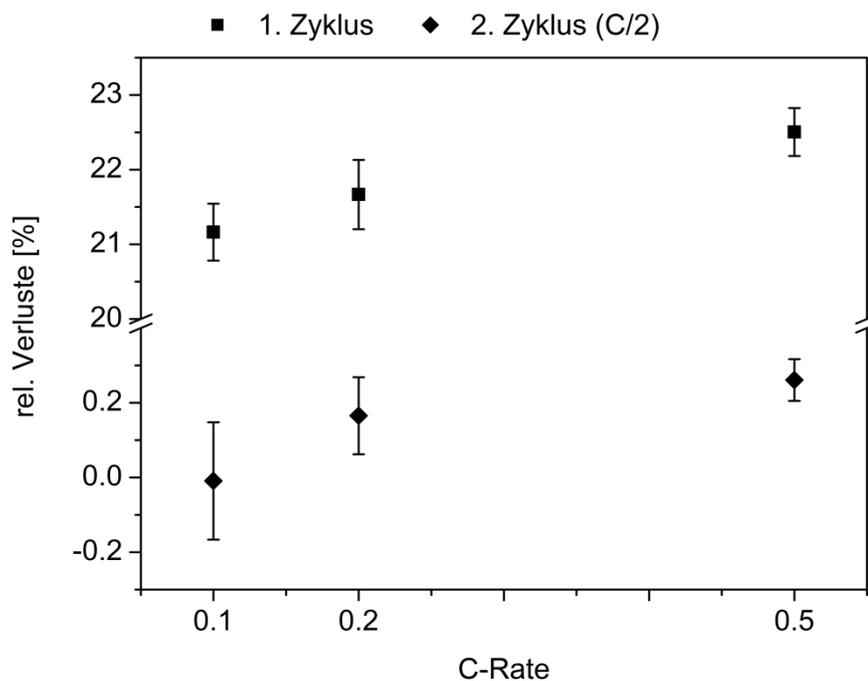


Abbildung 7.1: Formationsverluste von Vollzellen bei unterschiedlichen Laderaten im 1. Ladeschritt. Der 2. Zyklus erfolgte jeweils mit C/2. Für die Versuche wurden jeweils 5 Zellen verwendet.

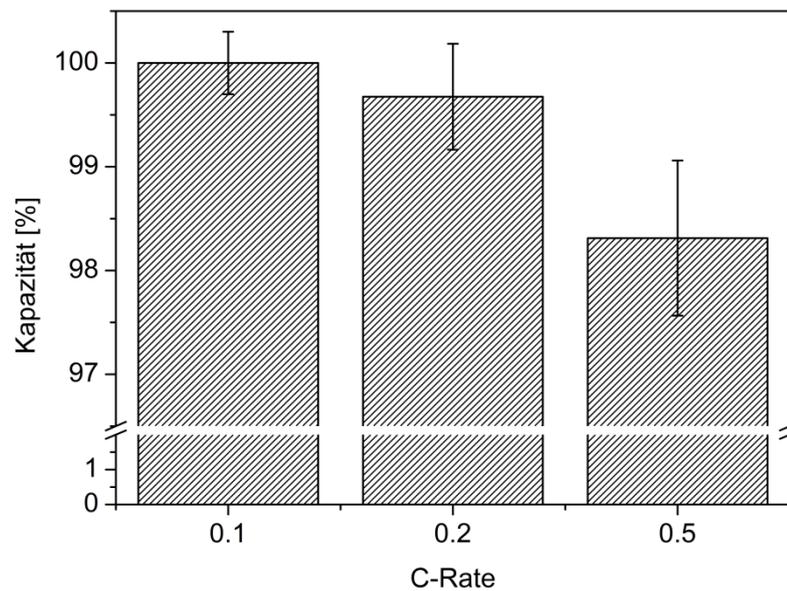


Abbildung 7.2: Ladekapazität (1C) mit unterschiedlicher C-Rate formierter Vollzellen (je 5 Stück). Die Kapazität wurde normiert auf Zellen mit Standardformation (C/10).

Bei der Auftragung der differentiellen Kapazität (Abbildung 7.3) sind die Reduktionspeaks für das EC bei allen Laderaten gut zu erkennen. Die Reduktionspeaks der Additive hingegen können bei den höheren Laderaten, vor allem bei C/2, nicht mehr eindeutig eingegrenzt werden. Die Stromstärke ist für eine bessere zeitliche Auflösung zu hoch, um die Ladungsverluste in diesem Bereich genau angeben zu können. Dennoch konnte festgestellt werden, dass sich die Verluste der Additivreduktion zwischen den verschiedenen formierten Zellen je nach Wahl der Integrationsgrenzen nicht oder nur sehr gering voneinander unterscheiden. Die Bereiche und Verluste der EC-Reduktion sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Zu erkennen ist eine Verschiebung der Reduktionspeaks hin zu höheren Potentialen mit der Laderate, was an der Erhöhung des IR-Drop sowie an der Zunahme von Diffusions- und Polarisationsüberspannungen liegt. Eine Zunahme der Verluste mit der Laderate ist eindeutig. Die Unterschiede der EC-Verluste zwischen den verschiedenen Zellen stimmen sehr gut mit den Differenzen der Gesamtverluste überein. Dies bedeutet, die durch die erhöhte Laderate auftretenden zusätzlichen Verluste treten schon zu Beginn der Formation im Bereich der EC-Reduktion auf. Durch zu hohe Laderaten werden vermutlich in kurzer Zeit mehr als für die Ausbildung einer in Bezug auf die weitere Co-Interkalation von Lösungsmittel ausreichende SEI benötigte Menge an EC co-interkaliert. Dies führt zur verstärkten oberflächennahen Exfoliation bzw. solvatisierten Co-Interkalation von Lösungsmittel, wie an der insgesamt verringerten Kapazität zu erkennen ist. Eine Erhöhung der Laderate nach Durchlaufen des EC-Reduktionsbereiches sollte sich somit nicht negativ auf die Zellkapazität und die SEI auswirken. Ein solcher zweistufiger

Ladeschritt wurde bereits von Chiang et al. [221] vorgeschlagen. Allerdings können Ungleichmäßigkeiten zu Dendriten führen.

Tabelle 7.1: Reduktionsbereiche und Formationsverluste von Vollzellen in Abhängigkeit der Laderate.

Laderate	Reduktionsbereich EC [V]	Verluste [%]	
		gesamt	EC
C/10	2,90 - 3,15	21,2	2,7
C/5	2,95 - 3,20	21,7	3,1
C/2	3,05 - 3,30	22,5	4,0

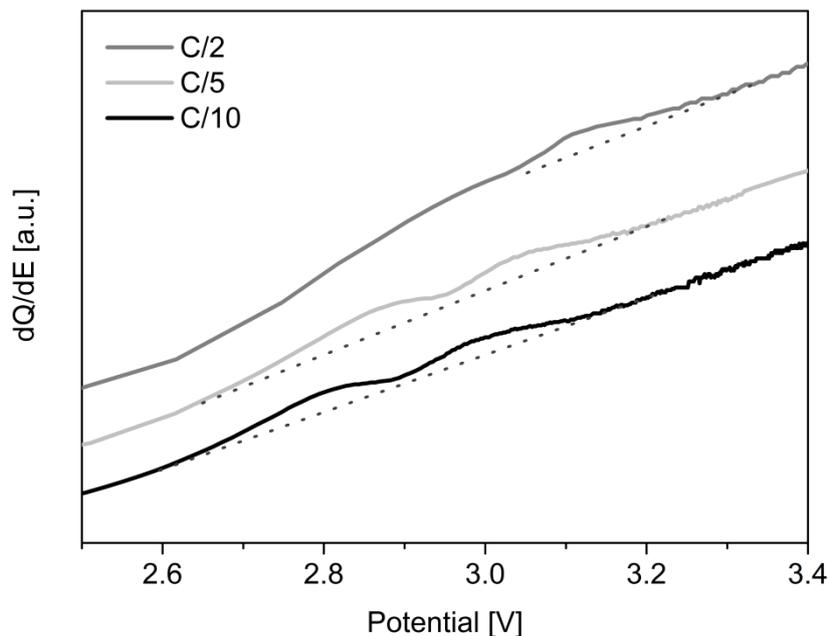


Abbildung 7.3: Auftragung der differentiellen Kapazität für verschiedene Laderaten während der Erstladung von Vollzellen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.

7.1.2 Zyklische Alterung

Die Zyklisierung der mit unterschiedlicher Laderate formierten Zellen ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Zellen mit einem Formationsstrom von C/5 und C/2 verlaufen insgesamt sehr ähnlich, aber im Gegensatz zur Standardformation deutlich schlechter. Sie zeigen zu Beginn der Zyklisierung keine Zunahme der Kapazität, was mit einer unzureichenden SEI-Bildung während der Formation in Verbindung gebracht werden kann. Durch eine erhöhte Fehlerdichte bzw. Porosität dominiert von Beginn der Zyklisierung an die Alterung der Zelle. Ebenso denkbar ist eine Erhöhung

der Defektdichte im NMC durch die erhöhte Laderate im Formationsschritt, welche ebenfalls eine vorerst auftretende Kapazitätzunahme überlagern könnte. Dies führt zu einer dauerhaften niedrigeren Kapazität während der zyklischen Alterung. Lediglich gegen Ende der Zyklisierung werden die Unterschiede wieder geringer, die Zellen mit Standardformation scheinen sogar im Mittel von Zellen mit einer Laderate von C/5 „überdauert“ zu werden. Dies wird aber nicht der Formationsart, sondern vielmehr dem individuellen Versagen der Einzelzellen zugeschrieben. Dieses Versagen steht nicht in direktem Zusammenhang mit der Formation und ist detaillierter in Kapitel 4.1.3 beschrieben. In Abbildung 7.5 ist die Coulomb-Effizienz für die verschiedenen Zyklisierungskurven dargestellt. An den hier erhaltenen Kurven ist zu erkennen, dass alle Zellen deutlich Werte über 99,9 % aufweisen, also die angestrebten 100 % nahezu erfüllen. Trotzdem kommt es nach Formationen mit C/5 oder C/2 während der einzelnen Zyklen zu signifikant höheren Verlusten als nach einer Formation mit C/10. Es ist zu vermuten, dass die SEI dauerhaft einen schlechteren Schutz vor Elektrolytreduktion bietet, wenn diese im 1. Ladeschritt nicht optimal ausgebildet wird. Ebenso könnte es im Graphit durch die größere Vorschädigung (Exfoliation) zur beschleunigten weiteren Degradation kommen.

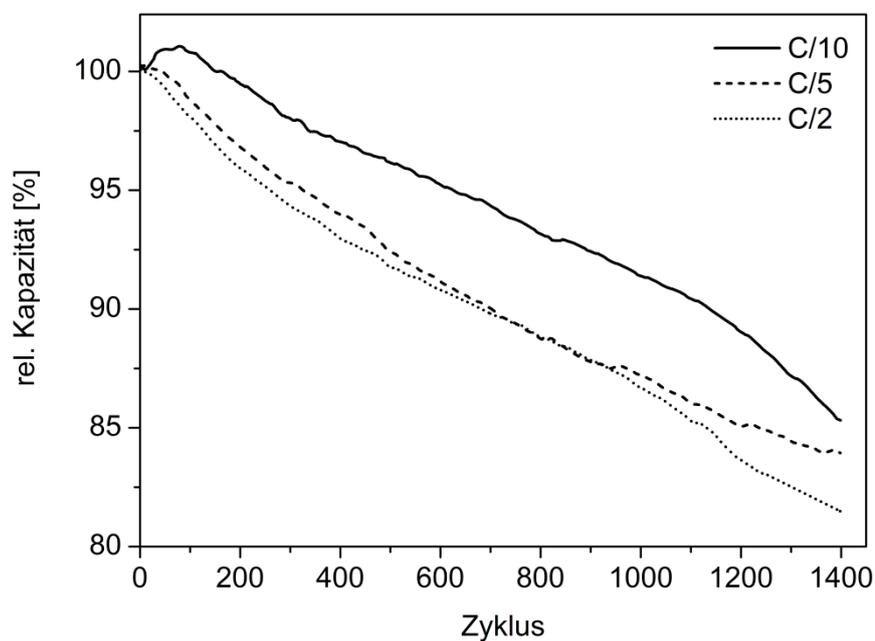


Abbildung 7.4: Zyklisierungskurven von unterschiedlich formierten Vollzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

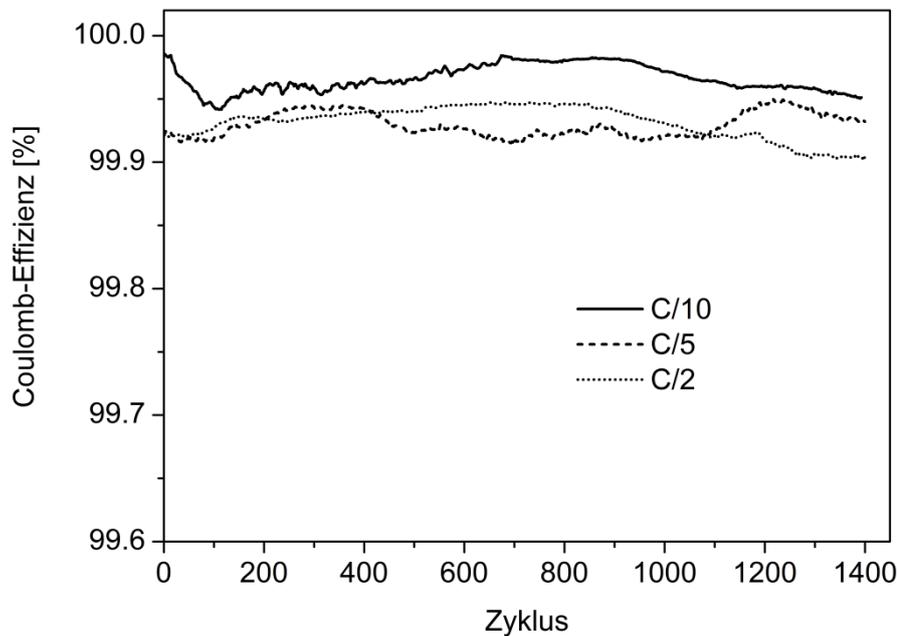


Abbildung 7.5: Coulomb-Effizienz für verschieden formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 zeigen die Verläufe der Widerstände und Temperaturen auf den Zelloberflächen während der Zyklisierung. Zu erkennen ist, dass die Widerstände sowie die Temperaturen mit einer Erhöhung der Laderate höhere Werte aufweisen. Diese Verläufe korrelieren gut mit den Zyklenskurven. Direkt nach der Formation sind die Widerstandswerte zwischen den Zellen identisch und erhöhen sich anschließend bei der Zyklisierung für Zellen, die mit einer erhöhten Laderate formiert wurden, stärker als bei den Referenzzellen. Dieses Ergebnis stimmt mit der Annahme der weiteren Elektrolytzersetzung gleich zu Beginn der Zyklisierung bei den Zellen mit einem Ladestrom $> C/10$ überein. Durch diese weitere Zersetzung nehmen der Innenwiderstand und die Temperatur zu. Wie in Kapitel 5.1.2 schon erwähnt, kann die durch den erhöhten Widerstand bedingte höhere Zelltemperatur ihrerseits selbst zur beschleunigten Alterung der Zellen führen.

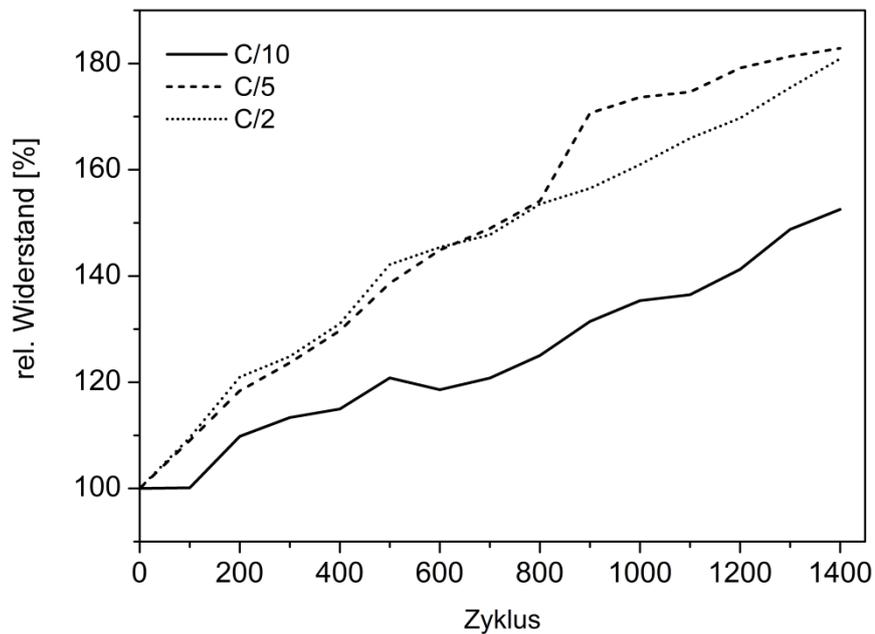


Abbildung 7.6: Entladewiderstände (2C für 18 s bei 50 % SOC) für verschieden formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

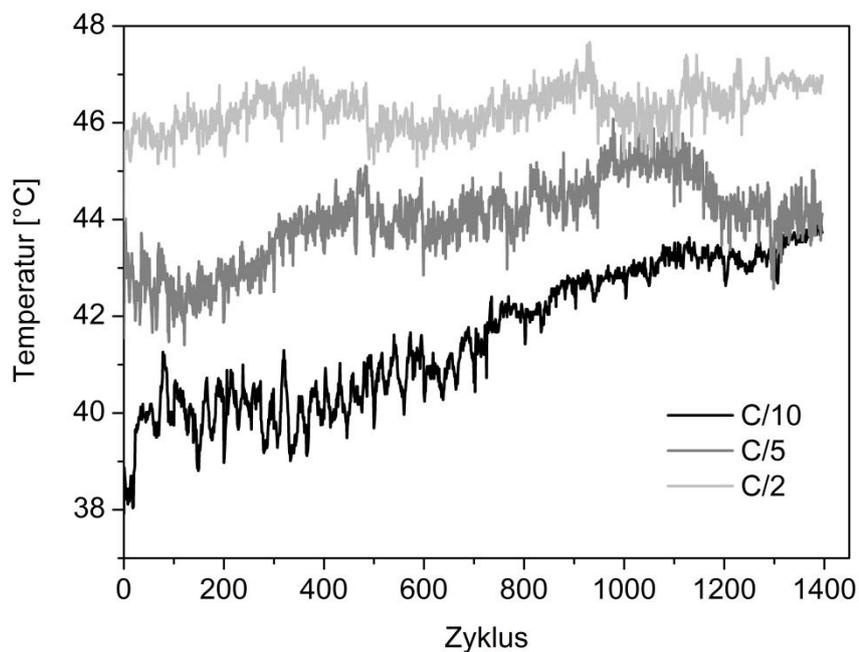


Abbildung 7.7: Temperaturen auf den Zelloberflächen für verschieden formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

7.1.3 Kalendarische Alterung

Ebenso wie bei der zyklischen Alterung, führt ein höherer Formationsstrom bei der kalendarischen Alterung unter Float charge zu einer Verschlechterung der Zellperformance (Abbildung 7.8). Die Erhöhung des Formationsstroms führt hier deutlich und reproduzierbar zu einer kürzeren Lebensdauer der Zellen. Generell wird die Abnahme der Kapazität bei der kalendarischen Alterung, vor allem bei hohen Potentialen, hauptsächlich auf die weitere SEI-Bildung bzw. Elektrolytreduktion, die mit Gasbildung verbunden ist, zurückgeführt. Dadurch nimmt die Dicke von Pouchzellen zu. Die Dickenzunahme für die unterschiedlich formierten Zellen ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Je höher die zuvor angewendete Laderate bei der Formation, desto schneller nimmt die Dicke zu. Dies deutet auf eine vermehrte Gasbildung bedingt durch eine sich bei höheren Laderaten unzureichend ausgebildete SEI bzw. eine durch vermehrt verursachte Exfoliation von Graphit größere reaktive Oberfläche hin. Die vermuteten Unterschiede in der SEI-Bildung für verschiedene Laderaten lassen sich durch die unterschiedlichen Dicken zu Beginn der kalendarischen Alterung bestätigen. Schon während der Formation kommt es vermutlich mit Erhöhung der Laderate zur vermehrten Gasbildung und somit zur Dickenzunahme. Die Sprünge in den Zelldicken sind dem Messgerät zuzuschreiben. Da aber, wie an den synchron verlaufenden Kurven zu erkennen, die Messungen der Zellen jeweils zur selben Zeit stattgefunden haben, sind die Ergebnisse vergleichbar. Der DC-Widerstand weist nach der Formation ebenfalls geringe Unterschiede auf. Im Vergleich zu einer Laderate von C/10 sind die Widerstände nach der Formation mit C/5 oder C/2 um etwa 1 % erhöht. Dahingegen nimmt der Widerstand während der Alterung (Abbildung 7.10) für alle Zellen in ähnlichem Maße zu. Lediglich eine Formation mit C/2 führt zu leicht erhöhten Werten. Im Vergleich zur zyklischen Alterung nehmen die Widerstände hier insgesamt stärker zu. Im Falle der mit C/10 formierten Zellen nimmt der Widerstand im Laufe der kalendarischen Alterung bis zum Erreichen von z.B. 85 % SOC um etwa 81 % zu. Bei der zyklischen Alterung sind es lediglich etwa 52 %. Es zeigt sich somit deutlich, dass die weitere SEI-Bildung bzw. Elektrolytreduktion bei der kalendarischen Alterung stärker ausgeprägt ist. Dies liegt an der dauerhaften Lagerung der Zelle in ihrem reaktivsten Zustand. Zusätzlich führt die erhöhte Temperatur zur beschleunigten Alterung. Zu beachten sind dabei die unterschiedlichen Entladeströme bei der Widerstandsbestimmung: 2C bei der Zyklisierung und 4C bei der kalendarischen Alterung. Die prozentualen Änderungen der Widerstände sind jedoch vergleichbar. Im Vergleich zur kalendarischen Alterung sind bei der Zyklisierung verstärkt Änderungen im Aktivmaterial zu erwarten, wozu Exfoliation von Graphit, Rissbildung und die Entstehung von Strukturdefekten gehören. Die schnellere zyklische Alterung von Zellen, die mit einer erhöhten Laderate formiert wurden, lässt vermuten, dass die bei der Formation in höherem Maße verursachten Defekte in den Aktivmaterialien verstärkt zu Folgereaktionen während des Zyklisierens führen. Beispielsweise altern Graphitpartikel, die stärker exfoliierte Bereiche aufweisen, aufgrund der größeren

reaktiven Oberfläche schneller. Dies führt bei der Zyklierung zu ausgeprägteren Unterschieden zwischen den Widerständen unterschiedlich formierter Zellen als bei der rein kalendarischen Alterung.

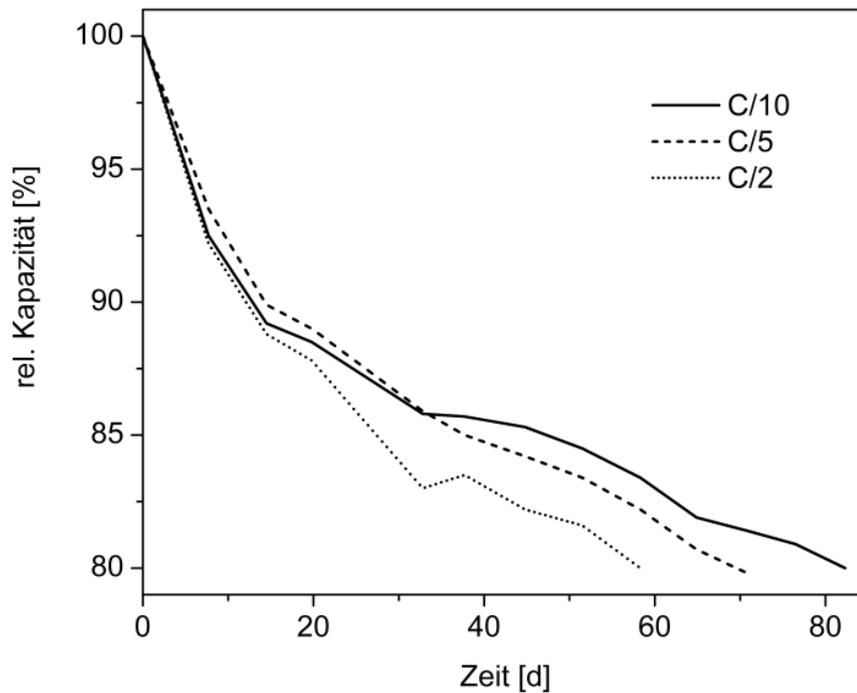


Abbildung 7.8: Kalendarische Alterung (Float charge 4,1 V, 60 °C) von unterschiedlich formierten Vollzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

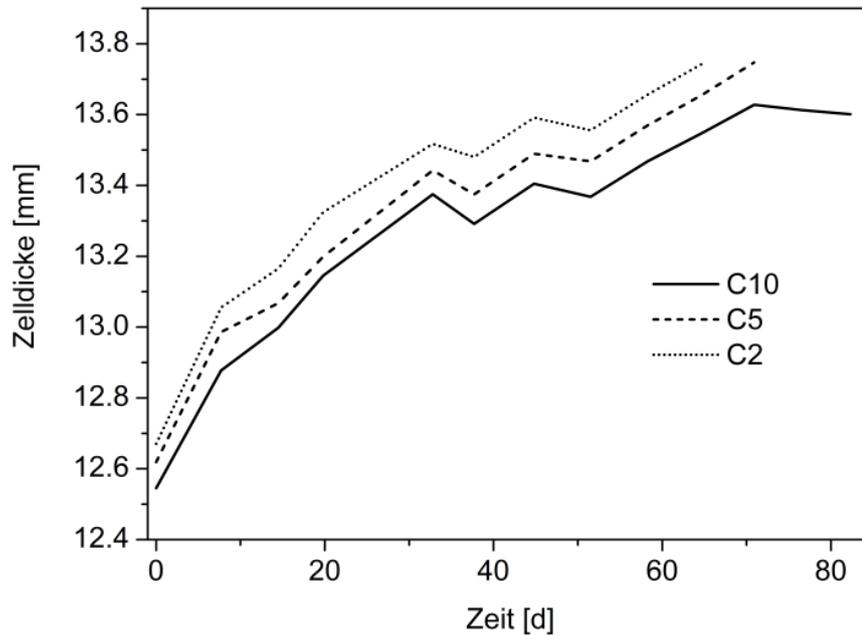


Abbildung 7.9: Zelldickenänderung für verschieden formierte Vollzellen während der kalendarischen Alterung unter Float charge. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

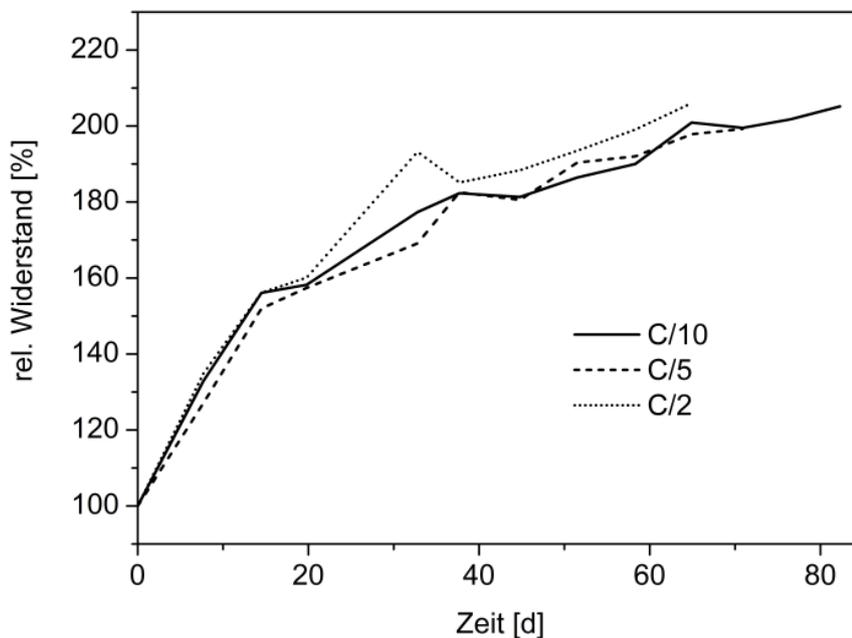


Abbildung 7.10: Entladewiderstände (4C für 18 s bei 50 % SOC) für verschieden formierte Vollzellen während der kalendarischen Alterung unter Float charge. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.

Im Gegensatz dazu konnten bei der kalendarischen Alterung von Vollzellen, die bei unterschiedlicher Temperatur formiert wurden, keine Unterschiede bezüglich der Geschwindigkeit der Kapazitätsabnahme festgestellt werden (siehe Kapitel 5.1.3). Bei der Erhöhung der Formationstemperatur kommt es vermutlich nicht, wie bei der Erhöhung der Laderate, zur vermehrten Exfoliation von Graphit. Die Erhöhung der reaktiven Oberfläche fällt somit weg und es ist keine beschleunigte Alterung zu beobachten. Die Erhöhung der Porosität und Defektdichte der SEI mit der Formationstemperatur spielt vermutlich im Vergleich zur zusätzlichen Erhöhung der exfoliierten Bereiche durch Erhöhung der Laderate bei der kalendarischen Alterung bei 60°C eine untergeordnete Rolle. Bei einer solch hohen Temperatur wächst die SEI wahrscheinlich für alle Zellen gleichermaßen an, und die sich während der Formation ausgebildeten geringen Unterschiede in der SEI-Morphologie wirken sich nicht aus.

7.2 Halbzellen

7.2.1 Formation

Abbildung 7.11 zeigt die Formationsverluste der ersten 2 Zyklen für Graphit-Halbzellen. Im Gegensatz zu den Vollzellen ist hier eine Zunahme der Verluste mit der Laderate im 1. Zyklus nicht zu erkennen. Allerdings schwanken die Werte innerhalb einer Laderate zwischen den verschiedenen Zellen erheblich, so dass eine eventuelle Zunahme der Verluste mit der Laderate nicht generell auszuschließen ist. Betrachtet man die Standardabweichung, zeigt sich deutlich, dass die Halbzellen in ihrer Reproduzierbarkeit bezüglich der Formationsverluste signifikant abweichen. Geringe Unterschiede, die bei Versuchen mit Vollzellen sichtbar sind, lassen sich hier nicht darstellen. Dagegen ist die Reproduzierbarkeit des 2. Zyklus deutlich besser. Hier erkennt man deutlich, dass die Verluste mit der zuvor angewendeten Laderate zunehmen. Dies ist vereinbar mit den Beobachtungen bei Vollzellen und weist wiederum auf eine unzureichende SEI-Bildung im 1. Ladeschritt bei zu hohen Laderaten hin. Für die großen Schwankungen der Verluste im 1. Zyklus könnten die vielen, teilweise gleichzeitig ablaufenden Reaktionen, verantwortlich sein, die sich bei Halbzellen aufgrund der reduzierten Abmessungen der Aktivmaterialien stärker bemerkbar machen. Dazu gehören die Reduktionen von Verunreinigungen wie Wasser oder Sauerstoff, die Reduktion von Oberflächengruppen des Graphits oder auch die Benetzung der Poren mit dem Elektrolyt. Kleine Unterschiede in diesen Reaktionen oder auch Unterschiede oder Fehlerstellen in den Aktivmaterialien wirken sich in diesem Zellmaßstab viel stärker aus. Die Auswirkungen der Formationsparameter sind somit bei Betrachtung der Gesamtverluste erst im 2. Zyklus eindeutig festzustellen.

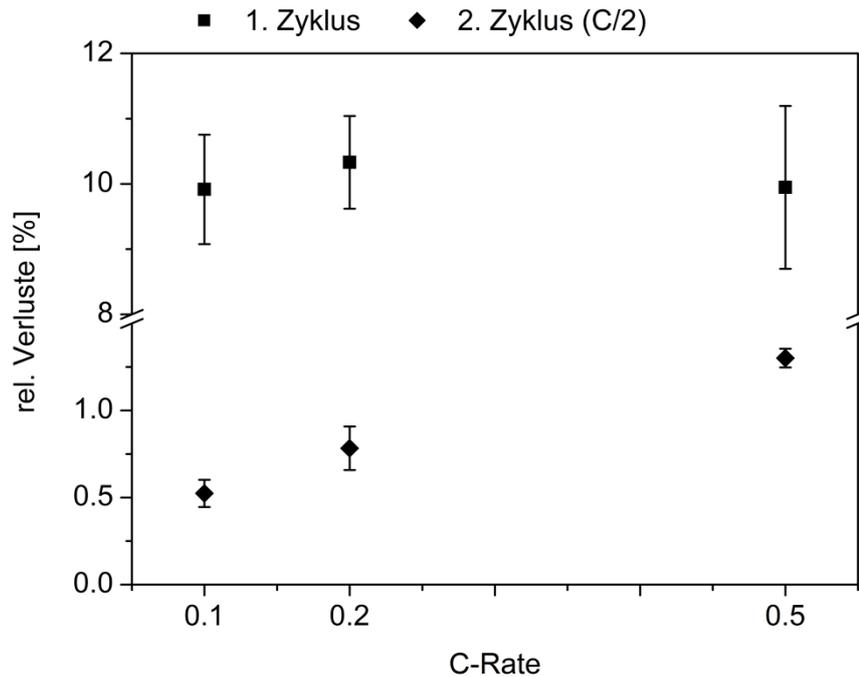


Abbildung 7.11: Formationsverluste von Graphit-Halbzellen bei unterschiedlichen Laderaten im 1. Ladeschritt. Der 2. Zyklus erfolgte jeweils mit C/2. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 5 Zellen verwendet.

Bei der Auftragung der differentiellen Kapazität (Abbildung 7.12) sind die Reduktionspeaks des EC und der Additive deutlich zu erkennen. Lediglich der Beginn der Additivreduktion ist, wie schon bei den Vollzellen, schwer festzustellen. Die durch Integration der Kurven ermittelten Verluste für die Reduktion von EC sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Diese Verluste stimmen gut mit den Beobachtungen der Vollzellen überein, auch wenn die Werte der Halbzellen deutlich höher liegen. Die Verhältnisse der Verluste für beispielsweise C/10 und C/2 ist für beide Zelltypen identisch. Diese Art der Auftragung eignet sich somit zur Ermittlung des Anteils der Gesamtverluste, der für die SEI-Bildung verantwortlich ist. Von diesem Anteil abgesehen, kommt es bei Potentialen unterhalb der offensichtlichen Reduktion von EC, wie in Kapitel 6 gezeigt, noch zu weiteren Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten.

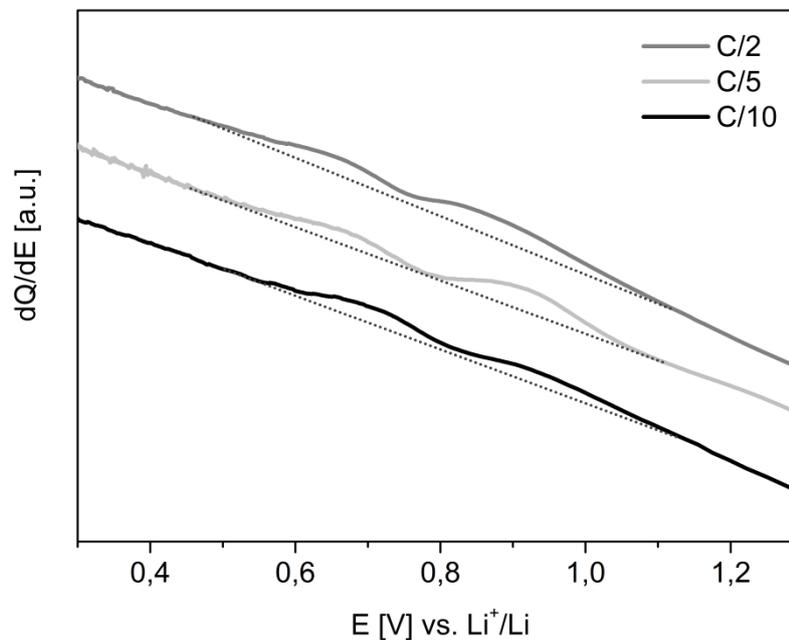


Abbildung 7.12: Auftragung der differentiellen Kapazität für verschiedene Laderaten während der Erstladung von Graphit-Halbzellen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.

Tabelle 7.2: Reduktionsbereiche und Formationsverluste von Graphit-Halbzellen in Abhängigkeit der Laderate.

Laderate	Reduktionsbereich EC [V]	Verluste [%]	
		gesamt	EC
C/10	0,80 - 0,55	9,92	3,3
C/5	0,76 - 0,54	10,33	3,4
C/2	0,74 - 0,43	9,95	5,0

Die Formationsverluste der NMC-Halbzellen sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Im 1. Zyklus lassen sich keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Laderaten feststellen. Da es, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, auf der Kathode zu keinen oder nur sehr geringen Verlusten kommt, überwiegen die reversiblen Verluste und eventuell vorhandene Unterschiede sind nicht zu erkennen. Des Weiteren ist mit Lithiummetall als Gegenelektrode eine fast unerschöpfliche Lithiumquelle gegeben. Somit werden sich, falls vorhanden, nur Verluste durch Strukturänderungen der Kathode bemerkbar machen. Strukturänderungen, die die Kapazität des NMC-Gitters für Lithium in einem bestimmten Potentialbereich herabsetzen, sind Defekte, die zur Verringerung von Lithiumplätzen führen, oder den Widerstand des Gitters für die Lithiumdiffusion und/oder Interkalation und Deinterkalation signifikant erhöhen. Im 2. Zyklus ist eine Zunahme der Verluste mit der Laderate zu erkennen bzw. es kommt zu keinen

negativen „Verlusten“. Eventuell ist dies mit einer Zunahme der Defektdichte bei der Erhöhung der Laderate zu erklären. Somit kann im 2. Zyklus, in Bezug auf die Kathode, nicht mehr Lithium interkaliert als deinterkaliert werden. Bei einer Laderate von z.B. C/10 im 1. Zyklus würden somit beim anschließenden Entladen aufgrund des Spannungsabfalls bei etwa 3,6 V Lithiumplätze unbesetzt bleiben und erst im Entladeschritt des 2. Zyklus wieder besetzt werden, also negative „Verluste“ auftreten. Bei einer hohen Laderate wären diese freien Plätze aufgrund von Defekten nicht bzw. nicht ausreichend vorhanden. Allerdings wurden für NMC-Halbzellen im Gegensatz zu Graphit-Halbzellen sehr starke Schwankungen bezüglich der Coulomb-Effizienz festgestellt. Diese Auffälligkeit wird nachfolgend bei der Zellperformance genauer beschrieben.

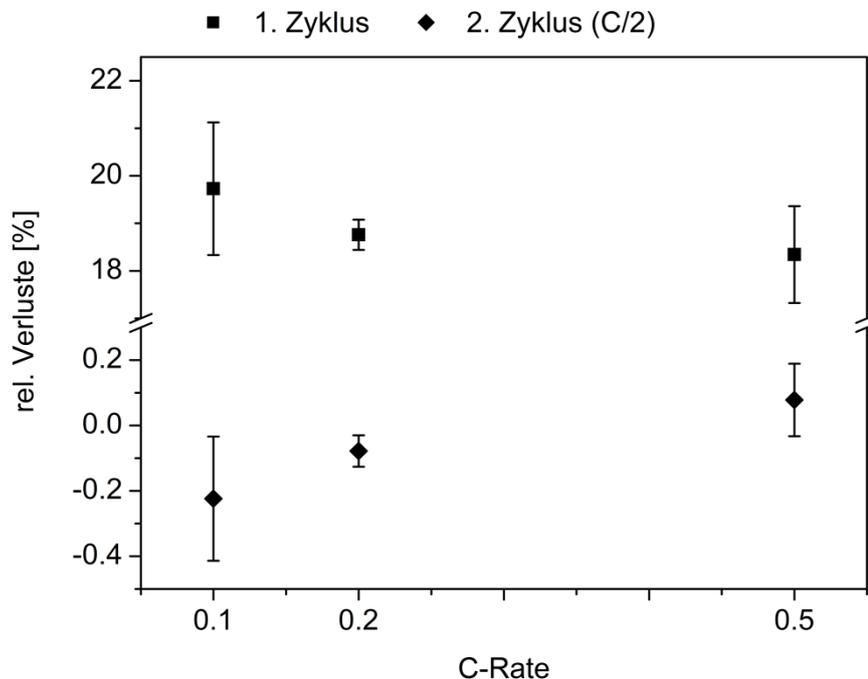


Abbildung 7.13: Formationsverluste von NMC-Halbzellen bei unterschiedlichen Laderaten im 1. Ladeschritt. Der 2. Zyklus erfolgte jeweils mit C/2. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 3 Zellen verwendet.

7.2.2 Zyklische Alterung

In Abbildung 7.14 sind die Zyklenversuche der Graphithalbzellen dargestellt. Abbildung 7.15 zeigt die jeweilige Coulomb-Effizienz. Wie schon bei den Vollzellen beobachtet, verlaufen die Zyklenkurven der Formationen mit C/5 und C/2 sehr ähnlich. Die Zellen mit einem Formationsstrom von C/10 zyklisieren im Mittel etwas besser, vor allem ab dem 5. Zyklus. Auch die Verläufe der Coulomb-Effizienz zeigen, dass sich eine Laderate von C/10 in Bezug auf fortwährende Verluste deutlich besser verhält. Die Coulomb-Effizienz liegt für eine Laderate von C/10 dauerhaft am

höchsten. Vor allem zu Beginn der Zyklisierung kommt es nach der Formation mit höheren Laderaten zu signifikanten Verlusten durch eine unzureichend schützende SEI. Diese weiteren Reduktionsreaktionen im Oberflächenbereich der Graphitpartikel führen zur beschleunigten Alterung durch Zerstörung der Graphitstruktur. Dies zeigt sich in den starken Abfällen der Kapazitäten in den Zyklenskurven. Diese Abfälle sind mit eben solchen Alterungen und somit direkt mit der Kapazität des Graphits, aber auch mit der dadurch bedingten Erhöhung des Widerstandes, sei es durch die SEI selbst, den Elektrolytwiderstand oder die Defektdichte des Graphits, verbunden. Der reine Verlust von Lithium führt in einer Halbzelle mit einer Gegenelektrode aus Lithium zu keiner Kapazitätsabnahme. Zu Beginn der Versuche zyklisieren alle Zellen im selben SOC-Bereich, besitzen also dieselben Absolutwerte für die Kapazität. Die Formationsart lässt hier ohne Betrachtung der Coulomb-Effizienz noch keine Unterschiede erkennen. Die Widerstände sind noch zu ähnlich.

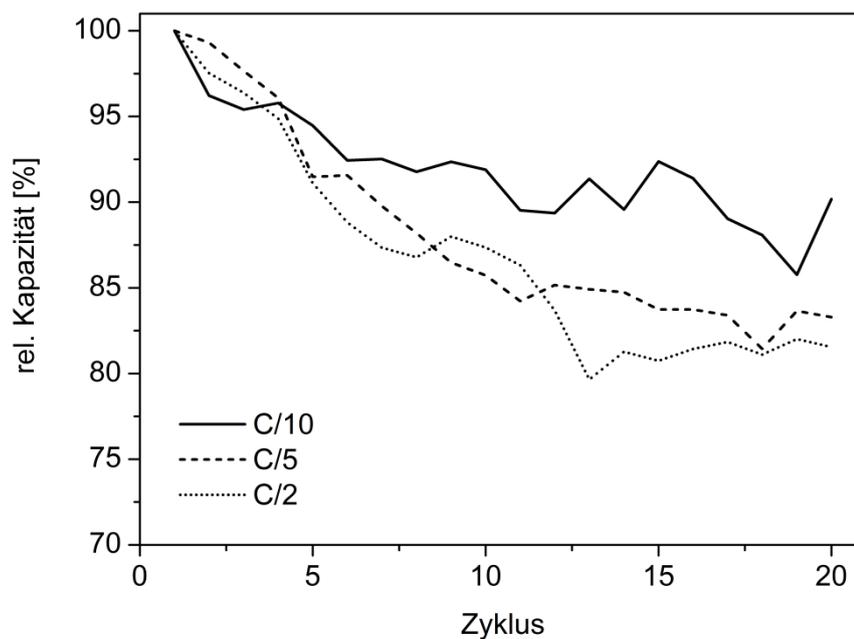


Abbildung 7.14: Zyklisierungskurven von unterschiedlich formierten Graphit-Halbzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

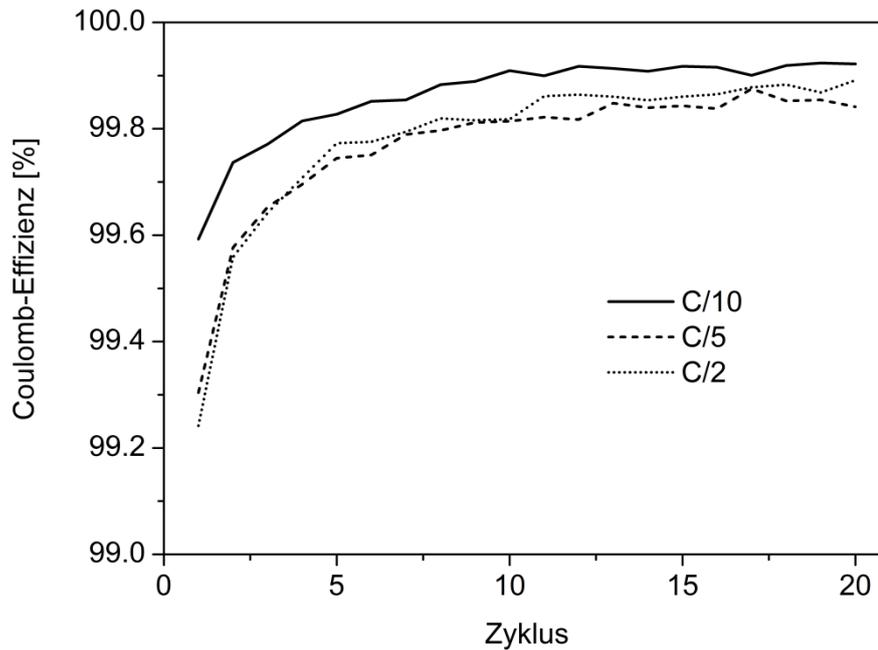


Abbildung 7.15: Coulomb-Effizienz für verschieden formierte Graphit-Halbzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

In Abbildung 7.16 sind die Zyklenversuche für NMC-Halbzellen dargestellt. Die Coulomb-Effizienzen finden sich in Abbildung 7.17. Für die verschiedenen Formationen ergeben sich hier keine Unterschiede. Die Kapazitäten, ebenso die Absolutwerte betreffend, verlaufen für alle Laderaten während der Formation nahezu identisch. Die Zellperformance von NMC leidet unter den hohen Laderaten nicht. Auffällig sind jedoch, wie oben schon angesprochen, die starken Schwankungen in der Coulomb-Effizienz. Eventuell liegt dies an einer relativ starken Temperaturabhängigkeit des Materials, so dass leichte Schwankungen schon zu starken Änderungen der Lithiumkonzentration auf der Partikeloberfläche des NMC führen und somit zu verschobenen Spannungsabfällen in der Entladekurve (siehe dazu Kapitel 5.4). Dies kann allerdings nicht durch die aufgenommenen Entladekurven bestätigt werden, da die Alterung selbst diese durch Erhöhung des IR-Drop in einem viel stärkeren Maße verändert.

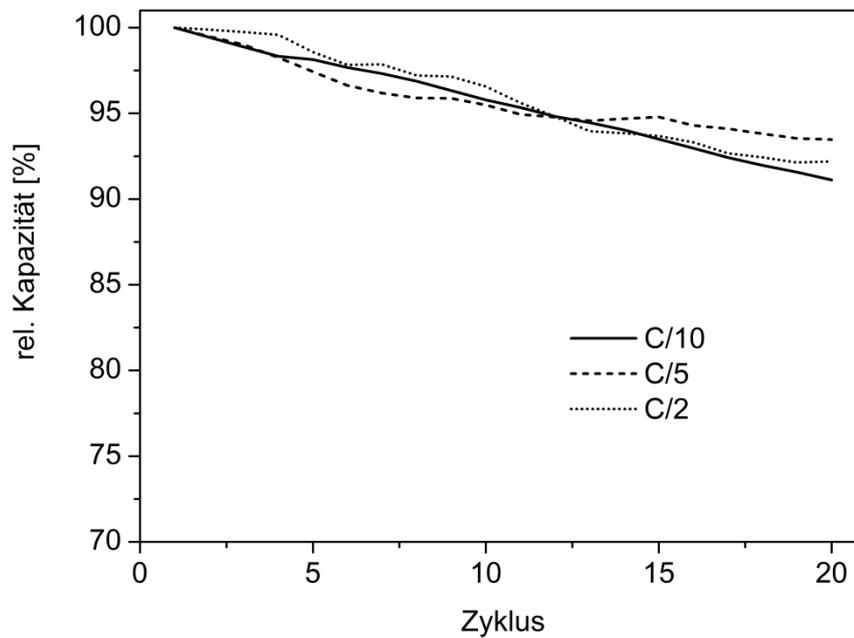


Abbildung 7.16: Zyklisierungskurven von unterschiedlich formierten NMC-Halbzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

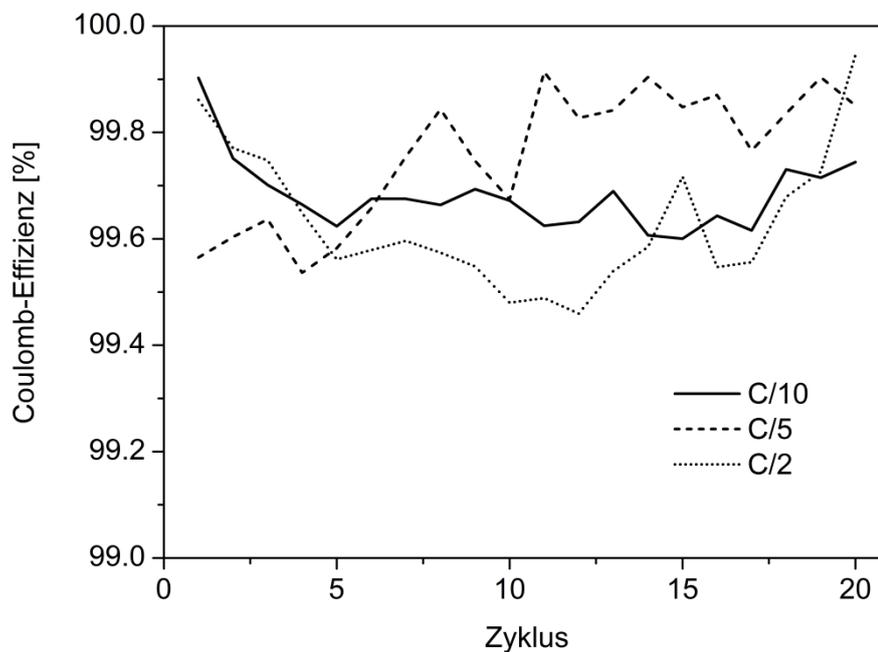


Abbildung 7.17: Coulomb-Effizienz für verschieden formierte NMC-Halbzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich eine erhöhte Laderate bei Vollzellen negativ auf die irreversiblen Verluste, die Zellkapazitäten sowie die kalendarische und zyklische Alterung auswirkt. Mit Hilfe von Halbzellenmessungen konnte gezeigt werden, dass diese negativen Folgen der Graphit-Anode zuzuschreiben sind. Die SEI bildet sich bei zu hohen Laderaten nicht optimal aus und es kommt im weiteren Verlauf nach der Formation weiter zu signifikanten Verlusten und Schädigungen der Graphitstruktur. Die Unterschiede in den Formationsverlusten sind in der Reduktionsmenge von EC wiederzufinden, ebenso nimmt die Zelldicke mit der Laderate zu. Mit steigender Laderate wird mehr EC reduziert, und damit die Graphitstruktur stärker geschädigt und mehr gasförmige Reaktionsprodukte gebildet. Dieselbe Versuchsreihe wurde mit Vollzellen bei einer Formationstemperatur von 35 °C durchgeführt. Auch hierbei kam es in Bezug auf Formationsverluste, Kapazitäten und Zellperformance (kalendarisch wie zyklisch) zu denselben Ergebnissen. Eine Erhöhung der Laderate wirkte sich negativ aus.

8 Charakterisierung der SEI

8.1 REM

Zur Charakterisierung der Graphit-Anoden mittels REM wurden unverbaute Elektroden und Elektroden aus formierten / zyklisch gealterten Zellen herangezogen. Die aus Vollzellen entnommenen formierten und gealterten Elektroden wurden zuvor jeweils für 2 h mit DEC gewaschen, um Elektrolytreste zu entfernen. In Abbildung 8.1 sind die Querschnitte dieser drei Anodentypen dargestellt. An der neuen Anode (a) erkennt man deutlich deren Aufbau aus sphärischen Graphitpartikeln, im Durchmesser etwa 10 μm , und dazwischenliegend, um einen elektronenleitenden Kontakt herzustellen, kleinere Rußpartikel. Die formierte Anode (b) lässt sich zunächst nicht von der unformierten unterscheiden. Erst bei einer längeren Fokussierung des Elektronenstrahls auf einen formierten Graphitpartikel (c) erkennt man, dass sich eine SEI auf dessen Oberfläche aufgebaut hatte, welche sich durch den Eintrag der hohen Elektronenenergie abtragen lässt. An der gealterten Anode ist schon bei niedriger Vergrößerung (d) eine sich über alle Graphitpartikel ausgebreitete SEI zu erkennen. Jeder Partikel ist deutlich mit einem dicken, porösen Film überzogen (e). Unterschiede zwischen unterschiedlich formierten Anoden konnten nicht festgestellt werden. Für eine weitergehende Charakterisierung der SEI in Bezug auf vermutete geringe Unterschiede im morphologischen Aufbau bei Variation der Formationsparameter ist diese Untersuchungsmethode nicht geeignet. Eine weitergehende Analyse der SEI bezogen auf deren Aufbau, Zusammensetzung und Einfluss auf die graphitische Oberflächenstruktur erfolgt in den nächsten Kapiteln.

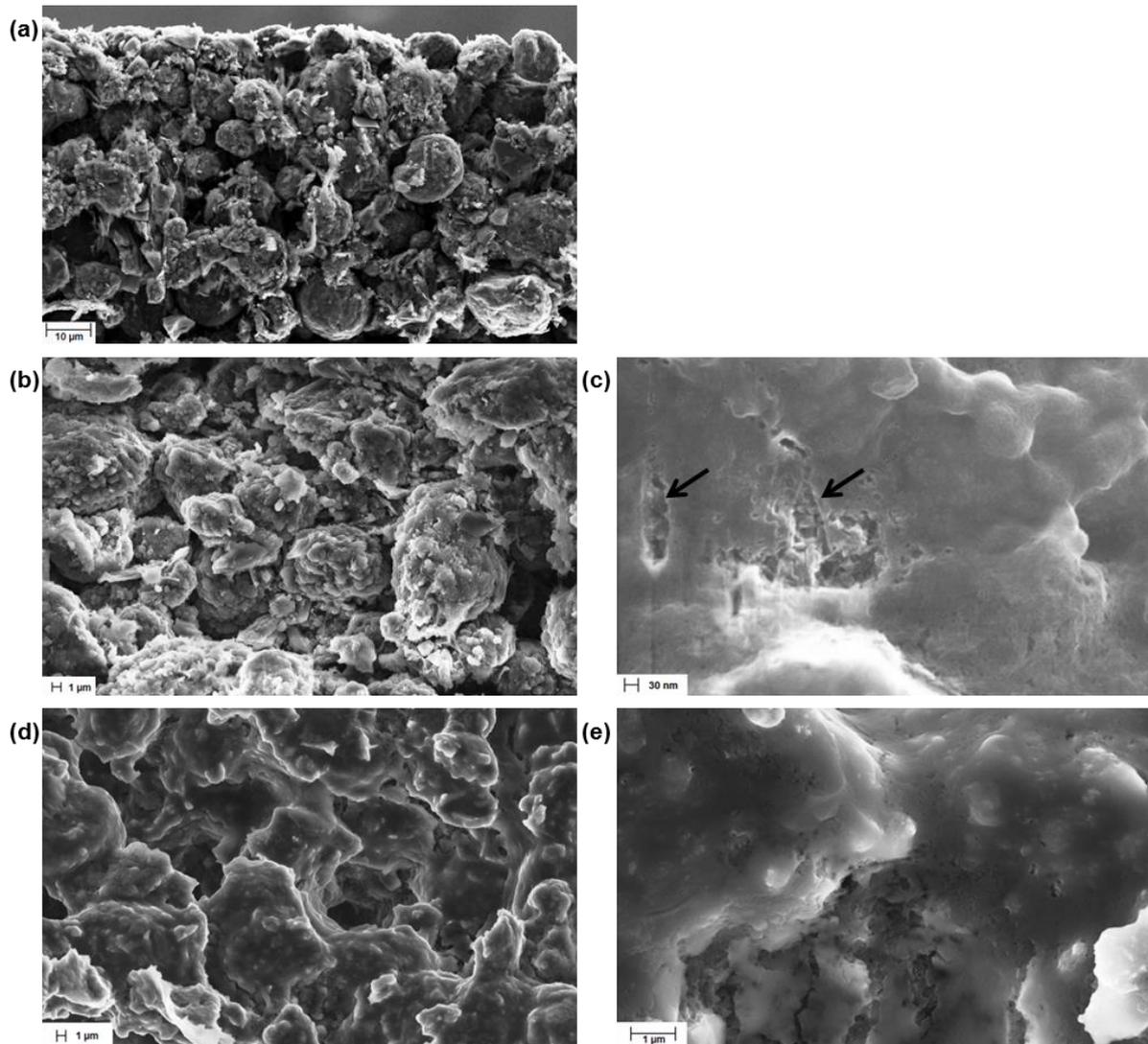


Abbildung 8.1: REM-Aufnahmen (Querschnitt) einer neuen (a) sowie aus Vollzellen entnommenen formierten (b+c) und gealterten (d+e) Graphit-Anode. In (c) ist der Abtrag der SEI durch den Elektronenstrahl dargestellt. Zur Aufnahme wurden Sekundärelektronen und eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet.

8.2 XPS und FTIR-Spektroskopie

Bei den Untersuchungen der SEI mittels XPS und FTIR-Spektroskopie wurden innerhalb der Proben Inhomogenitäten festgestellt, die jedoch signifikante Unterschiede aufweisen, weswegen keine einheitliche Beschreibung möglich ist. Etwaige Unterschiede in der SEI, die durch Änderung der Formationsparameter zustande kommen, konnten somit nicht untersucht werden. Trotzdem konnten mit der Kombination beider Analysemethoden die verschiedenen Komponenten eindeutig und reproduzierbar, wenn auch nicht in ihrer genauen Zusammensetzung, nachgewiesen werden. Mögliche Unterschiede in der Morphologie, verursacht durch beispielsweise die erwartete unterschiedlich starke Gasbildung bei Variation der Formationstemperatur, können mit diesen Methoden nicht erfasst werden.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wurden die zu untersuchenden Proben zuvor für verschiedene Zeiten mit DEC gewaschen. Ungewaschene oder kurz gewaschene Proben, seien es Graphit oder NMC, zeigten bei den Messungen große Rückstände an Lösungsmittel und Leitsalz. Als ideale Waschzeit zur Analyse der äußeren SEI wurden 2 Stunden ermittelt. Längere Waschzeiten führen nach und nach zur Ablösung der organischen Bestandteile und der Möglichkeit andere Tiefen zu untersuchen.

Abbildung 8.2 zeigt typische XPS-Spektren von frisch formierten Anoden nach DEC-Waschzeiten von 2 und 16 Stunden. In Abbildung 8.3 ist ein Tiefenprofil einer solchen Probe nach einer Waschzeit von 2 h dargestellt. Mittels beider Methoden können die Bestandteile der äußeren sowie der inneren SEI ermittelt werden. Die kurzen bzw. langen Waschzeiten sind vergleichbar mit der Wirkung von kurzen bzw. langen Sputterzeiten. Die Einteilung der SEI in einen organischen äußeren und einen anorganischen inneren Teil, wie es beispielsweise in [19, 168] beschrieben wird, kann für die hier gebildete SEI bestätigt werden. Der äußere Teil besteht dabei aus $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ und LiF . Ebenso ist das Vorhandensein von ROLi und Li_2CO_3 nicht auszuschließen. Die innere Schicht wird durch Li_2CO_3 , LiF (weniger als in der äußeren Schicht) und Li_2O dominiert. Die typischen Zusammensetzungen der untersuchten SEI nach den unterschiedlichen Waschzeiten sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Da in den Spektren kein Binder (PVDF) sowie Leitsalzreste (LiPF_6) zu erkennen sind, kann die gesamte Menge an Fluor LiF zugeordnet werden. Das überschüssige Lithium kann bei der äußeren SEI hauptsächlich organischen Bestandteilen und bei der inneren SEI hauptsächlich Li_2CO_3 und Li_2O zugeordnet werden. Natürlich kann die Bildung von Li_2O aus der durch das Sputtern mit Ar^+ initiierten Zersetzung von Li_2CO_3 , wie in [168, 172] beschrieben, nicht ausgeschlossen werden. Trotzdem kann die Existenz von nicht-artefaktischem Li_2O durch den eindeutigen Nachweis bei den XPS-Messungen nach Waschzeiten mit DEC von 16 h bestätigt werden. Aufgrund überlappender Bindungsenergien mit anderen Verbindungen kann das Vorhandensein von LiOH weder ausgeschlossen noch eindeutig nachgewiesen werden. Da LiOH aber ebenso mittels FTIR-Spektroskopie nicht bestimmt werden konnte, scheint diese Verbindung tatsächlich nicht in der SEI der Anode vorzukommen. Die erhöhte Konzentration von LiF in der äußeren Schicht der SEI, im Vergleich zur inneren Schicht, könnte durch eine weitere Zersetzung des Leitsalzes, nachdem die SEI-Bildung schon zum Großteil abgeschlossen wurde, erklärt werden. Die Zuordnung der Bindungsenergien erfolgte mit Hilfe von [168, 172, 255, 256] und ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

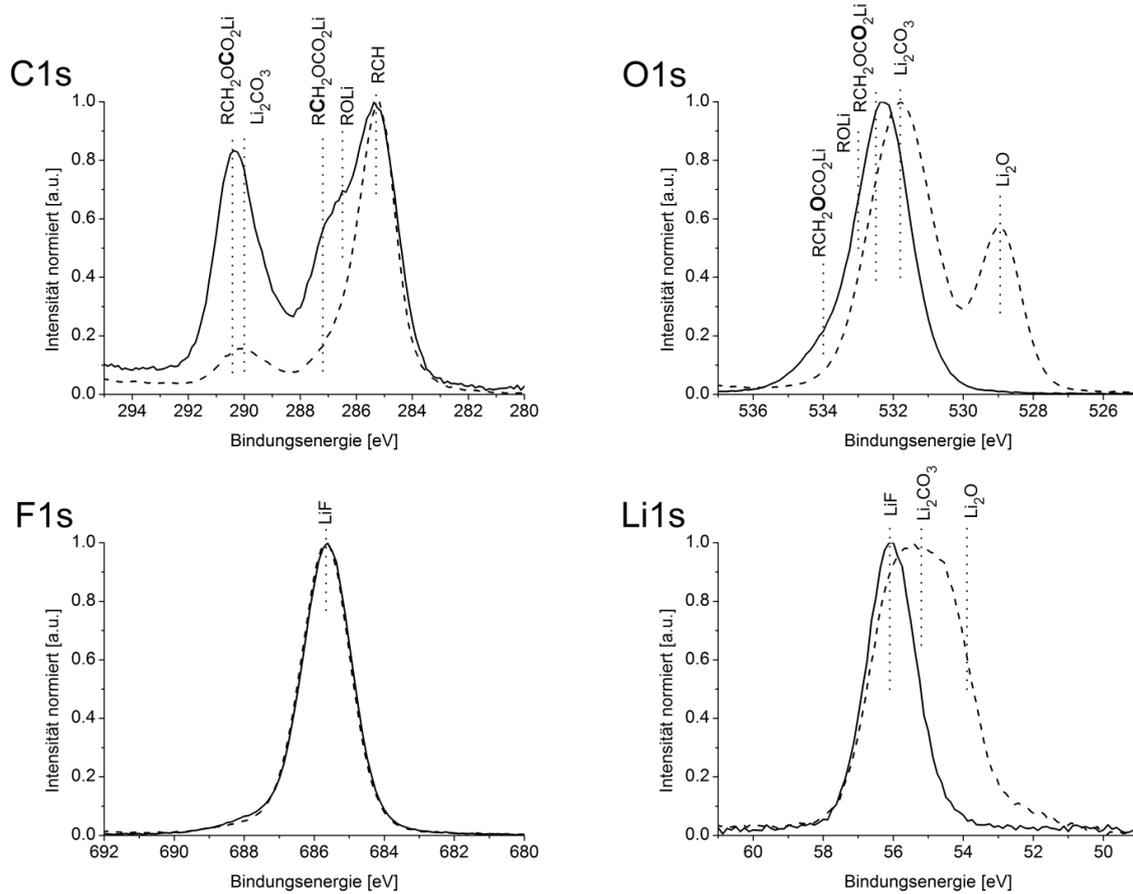


Abbildung 8.2: XPS-Spektren von frisch formierten Graphit-Anoden nach 2 h (durchgezogene Linien) und 16 h (unterbrochene Linien) Waschzeit mit DEC.

Tabelle 8.1: Zuordnung der XPS-Bindungsenergien.

Verbindung	Li1s [eV]	C1s [eV]	O1s [eV]	F1s [eV]
RCH ₂ OCO ₂ Li		285 + 287 + 290,5	532,5 + 534	
Li ₂ CO ₃	55	290	532	
ROLi		286,5	533	
Li ₂ O	54		529	
LiF	56			685,5
LiOH	55		531,5	
LiPF ₆	57			687,5
PVDF		286 + 290		687,5

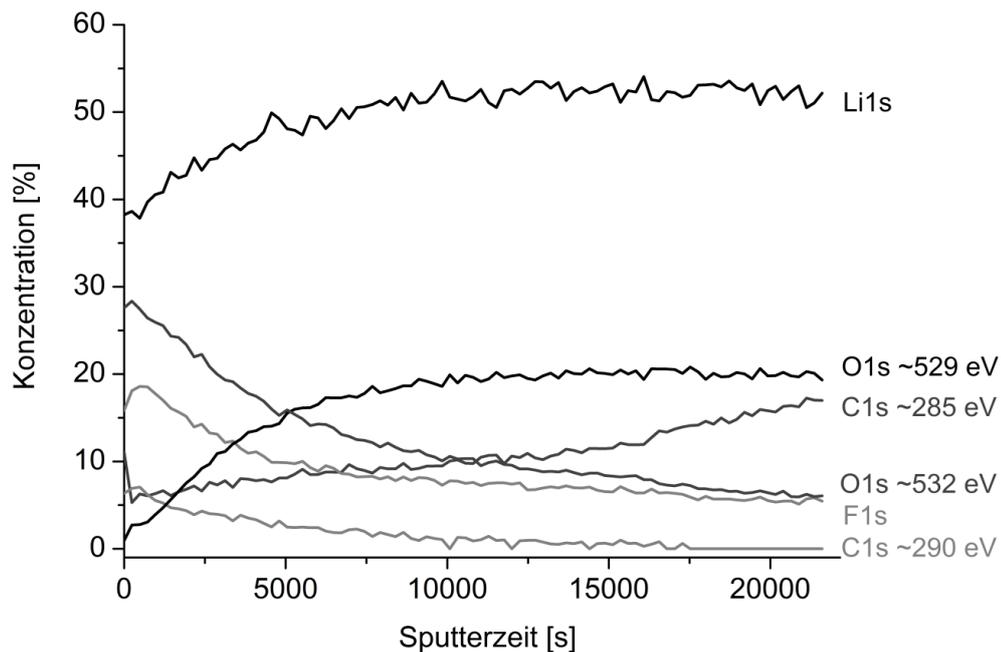


Abbildung 8.3: Aufnahme des Tiefenprofils einer frisch formierten Graphit-Anode mittels Ar^+ -Sputtern und gleichzeitiger XPS.

Tabelle 8.2: Durch XPS ermittelte Zusammensetzung [at.%] der SEI auf frisch formierten Graphit-Anoden in Abhängigkeit der DEC-Waschzeit.

Waschzeit [h]	Li1s [%]	C1s [%]	O1s [%]	F1s [%]
2	34,6	22,3	22,9	20,2
16	43,1	21,8	22,6	12,5

Abbildung 8.4 zeigt ein typisches FTIR-Spektrum, wie es von Graphit-Anoden aus Vollzellen nach der Formation erhalten wird. In Tabelle 8.3 sind die mit Hilfe von [252, 257, 258] den verschiedenen Spezies zugeordneten Wellenzahlen zusammengestellt. Neben dem Nachweis von RCOOLi , können das Vorhandensein der Spezies Li_2CO_3 , Li_2O und $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, die bei den XPS-Messungen gefunden wurden, bestätigt werden. Die Existenz von ROLi kann auch mit dieser Analysemethode nicht eindeutig nachgewiesen oder ausgeschlossen werden.

Eine signifikante Änderung des FTIR-Spektrums mit Variation der Waschzeit (≥ 2 h) ist nicht zu beobachten, lediglich die Intensitäten der einzelnen Banden nehmen ab. Das Vorhandensein von Li_2O und PVDF, auch nach einer Waschzeit von nur 2 h, kann der höheren Eindringtiefe von FTIR im Vergleich zu XPS zugeschrieben werden.

Die erhaltenen FTIR-Spektren von Kathoden unterscheiden sich nach einer Waschzeit mit DEC von 2 h nicht von denen frischer Kathoden. Kürzere Waschzeiten lassen, wie oben beschrieben, nur Lösungsmittel- und Leitsalzreste erkennen. Dies bedeutet, dass es auf NMC nicht oder nur zur geringen, nicht nachweisbaren,

Filmbildung kommt. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den elektrochemischen Messungen (siehe Kapitel 5.4), mit denen gezeigt werden konnte, dass durch die Kathode bedingt keine bzw. nahezu keine irreversiblen Verluste während der Formation auftreten.

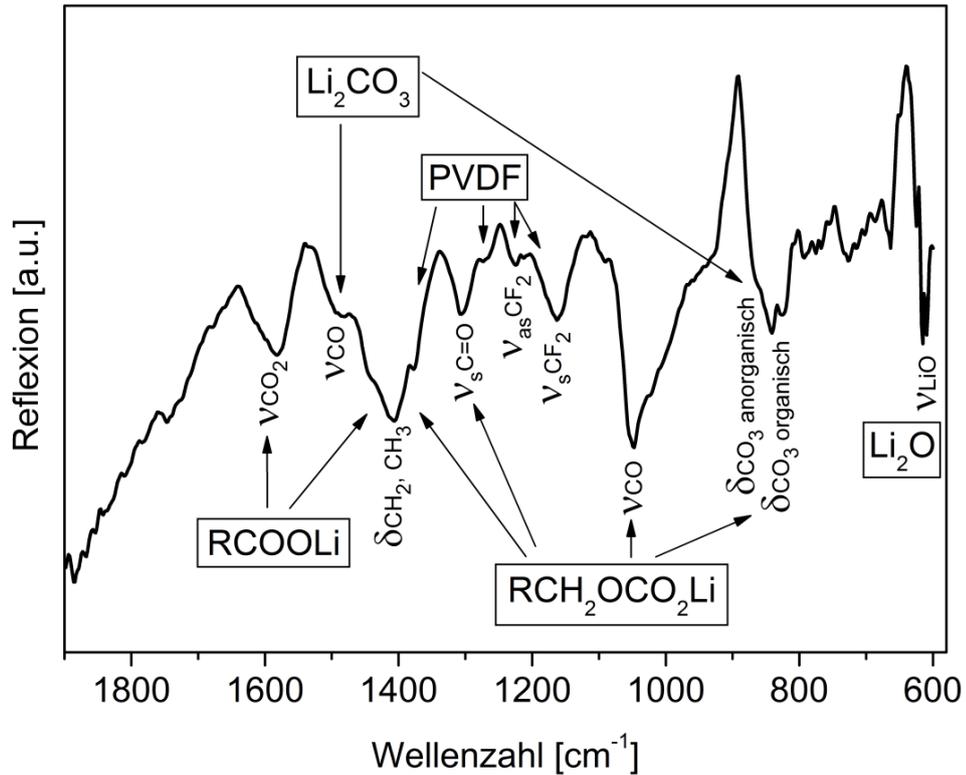


Abbildung 8.4: FTIR-Spektrum einer formierten Graphit-Anode.

Tabelle 8.3: Zuordnung der FTIR-Wellenzahlen.

Verbindung	Wellenzahl [cm^{-1}]
RCOOLi	1410 ($\delta\text{CH}_2, \text{CH}_3$), 1580 (νCO_2)
$\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$	840 (δCO_3), 1050 ($\nu\text{C-O}$), 1300 ($\nu_{\text{s}}\text{C=O}$), 1410 ($\delta\text{CH}_2, \text{CH}_3$)
Li_2CO_3	870 (δCO_3), 1470 ($\nu\text{C-O}$)
ROLi	1030 (νCO)
Li_2O	615 (νLiO)
PVDF	1160 ($\nu_{\text{s}}\text{CF}_2$), 1220 + 1270 ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_2$), 1430 (δCH_2)

8.3 Raman-Spektroskopie

In Abbildung 8.5 ist das Raman-Spektrum einer neuen, unformierten Graphit-Anode dargestellt. Die Intensitäten wurden dabei, wie für alle weiteren Spektren, in Bezug auf die G-Bande, welche als 100 % relative Intensität gesetzt wurde, normiert. Deutlich zu erkennen sind die für Graphit charakteristischen G- (1573 cm^{-1}) und D-Banden (1326 cm^{-1}). Als Schulter im oberen Wellenzahlbereich der G-Bande schließt sich die D'-Bande an. Mittels Anpassung durch eine Gauss-Funktion ergibt sich für die dazugehörige Wellenzahl 1608 cm^{-1} . Die G-Bande resultiert aus einer von benachbarten Graphenschichten unabhängigen Schwingung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome. Daneben gibt es noch eine zweite ramanaktive Schwingung 1. Ordnung des Graphits bei etwa 42 cm^{-1} , welche auf der Schwingung benachbarter Graphenschichten gegeneinander basiert und eine sehr geringe Intensität aufweist und schwer zu detektieren ist. [259, 260] In polykristallinen oder defektreichen Graphiten finden sich daneben noch die sogenannten „disorder“-Banden D und D'. Diese normalerweise ramaninaktiven Schwingungen werden durch das Vorhandensein von Korngrenzen oder Defekten ramanaktiv. [261] Die Position und Intensität der D-Bande ist abhängig von der Anregungswellenlänge. Je höher die Wellenlänge des Lasers, desto niedriger die Wellenzahl. [262] Das Verhältnis der Intensitäten der D- und G-Bande gibt den Unordnungsgrad der Probe an und ist umgekehrt proportional zur mittleren Kristallitgröße. [263, 264] In der hier untersuchten Graphit-Anode sind die D- sowie D'-Banden relativ stark ausgeprägt, was den polykristallinen Charakter des verwendeten Materials widerspiegelt. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten von D- und G-Bande beträgt $1,2 \pm 0,1$. Der den Anoden zugesetzte Leitruß hat keinen Einfluss auf die aufgenommenen Spektren, da mit Hilfe eines Mikroskops die zu analysierenden Flächen präzise auf den Graphit-Partikeln ausgewählt werden konnten.

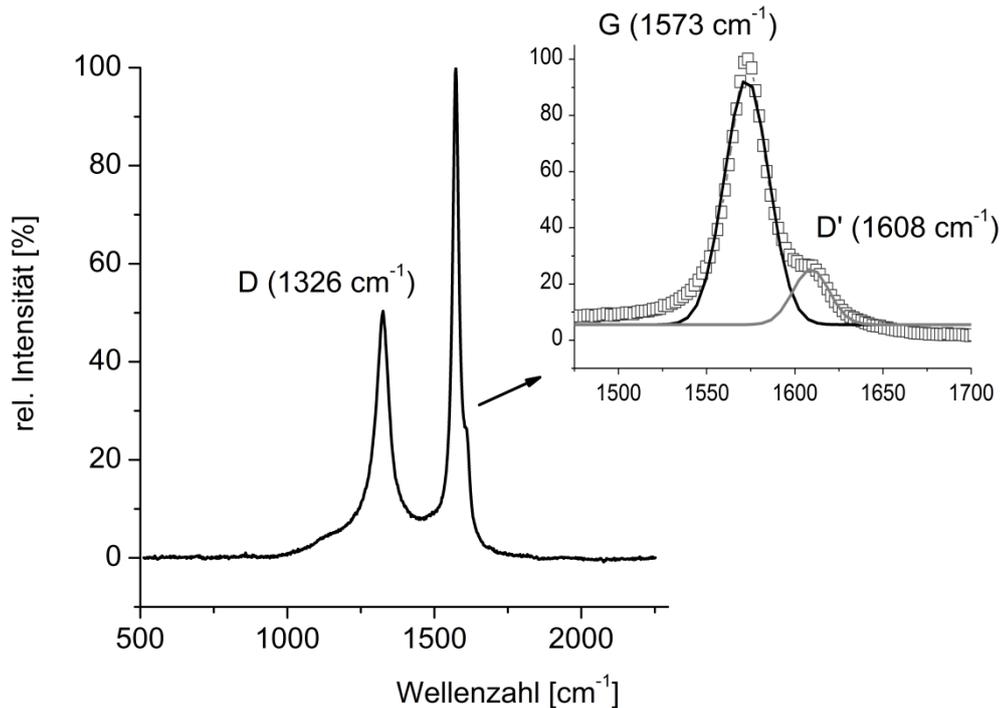


Abbildung 8.5: Raman-Spektrum (HeNe-Laser 633 nm) einer frischen, unformierten Graphit-Anode. Zu erkennen sind die G-Bande bei 1573 cm^{-1} , die D-Bande bei 1326 cm^{-1} sowie die D'-Bande bei 1608 cm^{-1} . Die Separation der G und D'-Bande erfolgte durch Anpassungen mit einer Gauss-Funktion.

Für die Ramanmessungen von formierten Anoden wurden diese zuvor jeweils für 10 s mit DEC gewaschen. Die Messungen erfolgten jeweils bei 50 % SOC und die erhaltenen Spektren wurden wie oben beschrieben auf die G-Bande normiert.

Abbildung 8.6 zeigt das Ramanspektrum einer bei 25 °C mit C/10 formierten Anode. Es ist deutlich eine Verschiebung der G-Bande hin zu höheren Wellenzahlen (1591 cm^{-1}) in Verbindung mit einer Verbreiterung und leichten Aufspaltung dieser Bande zu erkennen. Dieser Effekt kommt durch den Einbau von Lithiumschichten in die graphitische Struktur zustande. [265, 266] Die starke Verbreiterung und Formänderung der D-Bande spiegelt die Zunahme des Unordnungsgrades durch die Formation wider. [267] Einerseits können dafür Aufweitungen oder Exfoliationen der Graphenschichten oder sonstige Defektbildungen innerhalb des Graphits durch die Einlagerung von Lithium oder die Co-Interkalation von Lösungsmittel verantwortlich sein. Andererseits spielt sicherlich die während der Formation aufgebaute SEI eine Rolle, welche die elektronische Oberflächenstruktur des Graphits durch dessen Adhäsion beeinflusst. Die Verschiebung hin zu niedrigeren Wellenzahlen könnte mit der Aufspaltung der D-Bande, wie sie Luo et al. beschreiben [268], zusammenhängen. Durch die Formation ändert sich das Verhältnis der Unterbanden D_1 und D_2 (Wellenzahl $D_2 > D_1$). Ein angeregtes Elektron kann entweder zuerst an einem Phonon (D_1) oder Defekt (D_2) gestreut werden. Nach der Formation ist die Wahrscheinlichkeit der Streuung an einem Defekt erhöht, wodurch die D-Bande verstärkt durch die D_2 -Unterbande charakterisiert wird, und so möglicherweise

insgesamt eine Verschiebung der D-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen auftreten kann. An der G-Bande ist zusätzlich eine Schulter zu erkennen, bei der es sich um eine sogenannte Breit-Wigner-Fano (BWF) Linie handeln könnte. Solche Formen werden normalerweise durch das Vorhandensein von metallischem Charakter gebildet und treten typischerweise in metallischen *single-walled carbon nanotubes* auf [269, 270], wurden aber auch schon für GICs diskutiert [271]. Des Weiteren sind im Spektrum als Bestandteil der SEI Li_2CO_3 (ca. 1080 cm^{-1}) sowie weitere mögliche Komponenten mit RO- und CC-Bindungen (ca. 920 cm^{-1}), wobei es sich hier auch um Elektrolytreste handeln kann, zu erkennen. [267, 272]

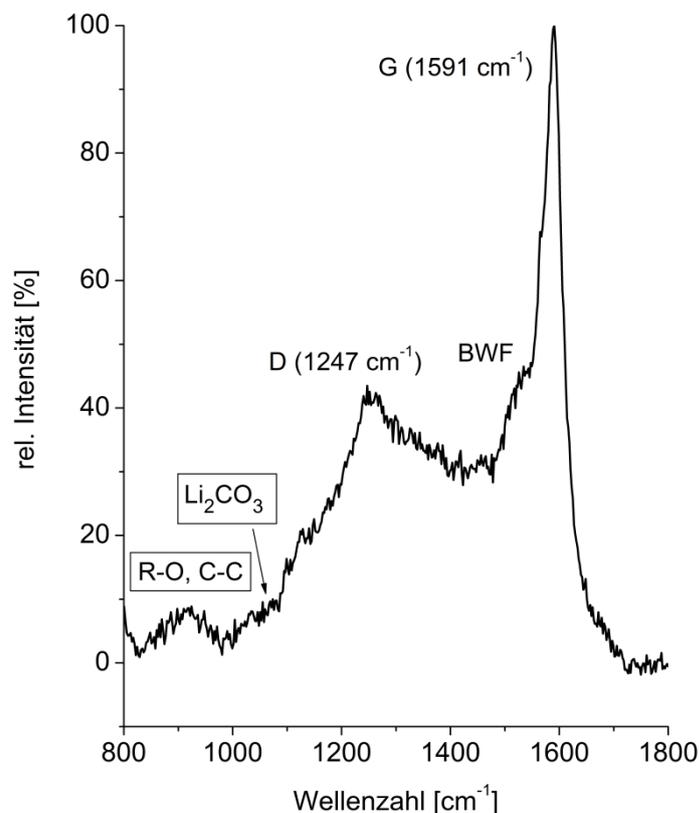


Abbildung 8.6: Raman-Spektrum (HeNe-Laser 633 nm) einer mit C/10 bei 25 °C formierten Graphit-Anode. Neben der typischen G- und D-Bande tritt eine sogenannte BWF-Linie auf.

8.3.1 Einfluss der Temperatur

Die erhaltenen, jeweils reproduzierbaren Spektren von Graphit-Anoden aus bei unterschiedlicher Temperatur formierten Vollzellen, sind zusammen mit einer neuen, unformierten Elektrode in Abbildung 8.7 wiedergegeben. Wie für die Formation bei 25 °C beschrieben, verbreitert und verschiebt sich hier unabhängig von der

Formationstemperatur die G-Bande des Graphits durch die Einlagerung von Lithium. Ebenso tritt dadurch eine leichte Aufspaltung dieser Bande auf. Eine Verschiebung der D-Bande gegenüber der unformierten Anode tritt für die Temperaturen 15 und 25 °C gleichermaßen auf, wohingegen für 45 °C keine Positionsveränderung festzustellen ist. Das Spektrum für 35 °C kann an dieser Stelle durch eine Kombination dieser zwei Fälle beschrieben werden. Es ist eine Aufspaltung der Bande zu erkennen. Diese verschiedenen Formen der D-Bande kommen vermutlich durch unterschiedliche Verhältnisse der Unterbanden D_1 und D_2 zustande. Da nach der Formation bei 45°C keine Verschiebung der D-Bande auftritt, ist eine weniger starke Veränderung der graphitischen Struktur als bei niedrigeren Formationstemperaturen anzunehmen. Dies spiegelt sich auch am Verhältnis der integrierten Intensitäten von D- und G-Bande wider, welches für 45 °C im Schnitt niedriger ausfällt als für die restlichen Temperaturen (1,4 vs. 2,0). Weiterhin existiert die BWF-Linie nur bei 15 und 25 °C. Eine weitergehende Charakterisierung oder auch eindeutige Separation der D-Unterbanden ist für die erhaltenen Spektren allerdings nicht möglich.

Diese sich durch die Variation der Formationstemperatur ergebenden signifikanten Unterschiede in der Oberflächenstruktur des Graphits lassen sich durch Variationen in der SEI-Bildung erklären. Wie die abnehmende Zyklenstabilität der Zellen mit Erhöhung der Formationstemperatur (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.2.2) vermuten lässt, bildet sich bei niedrigen Temperaturen eine "effektivere" SEI in Bezug auf den Bedeckungsgrad sowie die Adhäsion auf der Graphitoberfläche aus. Mit Erhöhung der Temperatur bildet sich generell bevorzugt das für eine stabile SEI weniger geeignete Li_2CO_3 zu Lasten der zu einer dichten und stabilen SEI führenden Verbindung $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$. Dies hat vermutlich einen maßgeblichen Einfluss auf die elektronische Oberflächenstruktur des Graphits, wie unter anderem das Auftreten der BWF-Linien zeigt. Daneben könnten diese Effekte auch mit dem unterschiedlichen Grad an solvatisierter Co-Interkalation bei den unterschiedlichen Temperaturen erklärt werden.

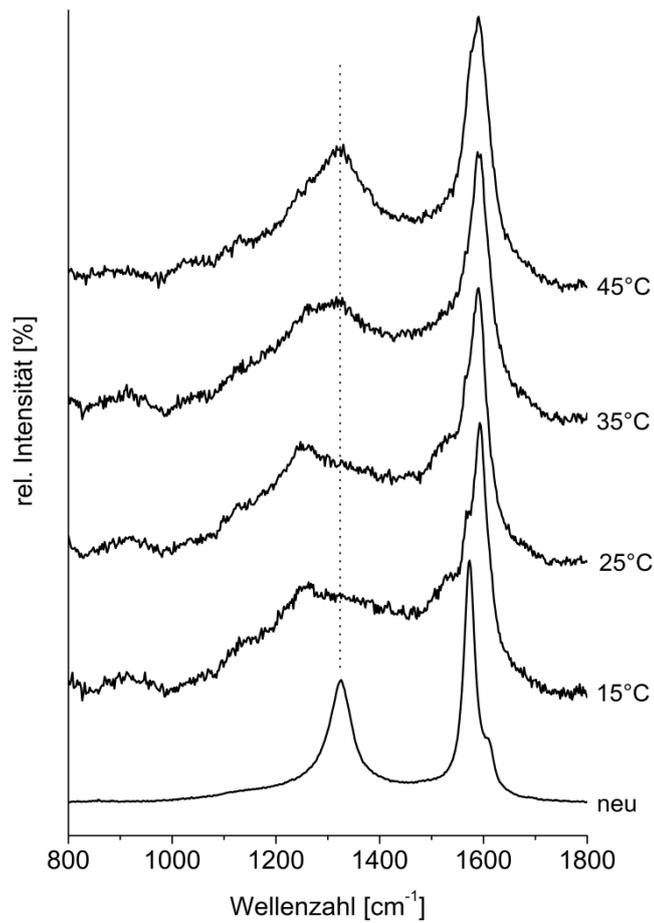


Abbildung 8.7: Raman-Spektren (HeNe-Laser 633 nm) von bei unterschiedlicher Temperatur mit C/10 formierten Graphit-Anoden. Als Referenz ist eine neue, unformierte Anode wiedergegeben.

8.3.2 Einfluss der Laderate

In Abbildung 8.8 sind die Spektren von Graphit-Anoden aus Vollzellen nach der Formation mit unterschiedlicher Laderate dargestellt. Als Referenz ist wiederum eine neue, unformierte Anode wiedergegeben. Unabhängig von der Laderate sind an allen G-Banden die sogenannten BWF-Linien als Schulter deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zur Formation mit C/10 sind bei den anderen Laderaten bei den D-Banden 2 Maxima vorhanden, welche vermutlich den Unterbanden D₁ und D₂ entsprechen. Insgesamt ergeben sich somit geringe Unterschiede in den Spektren mit Erhöhung der Laderate, welche mit Unterschieden in der SEI-Bildung bzw. deren Aufbau in Verbindung gebracht werden können. Möglicherweise führen diese Unterschiede schon zur in Kapitel 7 beobachteten Verschlechterung der Zellperformance, wenn die Zellen mit Laderaten größer C/10 formiert werden.

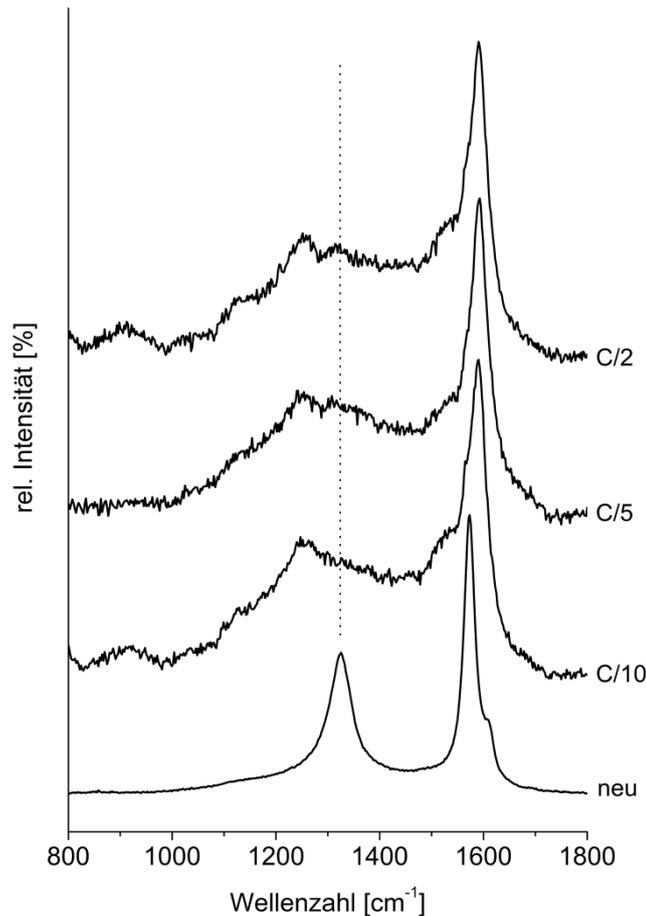


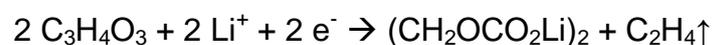
Abbildung 8.8: Raman-Spektren (HeNe-Laser 633 nm) von mit unterschiedlicher Laderate bei 25 °C formierten Graphit-Anoden. Als Referenz ist eine neue, unformierte Anode wiedergegeben.

8.4 Bildung der SEI

Durch Kombination der Analysemethoden XPS und FTIR-Spektroskopie konnten die Spezies $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, RCOOLi , Li_2CO_3 , LiF und Li_2O eindeutig als Bestandteile der SEI auf der Graphit-Anode nachgewiesen werden. Im Folgenden werden mögliche Bildungswege dieser Verbindungen diskutiert.

$\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$

$\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ ist ein typischer Bestandteil der äußeren SEI und resultiert aus der Reduktion von EC ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$), wobei es hauptsächlich als $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ vorliegt. $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ist eine im Elektrolyten unlösliche Verbindung und führt zu einer dichten und stabilen SEI. Die dazu vorgeschlagene Reaktion verläuft über einen 1-Elektronen-Prozess: [166, 253]



Daneben können bei Verwendung geeigneter Additive wie beispielsweise VC Polymere mit $-\text{OCO}_2\text{Li}$ Gruppen entstehen. Polymere sind hinsichtlich des

Passivierschutzes der Anode aufgrund einer stärkeren Kohäsivität und Flexibilität besser geeignet als einfache oder kurzkettige Lithiumsalze. [141]

Lineare Carbonate wie beispielsweise EMC und DMC, die einem EC-basierten Elektrolyten zur Erhöhung der Viskosität beigemischt werden, können ebenfalls zur Bildung von $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ führen. [170] Beispielhaft verläuft die Reaktion von DMC wie folgt:



DEC und höhere Alkylcarbonate dagegen können keine stabile SEI ausbilden. [119] Diese unterschiedlichen Fähigkeiten, eine schützende Schicht auszubilden oder auch nicht, wurde ebenfalls in eigenen Versuchen mit Halbzellen bestätigt. Hierzu wurden Graphit-Halbzellen jeweils mit 500 μl der reinen Lösungsmittel EC, DEC und EMC, jeweils mit 1,15 mol/l LiPF_6 , befüllt und für 14 h mit C/10 (bezogen auf die Kathodenkapazität der Vollzelle) geladen. Anschließend erfolgte der Entladeschritt jeweils mit C/2 bis zum Erreichen von 1,5 V vs. Li^+/Li . Die Versuche mit DEC und EMC erfolgten bei 25 °C, die mit EC aufgrund der hohen Viskosität von EC bei 40 °C. in Abbildung 8.9 erkennt man, dass sich das Potential der Zelle mit DEC ab Erreichen von etwa 0,33 V vs. Li^+/Li nicht mehr erniedrigt, also keine Lithiuminterkalation in den Graphit stattfindet. Es entsteht ein Plateau mit dauerhafter Elektrolytzersetzung, d.h. es findet keine Ausbildung einer schützenden Schicht, wie es bei EC sowie EMC zu beobachten ist, statt. Bei dem von Ein-Eli [159] vorgeschlagenen Modell der Zersetzung von linearen Carbonaten verhindern lange Alkylketten wie bei DEC die Ausbildung eines dichten Oberflächenfilms. Bei EC findet wie schon in Kapitel 4.3 diskutiert die Ausbildung einer schützenden SEI im Bereich von etwa 0,8 bis 0,55 V vs. Li^+/Li statt. Bei EMC verläuft die Elektrolytzersetzung über einen größeren Potentialbereich, es ist kein ausgeprägtes Plateau vorhanden. Dies kann daran liegen, dass verschiedene Reduktionsreaktionen und eventuelle Folgereaktionen an der Ausbildung eines schützenden Oberflächenfilms beteiligt sind. Die auftretenden Verluste belaufen sich für EC auf 7,4, für EMC auf 11,3 und für DEC auf 95,4 %.

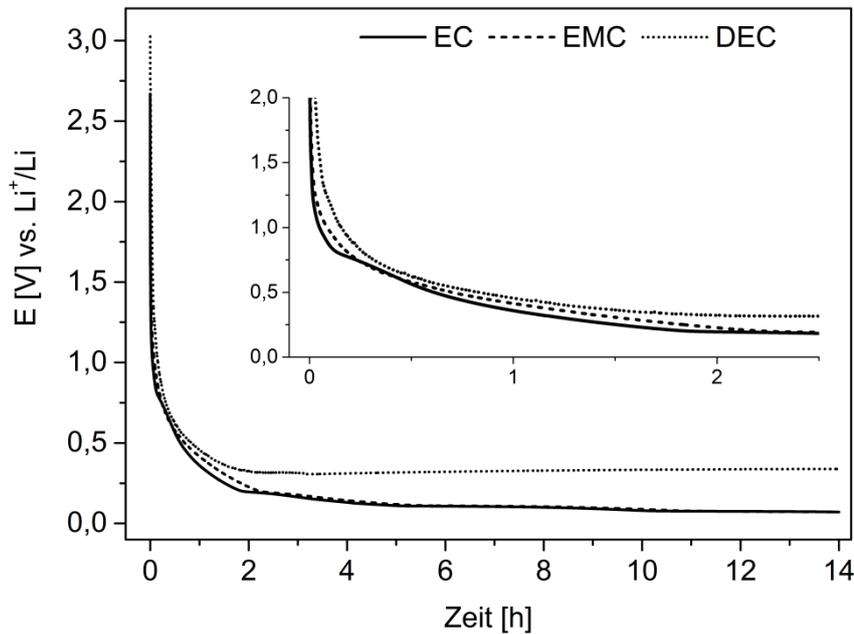


Abbildung 8.9: Erstladungen (C/10 für 14 h) von Graphit-Halbzellen mit verschiedenen reinen Lösungsmitteln mit jeweils 1,15 mol/l LiPF_6 .

In einem darauffolgenden zweiten Zyklus (Laden mit C/2 bis 30 mV vs. Li^+/Li und Entladen mit C/2 bis 1,5 V vs. Li^+/Li), siehe Abbildung 8.10, ergeben sich für EC 0,5, für EMC 1,0 und für DEC 81,9 % Lithiumverlust. Auffällig ist, dass DEC das tiefe Potential von 30 mV vs. Li^+/Li erreicht. Dies dürfte allerdings vor allem an einem im Vergleich zum 1. Zyklus erhöhten Innenwiderstand liegen. Der Abfall des Potentials (IR-Drop) zu Beginn des Ladens ist deutlich stärker ausgeprägt als für die anderen Lösungsmittel. Dies liegt hauptsächlich an der großen Menge von im 1. Zyklus entstandenen Zersetzungsprodukten des Lösungsmittels. Auch im Vergleich zwischen EC und EMC ist dieser Zusammenhang zu erkennen. Je höher die Verluste im 1. Zyklus, desto niedriger die Kapazität bzw. höher der IR-Drop im 2. Zyklus. Weiterhin ist eine signifikante Zerstörung der graphitischen Struktur durch die dauerhafte DEC-Zersetzung im 1. Zyklus möglich. Insgesamt haben sich die Verluste im Vergleich zum 1. Zyklus etwas reduziert. Vermutlich hat sich doch eine Art Schutzschicht auf der Anodenoberfläche ausgebildet. Inwieweit die im 2. Zyklus erhöhte Laderate die Interkalationsfähigkeit beeinflusst, wurde nicht untersucht. Den besten Passivierschutz in Bezug auf Formations- sowie Folgeverluste und erreichbare Kapazität bei vorgegebener Ladeschlussspannung erzielt man somit bei der Verwendung von EC. In diesem Versuch ist die erhöhte Versuchstemperatur bei EC zu berücksichtigen, die vermutlich dazu führt, dass die Verluste etwas höher ausfallen (siehe Kapitel 5).

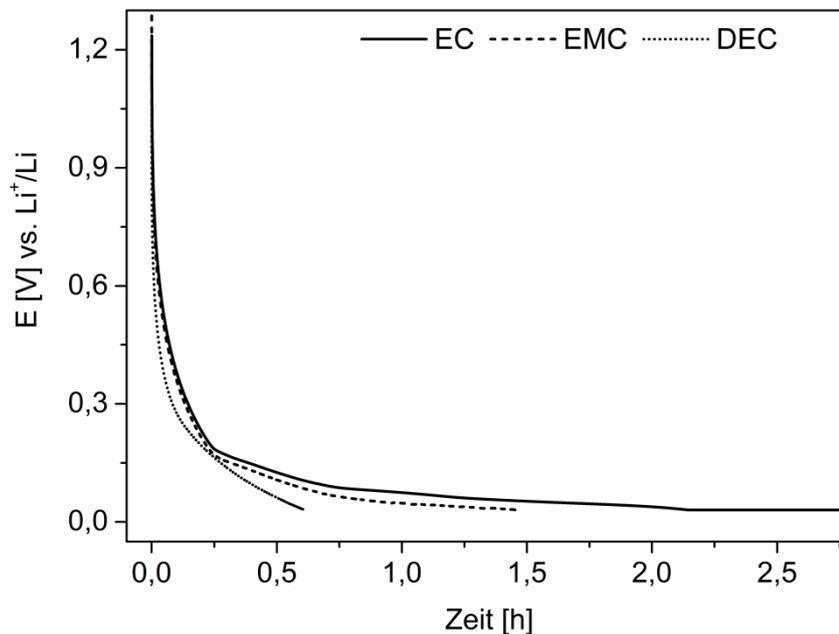
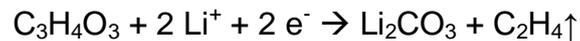


Abbildung 8.10: 2. Zyklus (C/2 bis 30 mV vs. Li⁺/Li) von Graphit-Halbzellen mit verschiedenen reinen Lösungsmitteln mit jeweils 1,15 mol/l LiPF₆.

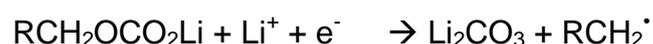
Li₂CO₃

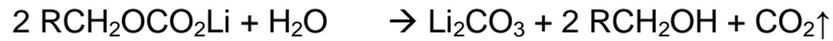
Li₂CO₃ kann direkt durch die Reduktion von EC über eine 2-Elektronen-Reduktion gebildet werden:



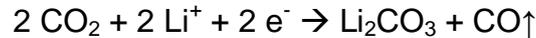
Die bei dieser Reaktion im Vergleich zur 1-Elektronen-Reduktion des EC vermehrte Bildung von Ethylen führt in der Regel zu einer weniger stabilen SEI mit erhöhter Defektdichte. Li₂CO₃ ist zudem im Elektrolyt löslich und führt somit, vor allem bei erhöhter Temperatur, zur beschleunigten Alterung. Die Wahrscheinlichkeit einer 2-Elektronen-Reduktion steigt mit der Formationstemperatur sowie mit der Leitfähigkeit der Elektrode. Die Leitfähigkeit ist zu Beginn der SEI-Bildung aufgrund der noch nicht vorhandenen bzw. geringen Passivierung der Elektrode am höchsten. [217, 253] Die vermehrte Bildung von Li₂CO₃ bei hohen Temperaturen ist vermutlich mit verantwortlich für die erhöhten Folgeverluste nach der Formation und die verschlechterte Zyklenstabilität (siehe Kapitel 5). Ebenso ist vermutlich die weniger stark veränderte Oberflächenstruktur des Graphits nach der Formation bei 45 °C, im Gegensatz zu niedrigeren Formationstemperaturen, das Ergebnis einer erhöhten Konzentration an Li₂CO₃ (siehe Ramanmessungen).

Des Weiteren kann Li₂CO₃ auch durch die weitere Reduktion von RCH₂OCO₂Li, wiederum vor allem bei höheren Temperaturen, oder dessen Reaktion mit H₂O (Verunreinigung) entstehen: [273]



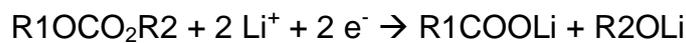


Eine Bildung aus CO_2 , das als Verunreinigung oder Reaktionsprodukt vorausgegangener Reaktionen oder sogar als Additiv vorliegen kann, ist ebenso möglich: [164]

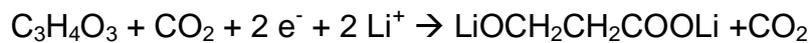


RCOOLi

RCOOLi entsteht typischerweise durch die Reduktion von Elektrolytzusätzen wie linearen Carbonaten oder auch Estern. Lineare Carbonate wie EMC oder DMC werden dabei beispielsweise wie folgt reduziert: [170, 274]



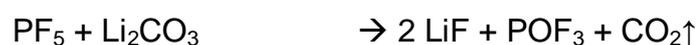
Durch diese Reaktion könnte auch das eventuell vorhandene ROLi erklärt werden. Die Entstehung von RCOOLi durch die Reduktion von EC sowie weiterer Elektrolytbestandteile wie γ -Butyrolacton [275] oder VC [143] wurde ebenso beschrieben. Zur Reduktion von EC wurden dazu folgende Reaktionen vorgeschlagen: [274]



Das dazu benötigte CO_2 als Edukt bzw. Katalysator kann aus anderen oben beschriebenen Reaktionen hervorgegangen sein oder als Verunreinigung im Elektrolyt vorliegen. Auch die Bildung von Dicarboxylaten aus zyklischen und linearen Carbonaten wurde beschrieben. [119]

LiF

Die SEI-Komponente LiF entsteht durch Reduktion des Leitsalzes LiPF_6 , welches sich gleichzeitig im Gleichgewicht mit LiF und PF_5 befindet. Da PF_5 gasförmig und eine starke Lewis-Säure, was zu Folgereaktionen führt, ist, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der LiF-Bildung. Ebenso ist die Bildung von LiF durch Reaktion von LiPF_6 mit H_2O (Verunreinigung) und den sich daraus ergebenden Folgereaktionen möglich: [170]



Das bei Reaktion mit H₂O entstehende HF reduziert Spezies wie ROCO₂Li, Li₂CO₃ und Li₂O unter Bildung von LiF weiter:



Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen mit Voll- und Halbzellen konnten Reduktionspeaks bei der Erstladung der Zellen im Bereich von etwa 2,1 bis 2,3 V für Vollzellen bzw. von etwa 1,7 bis 1,4 V vs. Li⁺/Li für Graphit-Halbzellen festgestellt werden. Diese Peaks werden der Zersetzung von Leitsalz zugeschrieben, traten aber unter identischen Versuchsbedingungen unterschiedlich ausgeprägt auf, weshalb die entsprechenden Potentialbereiche bei den vorangegangenen Auswertungen nicht berücksichtigt wurden. Die starken Schwankungen in der Ausprägung dieser Reduktion von deutlich ausgeprägten Peaks bis hin zu sehr schwachen, dafür über einen weiten Potentialbereich verschmierten Peaks, liegt an den vielen möglichen und voneinander abhängigen komplexen Reaktionen der Leitsalzreduktion. Geringe Unterschiede im Wassergehalt des Elektrolyten, welche insgesamt alle unter dem zulässigen Grenzwert (kontrolliert mittels Karl-Fischer-Verfahren) liegen, wirken sich hier stark aus. Prinzipiell ist die Bildung von LiF wegen der schlechten Ionenleitfähigkeit unerwünscht, weshalb die Verunreinigung des Elektrolyten durch H₂O so gering wie möglich gehalten wird.

Li₂O

Die Bildung von Li₂O wird hauptsächlich durch die Reduktion von O₂ (Verunreinigung) oder die Zersetzung von Li₂CO₃ beschrieben: [276]



Neben den dargestellten Bildungsmechanismen der nachgewiesenen SEI-Bestandteile sind natürlich viele weitere mögliche Reaktionen zwischen den Lösungsmittelmolekülen, vorhandener Additive, den gebildeten SEI-Bestandteilen und Nebenprodukten sowie Verunreinigungen denkbar.

8.5 Zusammenfassung

Die SEI auf Graphit-Anoden konnte mit Hilfe von XPS-Messungen in einen äußeren organischen und einen inneren anorganischen Teil eingeteilt werden. Weiterhin konnten durch die Kombination dieser Messmethode mit FTIR-Spektroskopie die Zusammensetzungen dieser zwei Teile bestimmt werden. Die äußere SEI besteht

dabei hauptsächlich aus $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, RCOOLi und LiF , die innere hauptsächlich aus Li_2CO_3 , Li_2O sowie ebenso LiF . Die Bildung eines Oberflächenfilms auf frisch formierten Anoden konnte mittels REM nachgewiesen werden. Aufgrund der festgestellten hohen Inhomogenität der SEI, war es nicht möglich, eventuelle durch die Art der Formation bedingte Unterschiede festzustellen. Allerdings konnten durch die Raman-Spektroskopie signifikante Veränderungen der graphitischen Oberflächenstruktur bei Variation der Formationsparameter festgestellt werden. Insbesondere führt eine Formation bei 45°C zu den geringsten Abweichungen zu einer unformierten Referenz, was, in Kombination mit den schlechten Ergebnissen aus den Zyklenversuchen, einer unzureichenden SEI-Bildung zugeschrieben werden kann. Auf der Oberfläche der NMC-Kathode konnte keine Filmbildung nachgewiesen werden, was vereinbar mit den erzielten elektrochemischen Ergebnissen ist.

Abkürzungsverzeichnis

BMS	Batteriemanagementsystem	Lsgm.	Lösungsmittel
CC	constant current	MS	Massenspektroskopie
CCCV	constant current – constant voltage	NMC	$\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$
CE	counter electrode	OCV	open circuit voltage
CV	constant voltage	PA	Polyamid
DEC	Diethylcarbonat	PC	Propylencarbonat
DMC	Dimethylcarbonat	PE	Polyethylen
DOD	depth of discharge	PEEK	Polyetheretherketon
DSC	differential scanning calorimetry	PP	Polypropylen
DTA	Differenz-Thermoanalyse	PTFE	Polytetrafluorethylen
EC	Ethylencarbonat	PVC	Polyvinylchlorid
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie	PVDF	Polyvinylidenfluorid
EMC	Ethylmethylcarbonat	REM	Rasterelektronenmikroskopie
EOL	end of life	SOC	state of charge
ES	Ethylensulfit	SEI	solid electrolyte interphase
FEC	Fluorethylencarbonat	SHE	Standardwasserstoffelektrode
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	Sdt.	Siedetemperatur
ICL	irreversible capacity loss	Smt.	Schmelztemperatur
LCV	lower cut-off voltage	TG	Thermogravimetrie
LiBOB	Lithium bis(oxalato)borate	UCV	upper cut-off voltage
LiDFOB	Lithium difluoro(oxalato)borat	VC	Vinylencarbonat
GIC	graphite intercalation compound	VEC	Vinylethylencarbonat
		XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Symbole

C_N	Nennkapazität [Ah]	\boldsymbol{p}	elektrisches Dipolmoment [D] = $[3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}]$
E	Potential [V]	Q	Ladungsmenge [Ah]
I	Strom [A]		

δ	Deformationsschwingung
ε	Permittivität [-]
η	Viskosität [P] = [0,1 kg/m·s]
η_c	Coulomb-Effizienz [%]
v_a	symmetrische Streckschwingung
v_{as}	asymmetrische Streckschwingung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Ragone-Diagramm verschiedener Batterietechnologien.	3
Abbildung 2.2: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle.....	4
Abbildung 2.3: Übersicht über die Potentiallagen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen. Der markierte Bereich des Elektrolyten (auf Alkylcarbonatbasis) beschreibt dessen typischen Stabilitätsbereich.	6
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung typischer Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen. (a) Zylindrische Zelle, (b) Knopfzelle, (c) prismatische Zelle und (d) flexible „plastic lithium- ion battery“, PLiON™, welche den Elektrolyten in einer Polymermatrix gebunden hat. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [3].	7
Abbildung 2.5: Beispiel einer Lithium-Ionen-Pouchzelle (links) mit schematischem Aufbau des Zellinneren (rechts).	7
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der hexagonalen Graphitstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle. Abbildung nach [19].	9
Abbildung 2.7: Ausbildung der verschiedenen stages während der elektrochemischen Interkalation von Lithium in Graphit. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [19].	10
Abbildung 2.8: Typische Kathodenstrukturen von Lithium-Ionen-Zellen. (a) Schichtstruktur (z.B. LiCoO_2), (b) Spinellstruktur (z.B. LiMn_2O_4) und (c) Olivinstruktur (z.B. LiFePO_4). Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [66].	11
Abbildung 2.9: Modell der Überstruktur von NMC mit einer $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$ -Anordnung der ($\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$) O_2 -Schichten. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [101].	14
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Ausbildung und Funktion der SEI als Schutzschicht zur Verhinderung der Co-Interkalation von Lösemittel. Abbildung nach [162].	20
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Mechanismus zur SEI-Bildung über die Co- Interkalation von Lösungsmittel und Zersetzung der gebildeten ternären Verbindung ($\text{Li}(\text{Lsgm.})_x\text{C}_y$) nahe der Graphitoberfläche. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [119].	22
Abbildung 2.12: Tiefentladung einer Lithium-NMC-Zelle und dadurch entstehendes zusätzliches Plateau bei ca. 1,5 V mit anschließender Spannungsrelaxation (kleines Diagramm). Abbildungen mit freundlicher Genehmigung entnommen und modifiziert aus [99].	25
Abbildung 2.13: Formationskurve einer Graphit-Halbzelle mit metallischem Lithium als Gegen- und Referenzelektrode in Ethylencarbonat und Lithiumhexafluorophosphat.	

Hervorgehoben ist die beginnende Zersetzung des Elektrolyten und daraus resultierende SEI-Bildung.	26
Abbildung 2.14: Typisches CCCV-Ladeprofil einer Lithium-Ionen-Zelle.	28
Abbildung 2.15: Übersicht der Alterungseffekte einer Graphit-Anode. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [235].	32
Abbildung 2.16: Übersicht der Alterungseffekte des Kathodenmaterials. Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [235].	33
Abbildung 3.1: Aufbau einer Testzelle (ECC-Ref von <i>EL-Cell</i>) mit 3-Elektroden-Anordnung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der <i>EL-Cell GmbH</i>	36
Abbildung 4.1: Formationszyklen von Vollzellen mit einem Ladestrom von C/10 und unterschiedlichen Entladeraten.	44
Abbildung 4.2: Formationszyklen von Vollzellen mit Darstellung der differentiellen Kapazität. (a) Laden und Entladen mit C/10; (b) 1. Laden mit C/10, weiterer Verlauf mit C/2.	45
Abbildung 4.3: Links: Abhängigkeit der Lade (CC-Phase)- und Entladekapazität von der C-Rate. Rechts: Abhängigkeit der Laderate (CC + CV-Phase) von der C-Rate, jeweils gefolgt von einem Entladeschritt mit C/2.	46
Abbildung 4.4: Typische Zyklisierungskurve einer Vollzelle nach der Formation mit einem Strom von C/10 im ersten Ladeschritt.	48
Abbildung 4.5: Erstladung einer Graphit-Halbzelle mit erkennbaren Stages.	49
Abbildung 4.6: Erstladung einer Graphit-Halbzelle mit Darstellung der differentiellen Kapazität. Hervorgehoben (gepunktete Gerade) ist der Bereich der SEI-Bildung (ca. 1,10 bis 0,55 V vs. Li ⁺ /Li).	50
Abbildung 4.7: Formationszyklen von Graphit-Halbzellen mit einem Ladestrom von C/10 und unterschiedlichen Entladeraten.	51
Abbildung 4.8: Ladekurven (CC-Phase) einer Graphithalbzelle bei verschiedenen C-Raten.	52
Abbildung 4.9: Verhältnis der CC- und CV-Phasen beim Laden einer Graphit-Halbzelle mit verschiedenen C-Raten.	53
Abbildung 4.10: Formationszyklen von NMC-Halbzellen mit einem Ladestrom von C/10 und unterschiedlichen Entladeraten.	55
Abbildung 4.11: Vergleich der Formationszyklen der unterschiedlichen Zellen. Dargestellt ist jeweils die zeitbegrenzte Erstladung mit einem Strom von C/10 für 10 Stunden. Entladen wurde jeweils mit C/2. Bei den Halbzellen ist das Potential bezogen auf Li ⁺ /Li.	56
Abbildung 4.12: Vergleich der differentiellen Kapazitäten während des Ladeschrittes der Formation von NMC- und Graphit-Halbzellen, sowie dessen Differenz. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der	

SEI-Bildung (Graphit-Halbzelle: ca. 1,10 bis 0,55 V vs. Li ⁺ /Li; Differenz: ca. 2,65 bis 3,20 V).....	57
Abbildung 4.13: Vergleich des Kapazitätsverlaufs der Vollzelle mit der Differenz der Halbzellen. Rechts hervorgehoben (und gegeneinander verschoben) sind die Bereiche der SEI-Bildung (für beide Zellen ca. 2,65 bis 3,20 V). Die gepunkteten Geraden dienen dabei als Hilfslinien zur besseren Visualisierung.....	58
Abbildung 5.1: Formationsverluste von Vollzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Versuche wurden jeweils 5 Zellen verwendet. Die relativen Verluste sind bezogen auf eine 10 h Ladung mit C/10. Der Entladeschritt erfolgte jeweils mit C/2.....	62
Abbildung 5.2: Auftragung der differentiellen Kapazität für die Formation von Vollzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.....	63
Abbildung 5.3: Zyklisierungskurven für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	65
Abbildung 5.4: Coulomb-Effizienz für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	65
Abbildung 5.5: Entladewiderstände (2C für 18 s bei 50 % SOC) für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	66
Abbildung 5.6: Temperaturen auf den Zelloberflächen für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	67
Abbildung 5.7: Formationsverluste von Graphit-Halbzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 3 Zellen verwendet.....	68
Abbildung 5.8: Auftragung der differentiellen Kapazität für die Erstladung von Graphit-Halbzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.....	70
Abbildung 5.9: Formationsverluste von NMC-Halbzellen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 4 Zellen verwendet.....	71
Abbildung 5.10: Zyklisierungskurven von bei unterschiedlicher Temperatur formierten Graphit-Halbzellen. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.....	73
Abbildung 5.11: Coulomb-Effizienz für bei unterschiedlicher Temperatur formierte Graphit-Halbzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.....	73

Abbildung 5.12: Zyklisierungskurven von bei unterschiedlicher Temperatur formierten NMC-Halbzellen. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.	74
Abbildung 5.13: Coulomb-Effizienz für bei unterschiedlicher Temperatur formierte NMC-Halbzellen während der Zyklisierung. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.	75
Abbildung 5.14: Vergleich der Voll- und verschiedenen Halbzellen bezüglich Formationsverlusten bei unterschiedlichen Temperaturen.	76
Abbildung 5.15: Formation mit anschließender Tiefentladung (C/10 Laden für 10 h + C/2 Entladen für 2 h) von NMC-Halbzellen, in einem Fall mit Graphit als Gegenelektrode. Hervorgehoben ist der Bereich der Kupferauflösung des Stromsammlers der Graphit-Elektrode.	78
Abbildung 5.16: Relaxation der Potentiale nach Tiefentladung von NMC-Halbzellen, in einem Fall mit Graphit als Gegenelektrode.	78
Abbildung 6.1: Formationsverluste von Vollzellen in Abhängigkeit der oberen Ladeschlussspannung. Im 2. Zyklus wurden alle Zellen vollständig bis 4,2 V geladen. Die Verluste der 2. Zyklen für Zellen mit einer UCV ab 3,8 V sind vernachlässigbar. Die Verluste wurden normiert auf Zellen mit Standardformation (UCV = 4.2 V). Pro Versuch wurden mindestens 3 Zellen verwendet.	82
Abbildung 6.2: Formationsverluste von Vollzellen mit einer oberen Ladeschlussspannung von 3,5 V im 1. Zyklus. Die Verluste wurden normiert auf Zellen mit Standardformation (UCV = 4.2 V). Bei Angabe eines OCV konnte die Zelle für die angegebene Zeit relaxieren, bevor entladen wurde. Der Ladeschritt im 2. Zyklus erfolgte jeweils vollständig bis 4,2 V ohne OCV. Pro Versuch wurden 3 Zellen verwendet.	82
Abbildung 6.3: Erstladungen von NMC-Halbzellen bis zu verschiedenen SOC. Der Entladeschritt erfolgte jeweils mit C/2 bis zum Erreichen einer Coulomb-Effizienz von 100 %.	84
Abbildung 7.1: Formationsverluste von Vollzellen bei unterschiedlichen Laderaten im 1. Ladeschritt. Der 2. Zyklus erfolgte jeweils mit C/2. Für die Versuche wurden jeweils 5 Zellen verwendet.	86
Abbildung 7.2: Ladekapazität (1C) mit unterschiedlicher C-Rate formierter Vollzellen (je 5 Stück). Die Kapazität wurde normiert auf Zellen mit Standardformation (C/10).	87
Abbildung 7.3: Auftragung der differentiellen Kapazität für verschiedene Laderaten während der Erstladung von Vollzellen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.	88

Abbildung 7.4: Zyklisierungskurven von unterschiedlich formierten Vollzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	89
Abbildung 7.5: Coulomb-Effizienz für verschieden formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.	90
Abbildung 7.6: Entladewiderstände (2C für 18 s bei 50 % SOC) für verschieden formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	91
Abbildung 7.7: Temperaturen auf den Zelloberflächen für verschieden formierte Vollzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.....	91
Abbildung 7.8: Kalendarische Alterung (Float charge 4,1 V, 60 °C) von unterschiedlich formierten Vollzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.	93
Abbildung 7.9: Zelldickenänderung für verschieden formierte Vollzellen während der kalendarischen Alterung unter Float charge. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.	94
Abbildung 7.10: Entladewiderstände (4C für 18 s bei 50 % SOC) für verschieden formierte Vollzellen während der kalendarischen Alterung unter Float charge. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je 2 Zellen.	94
Abbildung 7.11: Formationsverluste von Graphit-Halbzellen bei unterschiedlichen Laderaten im 1. Ladeschritt. Der 2. Zyklus erfolgte jeweils mit C/2. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 5 Zellen verwendet.....	96
Abbildung 7.12: Auftragung der differentiellen Kapazität für verschiedene Laderaten während der Erstladung von Graphit-Halbzellen. Die gepunkteten Geraden dienen als Hilfslinien zur besseren Visualisierung der Reduktionspeaks der SEI-Bildung.	97
Abbildung 7.13: Formationsverluste von NMC-Halbzellen bei unterschiedlichen Laderaten im 1. Ladeschritt. Der 2. Zyklus erfolgte jeweils mit C/2. Für die Versuche wurden jeweils mindestens 3 Zellen verwendet.	98
Abbildung 7.14: Zyklisierungskurven von unterschiedlich formierten Graphit-Halbzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.....	99

Abbildung 7.15: Coulomb-Effizienz für verschieden formierte Graphit-Halbzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.	100
Abbildung 7.16: Zyklisierungskurven von unterschiedlich formierten NMC-Halbzellen. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.....	101
Abbildung 7.17: Coulomb-Effizienz für verschieden formierte NMC-Halbzellen während der Zyklisierung. Die angegebenen Laderaten beziehen sich auf den 1. Ladeschritt der Formation. Bei den Kurven handelt es sich um Mittelwerte von je mindestens 3 Zellen.	101
Abbildung 8.1: REM-Aufnahmen (Querschnitt) einer neuen (a) sowie aus Vollzellen entnommenen formierten (b+c) und gealterten (d+e) Graphit-Anode. In (c) ist der Abtrag der SEI durch den Elektronenstrahl dargestellt. Zur Aufnahme wurden Sekundärelektronen und eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet.	104
Abbildung 8.2: XPS-Spektren von frisch formierten Graphit-Anoden nach 2 h (durchgezogene Linien) und 16 h (unterbrochene Linien) Waschzeit mit DEC.....	106
Abbildung 8.3: Aufnahme des Tiefenprofils einer frisch formierten Graphit-Anode mittels Ar ⁺ -Sputtern und gleichzeitiger XPS.	107
Abbildung 8.4: FTIR-Spektrum einer formierten Graphit-Anode.....	108
Abbildung 8.5: Raman-Spektrum (HeNe-Laser 633 nm) einer frischen, unformierten Graphit-Anode. Zu erkennen sind die G-Bande bei 1573 cm ⁻¹ , die D-Bande bei 1326 cm ⁻¹ sowie die D`-Bande bei 1608 cm ⁻¹ . Die Separation der G und D'-Bande erfolgte durch Anpassungen mit einer Gauss-Funktion.	110
Abbildung 8.6: Raman-Spektrum (HeNe-Laser 633 nm) einer mit C/10 bei 25 °C formierten Graphit-Anode. Neben der typischen G- und D-Bande tritt eine sogenannte BWF-Linie auf.	111
Abbildung 8.7: Raman-Spektren (HeNe-Laser 633 nm) von bei unterschiedlicher Temperatur mit C/10 formierten Graphit-Anoden. Als Referenz ist eine neue, unformierte Anode wiedergegeben.	113
Abbildung 8.8: Raman-Spektren (HeNe-Laser 633 nm) von mit unterschiedlicher Laderate bei 25 °C formierten Graphit-Anoden. Als Referenz ist eine neue, unformierte Anode wiedergegeben.	114
Abbildung 8.9: Erstladungen (C/10 für 14 h) von Graphit-Halbzellen mit verschiedenen reinen Lösungsmitteln mit jeweils 1,15 mol/l LiPF ₆	116
Abbildung 8.10: 2. Zyklus (C/2 bis 30 mV vs. Li ⁺ /Li) von Graphit-Halbzellen mit verschiedenen reinen Lösungsmitteln mit jeweils 1,15 mol/l LiPF ₆	117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Eigenschaften ausgewählter Lösungsmittel für Elektrolyte [119].	17
Tabelle 4.1: Vergleich der verschiedenen Zellen bezüglich Reduktionsbereichen und Verlusten der SEI-Bildung. Die Verluste sind bezogen auf eine 10 h Ladung mit C/10. Die sonstigen Verluste sind bezogen auf Reaktionen bis zum Auftreten der Reduktionspeaks der Additive.	58
Tabelle 5.1: Reduktionsbereiche (EC) und Formationsverluste von Vollzellen in Abhängigkeit der Temperatur.	64
Tabelle 5.2: Reduktionsbereiche und Formationsverluste von Graphit-Halbzellen in Abhängigkeit der Temperatur.	70
Tabelle 5.3: Formationsverluste (1 Zyklus) von Halbzellen bei verschiedenen Formationstemperaturen (T_F) sowie einem Folgezyklus bei 25 °C. Die relativen Verluste sind bezogen auf die jeweiligen Kapazitäten des Ladeschritts im 1. Zyklus.	72
Tabelle 6.1: Übersicht der Formationsverluste von Halbzellen in Abhängigkeit der oberen Ladeschlussspannung. Der Ladeschritt im 1. Zyklus erfolgte bis zur angegebenen UCV. Der 2. Ladeschritt jeweils bis 100 % SOC. Die angegebenen relativen Verluste beschreiben das Verhältnis der Absolutwerte und der (theoretisch) erreichten Kapazität [Ah] bei Ladung bis 100 % SOC.	83
Tabelle 7.1: Reduktionsbereiche und Formationsverluste von Vollzellen in Abhängigkeit der Laderate.	88
Tabelle 7.2: Reduktionsbereiche und Formationsverluste von Graphit-Halbzellen in Abhängigkeit der Laderate.	97
Tabelle 8.1: Zuordnung der XPS-Bindungsenergien.	106
Tabelle 8.2: Durch XPS ermittelte Zusammensetzung [at.-%] der SEI auf frisch formierten Graphit-Anoden in Abhängigkeit der DEC-Waschzeit.	107
Tabelle 8.3: Zuordnung der FTIR-Wellenzahlen.	108

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Nishi, *Journal of Power Sources*, 100 (2001) 101-106.
- [2] C. Rennhak, K. Bozem, V. Rath, A. Nagl, J. Schnaiter, H. Benad, Politische Zielsetzungen und staatliche Förderungen, in: K. Bozem, A. Nagl, C. Rennhak (Eds.) *Energie für nachhaltige Mobilität*, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013, pp. 5-72.
- [3] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [4] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, P. Dan, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 1274-1279.
- [5] D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, (2000) 206-218.
- [6] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, J.Y. Xie, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 189-194.
- [7] M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 151-160.
- [8] K. Ui, S. Kikuchi, Y. Jimba, N. Kumagai, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 3916-3920.
- [9] T. Tabuchi, N. Hochgatterer, Z. Ogumi, M. Winter, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 552-557.
- [10] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 513-517.
- [11] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Fuel Cells*, 9 (2009) 277-283.
- [12] J. Yang, J.I. Wang, SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Lithium Alloys, in: J. Garche (Ed.) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 225-236.
- [13] E.S. Nimon, A.V. Churikov, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1455-1464.
- [14] G. Taillades, J. Sarradin, *Journal of Power Sources*, 125 (2004) 199-205.
- [15] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 87-90.
- [16] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001) A137-A140.
- [17] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496-499.
- [18] F. Badway, I. Plitz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dollé, A.S. Gozdz, J.M. Tarascon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002) A115-A118.
- [19] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Advanced Materials*, 10 (1998) 725-763.
- [20] T. Shodai, S. Okada, S.-i. Tobishima, J.-i. Yamaki, *Solid State Ionics*, 86–88, Part 2 (1996) 785-789.
- [21] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 1671-1676.
- [22] E.J. Plichta, W.K. Behl, D. Vujic, W.H.S. Chang, D.M. Schleich, *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (1992) 1509-1513.
- [23] F. Croce, S. Passerini, B. Scrosati, E. Plichta, W. Behl, M. Salomon, D. Schleich, *Journal of Power Sources*, 44 (1993) 481-484.
- [24] T. Ohzuku, T. Kodama, T. Hirai, *Journal of Power Sources*, 14 (1985) 153-166.
- [25] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Atlung, *Solid State Ionics*, 28–30, Part 2 (1988) 1176-1182.
- [26] M. Marinaro, M. Pfanzelt, P. Kubiak, R. Marassi, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9825-9829.

- [27] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 1431-1435.
- [28] E. Ferg, R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) L147-L150.
- [29] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, *Journal of Power Sources*, 81–82 (1999) 300-305.
- [30] D. Peramunage, K.M. Abraham, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 2609-2615.
- [31] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 165-172.
- [32] L. Cheng, H.-J. Liu, J.-J. Zhang, H.-M. Xiong, Y.-Y. Xia, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A1472-A1477.
- [33] G.G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A930-A939.
- [34] D. Liu, C. Ouyang, J. Shu, J. Jiang, Z. Wang, L. Chen, *physica status solidi (b)*, 243 (2006) 1835-1841.
- [35] C.H. Chen, J.T. Vaughey, A.N. Jansen, D.W. Dees, A.J. Kahaian, T. Goacher, M.M. Thackeray, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A102-A104.
- [36] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, X. Yang, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) A1301-A1305.
- [37] G. Wang, K. Yan, Z. Yu, M. Qu, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 821-831.
- [38] Y. Hongyu Dong and Yanhong Yin and Zhijun Zhang and Shuting, *Physica Scripta*, 86 (2012) 055802.
- [39] M. Inaba, SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Graphite, in: J. Garche (Ed.) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 198-208.
- [40] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 428-436.
- [41] H.P. Boehm, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [42] H. Azuma, H. Imoto, S.i. Yamada, K. Sekai, *Journal of Power Sources*, 81–82 (1999) 1-7.
- [43] R.E. Franklin, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209 (1951) 196-218.
- [44] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, T. Kasuh, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 1041-1046.
- [45] S. Hossain, Y.-K. Kim, Y. Saleh, R. Loutfy, *Journal of Power Sources*, 114 (2003) 264-276.
- [46] T. Ohsaki, M. Kanda, Y. Aoki, H. Shiroki, S. Suzuki, *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 102-105.
- [47] G.T. Wu, C.S. Wang, X.B. Zhang, H.S. Yang, Z.F. Qi, P.M. He, W.Z. Li, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 1696-1701.
- [48] Q. Wang, L. Liu, L. Chen, X. Huang, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A1333-A1337.
- [49] S. Lemont, J. Ghanbaja, D. Billaud, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 244 (1994) 203-208.
- [50] Y. Chabre, D. Djurado, M. Armand, W.R. Romanow, N. Coustel, J.P. McCauley, J.E. Fischer, A.B. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 764-766.

- [51] T. Abe, K. Takeda, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 310-313.
- [52] V. Subramanian, T. Karabacak, C. Masarapu, R. Teki, T.-M. Lu, B. Wei, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2044-2049.
- [53] S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando, T. Kashiwamura, T. Harada, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synthetic Metals*, 62 (1994) 153-158.
- [54] S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synthetic Metals*, 73 (1995) 273-277.
- [55] J.R. Dahn, *Physical Review B*, 44 (1991) 9170-9177.
- [56] T. Tran, K. Kinoshita, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386 (1995) 221-224.
- [57] A. Funabiki, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 2443-2448.
- [58] D. Guerard, A. Herold, *Carbon*, 13 (1975) 337-345.
- [59] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 288-297.
- [60] K. Brandt, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 173-183.
- [61] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 3-4 (1981) 171-174.
- [62] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15 (1980) 783-789.
- [63] S. Yamada, M. Fujiwara, M. Kanda, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 209-213.
- [64] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J.-i. Yamaki, *Solid State Ionics*, 95 (1997) 275-282.
- [65] R. Chen, M.S. Whittingham, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) L64-L67.
- [66] M. Thackeray, *Nat Mater*, 1 (2002) 81-82.
- [67] T. Ohzuku, R.J. Brodd, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 449-456.
- [68] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, *Materials Research Bulletin*, 43 1913-1942.
- [69] F.R. Gamble, J.H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F.J. DiSalvo, T.H. Geballe, *Science*, 174 (1971) 493-497.
- [70] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 257-264.
- [71] M.S. Whittingham, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 4271-4302.
- [72] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 18 (1983) 461-472.
- [73] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 19 (1984) 179-187.
- [74] R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau, M. Molteni, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 389-392.
- [75] J.N. Reimers, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (1992) 2091-2097.
- [76] T. Ohzuku, A. Ueda, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 2972-2977.
- [77] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996) 1114-1123.
- [78] M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, J.P. Pérès, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 109-114.

- [79] H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 80 (1995) 261-269.
- [80] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Journal of Power Sources*, 155 (2006) 401-414.
- [81] I. Nakai, T. Nakagome, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1 (1998) 259-261.
- [82] I. Saadoune, C. Delmas, *Journal of Solid State Chemistry*, 136 (1998) 8-15.
- [83] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grüne, L. Fournès, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 243-253.
- [84] T. Nonaka, C. Okuda, Y. Seno, Y. Kondo, K. Koumoto, Y. Ukyo, *Society*, (2007) 353-358.
- [85] C.W. Lee, Y.-K. Sun, J. Prakash, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4425-4432.
- [86] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 1178-1182.
- [87] R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray, *Materials Research Bulletin*, 28 (1993) 1249-1256.
- [88] I.J. Davidson, R.S. McMillan, J.J. Murray, J.E. Greedan, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 232-235.
- [89] R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 59-67.
- [90] M.M. Thackeray, *Progress in Solid State Chemistry*, 25 (1997) 1-71.
- [91] A. Yamada, M. Tanaka, *Materials Research Bulletin*, 30 (1995) 715-721.
- [92] Y.-K. Sun, Y.-S. Jeon, *Electrochemistry Communications*, 1 (1999) 597-599.
- [93] S.K. Jeong, J.S. Shin, K.S. Nahm, T. Prem Kumar, A.M. Stephan, *Materials Chemistry and Physics*, 111 (2008) 213-217.
- [94] Z. Liu, A. Yu, J.Y. Lee, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 416-419.
- [95] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan, C. Delmas, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A261-A269.
- [96] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Electrochimica Acta*, 48 (2002) 145-151.
- [97] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chemistry Letters*, 30 (2001) 642-643.
- [98] J.-M. Kim, H.-T. Chung, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 937-944.
- [99] S.-h. Kang, D.P. Abraham, W.-s. Yoon, K.-w. Nam, X.-q. Yang, *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 684-689.
- [100] I. Belharouak, Y.K. Sun, J. Liu, K. Amine, *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 247-252.
- [101] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 644-648.
- [102] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A1545-A1551.
- [103] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, (2003) 3676-3682.
- [104] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat Mater*, 1 (2002) 123-128.
- [105] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 1188-1194.
- [106] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, S. Madhavi, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 3518-3539.
- [107] A.S. Andersson, J.O. Thomas, B. Kalska, L. Häggström, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 66-68.
- [108] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A224-A229.
- [109] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001) A170-A172.

- [110] I. Bilecka, A. Hintennach, M.D. Rossell, D. Xie, P. Novak, M. Niederberger, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 5881-5890.
- [111] P. Deniard, A.M. Dulac, X. Rocquefelte, V. Grigorova, O. Lebacqz, A. Pasturel, S. Jobic, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 229-233.
- [112] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto, A.R. West, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 315-327.
- [113] S. Panero, D. Satolli, M. Salomon, B. Scrosati, *Electrochemistry Communications*, 2 (2000) 810-813.
- [114] G.T.-K. Fey, C.-Z. Lu, T.P. Kumar, *Journal of Power Sources*, 115 (2003) 332-345.
- [115] S.-t. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-k. Sun, H. Yashiro, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 288-297.
- [116] E. Krämer, S. Passerini, M. Winter, *ECS Electrochemistry Letters*, 1 (2012) C9-C11.
- [117] A. Jossen, W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1 ed., Reichardt Verlag, 2006.
- [118] S.S. Zhang, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 351-364.
- [119] K. Xu, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 4303-4418.
- [120] M. Wakihara, *Materials Science*, 33 (2001).
- [121] R. Marom, O. Haik, D. Aurbach, I.C. Halalay, J.E. Soc, P. A-a, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010).
- [122] D. Aurbach, Y. Ein-eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, *J.E. Soc, New York*, (1995).
- [123] R. Jasinski, S. Carroll, *J.E. Soc, Journal of the Electrochemical Society*, 117 (1970) 218-219.
- [124] G.H. Newman, R.W. Francis, L.H. Gaines, B.M.L. Rao, *Journal of The Electrochemical Society*, 127 (1980) 2025-2027.
- [125] M. Ue, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 3336-3342.
- [126] L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 320-325.
- [127] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 293-305.
- [128] S.E. Sloop, J.B. Kerr, K. Kinoshita, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 330-337.
- [129] K. Ozawa, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 212-221.
- [130] K. Xu, S. Zhang, T.R. Jow, W. Xu, C.A. Angell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002) A26-A29.
- [131] C. Täubert, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Wietelmann, T. Buhrmester, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) A721-A728.
- [132] Z. Chen, J. Liu, K. Amine, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) A45-A45.
- [133] Z. Chen, Y. Qin, J. Liu, K. Amine, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 (2009) A69-A69.
- [134] M.H. Fu, K.L. Huang, S.Q. Liu, J.S. Liu, Y.K. Li, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 862-866.
- [135] M. Xu, L. Zhou, L. Hao, L. Xing, W. Li, B.L. Lucht, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 6794-6801.
- [136] J.-C. Panitz, U. Wietelmann, M. Wachtler, S. Ströbele, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 396-401.
- [137] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 629-633.
- [138] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 557-560.

- [139] J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, M. Sprecher, H.E. Gottlieb, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 946-951.
- [140] J. Arai, A. Matsuo, T. Fujisaki, K. Ozawa, *Journal of Power Sources*, 193 (2009) 851-854.
- [141] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1423-1439.
- [142] D. Aurbach, J.S. Gnanaraj, W. Geissler, M. Schmidt, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A23-A23.
- [143] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A1659-A1659.
- [144] H. Ota, Y. Sakata, Y. Otake, K. Shima, M. Ue, J.-i. Yamaki, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A1778-A1778.
- [145] Y. Hu, W. Kong, H. Li, X. Huang, L. Chen, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 126-131.
- [146] Z. Wang, Y. Hu, L. Chen, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 51-57.
- [147] R. McMillan, H. Slegel, Z.X. Shu, W. Wang, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 20-26.
- [148] L. Liao, P. Zuo, Y. Ma, Y. An, G. Yin, Y. Gao, *Electrochimica Acta*, 74 (2012) 260-266.
- [149] G. Park, H. Nakamura, Y. Lee, M. Yoshio, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 602-606.
- [150] H. Lee, S. Choi, S. Choi, H.-J. Kim, Y. Choi, S. Yoon, J.-J. Cho, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 801-806.
- [151] G.H. Wrodnigg, J.O. Besenhard, M. Winter, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 470-472.
- [152] B.T. Yu, W.H. Qiu, F.S. Li, L. Cheng, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 1373-1378.
- [153] G.H. Wrodnigg, T.M. Wrodnigg, J.O. Besenhard, M. Winter, *Electrochemistry Communications*, 1 (1999) 148-150.
- [154] E. Peled, *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (1979) 2047-2051.
- [155] D.E. Arreaga-Salas, A.K. Sra, K. Roodenko, Y.J. Chabal, C.L. Hinkle, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 9072-9077.
- [156] C.C. Nguyen, S.-W. Song, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1593-1595.
- [157] I.T. Lucas, E. Pollak, R. Kosteci, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 2157-2160.
- [158] E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, D. Bar-Tow, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 3482-3486.
- [159] Y. Ein-Eli, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 212-214.
- [160] S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A989-A989.
- [161] F. Joho, B. Rykart, A. Blome, P. Nova, H. Wilhelm, M.E. Spahr, *Journal of Power Sources*, 98 (2001) 78-82.
- [162] E. Peled, D. Golodnitsky, SEI on lithium, graphite, disordered carbons and tin-based alloys, in: *Lithium-Ion Batteries - Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, 2004, pp. 1-69.
- [163] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (1990) 2009-2013.
- [164] O. Chusid, E. Ein Ely, D. Aurbach, M. Babai, Y. Carmeli, *Journal of Power Sources*, 43 (1993) 47-64.

- [165] J.S. Gnanaraj, M.D. Levi, E. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, J.E. Fischer, A. Claye, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A525-A536.
- [166] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, A. Zaban, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) L1-L3.
- [167] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 311-315.
- [168] A.M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, *Journal of Power Sources*, 121 (2003) 522-527.
- [169] S.H. Kang, D.P. Abraham, a. Xiao, B.L. Lucht, *Journal of Power Sources*, 175 (2008) 526-532.
- [170] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996) 3809-3820.
- [171] D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, B. Markovsky, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 2873-2882.
- [172] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 380-384.
- [173] D. Aurbach, A. Zaban, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 348 (1993) 155-179.
- [174] A. Zaban, D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 289-295.
- [175] E. Peled, G. Ardel, *New York*, 144 (1997) 208-210.
- [176] H. Bryngelsson, M. Stjernerahl, T. Gustafsson, K. Edström, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 970-975.
- [177] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 228-231.
- [178] M. Arakawa, J.-I. Yamaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 219 (1987) 273-280.
- [179] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 22 (1983) 950-975.
- [180] J.O. Besenhard, H. Möhwald, J.J. Nickl, *Carbon*, 18 (1980) 399-405.
- [181] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 1746-1752.
- [182] G.C. Chung, H.J. Kim, S.I. Yu, S.H. Jun, J.w. Choi, M.H. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 4391-4398.
- [183] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *Journal of The Electrochemical Society*, 140 (1993) 2490-2498.
- [184] D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 824-832.
- [185] E. Peled, D.B. Tow, A. Merson, A. Gladkich, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Journal of Power Sources*, 98 (2001) 52-57.
- [186] Y. Ein-Eli, V.R. Koch, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 2968-2973.
- [187] Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, R. Holze, *Journal of Power Sources*, 111 (2002) 329-334.
- [188] E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, A. Melman, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996) L4-L7.
- [189] T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, S.F. Lux, P. Bieker, C. Colle, H. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *Journal of Power Sources*, 200 (2012) 83-91.
- [190] Y. Cao, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003) A30-A33.
- [191] Q. Pan, K. Guo, L. Wang, S. Fang, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1218-A1223.

- [192] M.R. Wagner, J.H. Albering, K.C. Moeller, J.O. Besenhard, M. Winter, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 947-952.
- [193] H. Buqa, A. Würsig, D. Goers, L.J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novák, F. Krumeich, M.E. Spahr, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 134-141.
- [194] W.-S. Kim, D.-W. Park, H.-J. Jun, Y.-K. Choi, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27 (2006) 82-86.
- [195] A.N. Dey, B.P. Sullivan, J.E. Soc, *Journal of the Electrochemical Society*, 117 (1970) 222-224.
- [196] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 2195-2206.
- [197] D. Goers, M.E. Spahr, A. Leone, W. Märkle, P. Novák, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 3799-3808.
- [198] W. Märkle, C.-Y. Lu, P. Novák, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) A1478-A1482.
- [199] K. Kim, D. Kam, C.C. Nguyen, S.W. Song, R. Kostecki, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32 (2011) 2571-2576.
- [200] J. Lei, L. Li, R. Kostecki, R. Muller, F. McLarnon, in, 2004.
- [201] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 1322-1331.
- [202] K. Edstrom, T. Gustafsson, J. Thomas, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 397-403.
- [203] B.M. Meyer, N. Leifer, S. Sakamoto, S.G. Greenbaum, C.P. Grey, E.S.-s. Lett, P. A-a, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) 1-5.
- [204] M. Matsui, K. Dokko, K. Kanamura, *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 184-193.
- [205] S.-h. Kang, W.-s. Yoon, K.-w. Nam, X.-Q. Yang, D.P. Abraham, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 4701-4706.
- [206] J.R. Mueller-Neuhaus, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 3598-3605.
- [207] A. Van der Ven, G. Ceder, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 529-531.
- [208] C.S. Johnson, J.-S. Kim, A.J. Kropf, A.J. Kahaian, J.T. Vaughey, L.M.L. Fransson, K. Edström, M.M. Thackeray, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 2313-2322.
- [209] S.-H. Kang, S.-H. Park, C.S. Johnson, K. Amine, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) A268-A274.
- [210] N. Yabuuchi, K. Yamamoto, K. Yoshii, I. Nakai, T. Nishizawa, A. Omaru, T. Toyooka, S. Komaba, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A39-A45.
- [211] J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics*, 44 (1990) 87-97.
- [212] N.K. Karan, D.P. Abraham, M. Balasubramanian, M.M. Furczon, R. Thomas, R.S. Katiyar, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) A553-A562.
- [213] N. Liu, H. Li, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) A328-A331.
- [214] B. Blizanac, S. Mentus, N. Cvijeticanin, N. Pavlovic, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 68 (2003) 119-130.
- [215] Y.-B. He, Z.-Y. Tang, Q.-S. Song, H. Xie, Y.-G. Liu, Q. Xu, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) A481-A481.
- [216] M. Inaba, H. Tomiyasu, A. Tasaka, S.-K. Jeong, Z. Ogumi, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 20 (2004) 1348-1355.
- [217] T.L. Kulova, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 (2004) 1052-1059.
- [218] S.-b. Lee, S.-i. Pyun, *Carbon*, 40 (2002) 2333-2339.

- [219] B. Markovsky, a. Rodkin, Y.S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H.J. Kim, M. Schmidt, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 504-510.
- [220] M. Dollé, S. Grugeon, B. Beaudoin, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Journal of Power Sources*, 97–98 (2001) 104-106.
- [221] P.-C.J. Chiang, M.-S. Wu, J.-C. Lin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A423-A423.
- [222] H. Ota, T. Sato, H. Suzuki, T. Usami, *Journal of Power Sources*, 98 (2001) 107-113.
- [223] H.-H. Lee, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, M.-H. Yang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, *Journal of Power Sources*, 134 (2004) 118-123.
- [224] F.-M. Wang, H.-Y. Wang, M.-H. Yu, Y.-J. Hsiao, Y. Tsai, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 10395-10400.
- [225] J. Li, E. Murphy, J. Winnick, P.A. Kohl, *Journal of Power Sources*, 102 (2001) 302-309.
- [226] G.V. Zhuang, H. Yang, B. Blizanac, P.N. Ross, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A441-A445.
- [227] E. Peled, D. Golodnitsky, a. Ulus, V. Yufit, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 391-395.
- [228] G. Nazri, R.H. Muller, J.E. Soc, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 2050-2054.
- [229] R.P. Ramasamy, R.E. White, B.N. Popov, *Journal of Power Sources*, 141 (2005) 298-306.
- [230] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 606-613.
- [231] Y. Kida, A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4157-4162.
- [232] C. Wang, X.-w. Zhang, A.J. Appleby, X. Chen, F.E. Little, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 98-104.
- [233] Y. Zhang, C.-Y. Wang, X. Tang, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1513-1520.
- [234] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Science*, 148 (2002) 405-416.
- [235] J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Moller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 269-281.
- [236] A.M. Andersson, M. Herstedt, A.G. Bishop, K. Edstro, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1885-1898.
- [237] M.N. Richard, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 2068-2077.
- [238] D.D. MacNeil, D. Larcher, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 3596-3602.
- [239] K. Kanamura, H. Tamura, Z.-i. Takehara, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 333 (1992) 127-142.
- [240] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, 158 (2011) 379-389.
- [241] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 90-96.
- [242] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, *Journal of Power Sources*, 104 (2002) 260-264.
- [243] G. Li, R. Xue, L. Chen, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 221-225.
- [244] S. Komaba, N. Kumagai, Y. Kataoka, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1229-1239.

- [245] N. Kumagai, S. Komaba, Y. Kataoka, M. Koyanagi, *Chemistry Letters*, 29 (2000) 1154-1155.
- [246] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J.M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 194-209.
- [247] P. Arora, R.E. White, M. Doyle, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 3647-3667.
- [248] J. Choi, A. Manthiram, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) A1714-A1718.
- [249] J. Dahn, "Why do Li-ion batteries die and can they be immortal?", WIN Seminar, July 30 (2013) Waterloo Institute for Nanotechnology.
- [250] E. Hatzikraniotis, D. Terzidis, C.L. Mitsas, D.I. Siapakas, S. State, P. Section, *Analysis*, 5 (1999).
- [251] S.-B. Lee, S.-I. Pyun, *Carbon*, 40 (2002) 2333-2339.
- [252] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6332-6341.
- [253] S.S. Zhang, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1379-1394.
- [254] S.-H. Kang, W.-S. Yoon, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, D.P. Abraham, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 4701-4706.
- [255] L. Zhao, I. Watanabe, T. Doi, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 1275-1280.
- [256] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Solid State Ionics*, 170 (2004) 83-91.
- [257] D. Aurbach, Y. Gofer, J. Langzam, *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1989) 3198-3205.
- [258] P. Nallasamy, S. Mohan, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 43 (2005) 821-827.
- [259] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Physical Review B*, 20 (1979) 392-401.
- [260] R. Kostić, M. Mirić, T. Radić, M. Radović, R. Gajić, Z.V. Popović, *Acta Physica Polonica Series A*, 116 (2009) 718-721.
- [261] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1276-1290.
- [262] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230, Part 2 (1998) 1083-1086.
- [263] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- [264] E. Markervich, G. Salitra, M.D. Levi, D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 146-150.
- [265] S. Migge, G. Sandmann, D. Rahner, H. Dietz, W. Plieth, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9 (2005) 132-137.
- [266] M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, M. Asano, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 20-26.
- [267] R. Kosteki, F. McLarnon, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 550-554.
- [268] Z. Luo, C. Cong, J. Zhang, Q. Xiong, T. Yu, *Carbon*, 50 (2012) 4252-4258.
- [269] Y.A. Kim, M. Kojima, H. Muramatsu, S. Umemoto, T. Watanabe, K. Yoshida, K. Sato, T. Ikeda, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Small*, 2 (2006) 667-676.
- [270] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports*, 409 (2005) 47-99.
- [271] S.Y. Leung, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physica B+C*, 105 (1981) 375-380.

-
- [272] R. Schmitz, R. Ansgar Müller, R. Wilhelm Schmitz, C. Schreiner, M. Kunze, A. Lex-Balducci, S. Passerini, M. Winter, *Journal of Power Sources*, 233 (2013) 110-114.
- [273] D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *Journal of Power Sources*, 81–82 (1999) 95-111.
- [274] M. Herstedt, D.P. Abraham, J.B. Kerr, K. Edström, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 5097-5110.
- [275] D. Aurbach, Y.S. Cohen, Identification of surface films on electrodes in non-aqueous electrolyte solutions: spectroscopic, electronic and morphological studies, in: *Lithium-Ion Batteries - Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, 2004, pp. 70-139.
- [276] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) A1019-A1019.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit bei der Daimler AG und Li-Tec Battery GmbH in Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden, Instituts für Komplexe Materialien, sowie dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien.

Prof. Dr. Michael J. Hoffmann (KIT) danke ich für die Bereitschaft der wissenschaftlichen Betreuung meiner Arbeit.

Prof. Dr. Helmut Ehrenberg (KIT) danke ich für die Bereitschaft der Übernahme des Korreferats sowie der hilfreichen fachlichen Diskussionen.

Dr. Frieder Scheiba (KIT) danke ich für die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen sowie der aktiven Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit.

Dr. Annette LaCroix (Daimler AG) danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen und steten Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Prof. Dr. Dr. Andreas Hintennach (Daimler AG) danke ich für die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen sowie der Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Dem gesamten Team der Forschung und Entwicklung der Li-Tec Battery GmbH danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung von Zellversuchen sowie den vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen. Insbesondere gilt mein Dank Dr. Denny Thiemig, Dr. Dietrich Goers, Dr. Jörg Kaiser und Dr. Michael Kayser.

Ebenso möchte ich mich beim Institut für Komplexe Materialien des IFW für die Unterstützung bei der Durchführung von Materialanalysen bedanken. Speziell danke ich Dr. Steffen Oswald für die Durchführung der XPS-Messungen und den damit verbundenen hilfreichen Diskussionen.

Weiter danke ich Dr. Reiner Mönig (KIT) für die Durchführung der Raman-Spektroskopie und Dr. Markus Herklotz (IFW) für die Hilfe bei den REM-Aufnahmen.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

F. German, A. Hintennach, A. LaCroix, D. Thiemig, S. Oswald, F. Scheiba, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg, *Journal of Power Sources*, 264 (2014) 100-107.