

**Untersuchung der Hochvoltstabilität und
Tiefentladung von dotierten
LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ - Hochvoltspinellen**

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

genehmigte
Dissertation

von

M.Sc. Andres Höweling

Tag der mündlichen Prüfung: 17. August 2017

Referent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch den Einsatz des LNMO-Hochvoltspinells ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) die nutzbare Energie von Lithiumionenbatterien zu erhöhen. Das Material eignet sich sehr gut, um dieses Ziel zu erreichen, da es sowohl durch eine hohe Arbeitsspannung, als auch durch die Möglichkeit der Insertion von zusätzlichem Lithium eine hohe spezifische Kapazität ermöglicht. Das Material kann jedoch bisher nicht kommerziell genutzt werden, da die Kapazität in einer gängigen Zellkonfiguration mit Graphitanode und einem Elektrolyt, bestehend aus 1M LiPF_6 in EC:DMC 1:1, einer deutlichen Degradation unterliegt. Ebenso kommt es bei der Insertion von zusätzlichem Lithium bei Einsatz einer Lithiummetallanode zu einem starken Kapazitätsverlust innerhalb kurzer Zeit. In dieser Arbeit werden mögliche Lösungsstrategien untersucht und die Degradation genauer analysiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Betrieb des LNMO in einer Zelle mit Graphitanode untersucht. Die hohe Arbeitsspannung führt zu Reaktionen mit dem Elektrolyt und in der Folge zu einem Kapazitätsverlust. Die Untersuchungen zeigen, dass dieser hauptsächlich aus dem Verbrauch von aktivem Lithium resultiert. Ein Modell der Reaktionskinetik ermöglicht es, aus den Daten die Reaktionsraten des Lithiumverlustes zu berechnen. Die Untersuchung zeigt, dass der Aufbau der SEI der vorherrschende Degradationsmechanismus ist. Dieser führt zu einem kontinuierlichen Verbrauch von Lithium. Eine Beschichtung des Aktivmaterials mit inaktiven Materialien zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Zyklenstabilität. Eine Änderung des Elektrolytsystems sowie die gezielte Anpassung der Partikelmorphologie wurden als vielversprechende Maßnahmen zur Erhöhung der Zyklenstabilität identifiziert.

Die Interkalation von mehr als einem Li $\ddot{\text{A}}\text{q}$. wurde im zweiten Teil der Arbeit untersucht. Der Einfluss verschiedener Dotierungen auf die Stabilität wurde untersucht. Durch eine Anionendotierung mit Fluor konnte die Stabilität auf Kosten der initialen Kapazität signifikant erhöht werden. Es wurden Kapazitäten von ca. 160 mAh g^{-1} mit einem Kapazitätserhalt von 91 % nach 100 Zyklen erreicht. Als effizienter stellt sich eine Dotierung des Spinells mit Ruthenium heraus. Das Material erreicht Kapazitäten von 265 mAh g^{-1} und damit 94 % der theoretischen Kapazität. Eine stabile Zyklisierung von

190 mAh g⁻¹ bei einem 90 % Kapazitätserhalt konnte durch eine geeignete Behandlung des Materials erreicht werden. Anhand von strukturellen Untersuchungen wurde ein Modell aufgestellt, welches das unterschiedliche Verhalten der Materialien während des Einbaus von zusätzlichem Lithium erklären kann.

Abstract

The aim of this work was to increase the usable energy of lithium-ion batteries by using the LNMO high voltage spinel ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). The material is quite suitable to achieve this goal since it not only offers a high operating voltage but also the ability of the spinel structure to host more than 1 Li eq. leading to a high theoretical specific capacity of ca. 282 mAh g^{-1} . Until today the material can not be used commercially. This is because the cells capacity is subject to a severe capacity fade in a common cell configuration of LNMO vs. graphite with an electrolyte of 1 M LiPF_6 in EC:DMC 1:1. Furthermore, the insertion of additional lithium leads to a fast decrease in capacity. In this work possible solutions are evaluated and the degradation processes are analyzed.

In the first part of the work the application of the LNMO in cells with graphite anodes is analyzed. The high operating voltage leads to unwanted side reactions with the electrolyte and thus the capacity is decreased. Results show, that the capacity loss is due to consumption of active lithium in the side reactions. A model of the reaction kinetics, which enables the calculation of reaction rates, was established. It is found that the ongoing formation of the SEI is the primary degradation mechanism leading to the capacity loss. A coating of the active material does not lead to a significant increase of the cycling stability. It is assumed that a change of the electrolyte system and/or tailoring of the particle morphology are more promising steps in order to increase the stability.

The second part of the work was to analyze the ability of the spinel to host more than one Lithium and to increase the stability. It is known that a phase transition is leading to a severe capacity loss. Doping is used as a tool to increase the stability. It is found that doping with fluorine leads to increased stabilities at the expense of initial capacities. Capacities of 160 mAh g^{-1} with a capacity retention of 91 % in 100 cycles were achieved. With ruthenium a more promising doping element was found. The material reached capacities of 265 mAh g^{-1} and thus 94 % of the theoretical capacity. Stable cycling of about 190 mAh g^{-1} at a capacity retention of 90 % could be achieved due to appropriate treatment of the material. Furthermore, a model was established, which can explain the different electrochemical behavior of the various doped materials during intercalation of additional lithium in the spinel structure.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen Elektrochemie	5
2.1 Elektrochemische Zellen	5
2.2 Elektrochemische Methoden	6
3 Sekundäre Lithiumionenbatterien	11
3.1 Degradationsmechanismen	11
3.2 Kommerzielle und weitere Elektrodenmaterialien	15
3.2.1 Kathodenmaterial	15
3.2.2 Anodenmaterial	16
4 LNMO als Kathodenmaterial	19
4.1 Kristallografie	19
4.2 Erhöhung der Zellenergie mithilfe des $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO)-Spinells	21
4.2.1 Hochvoltinsertion und -stabilität	21
4.2.2 Tiefentladung	24
4.3 Einfluss von Partikelgröße und Morphologie	27
4.4 Bisherige Entwicklungen	30
4.4.1 Coating – Überblick über bekannte Beschichtungen	30
4.4.2 Dotierungen – Überblick über bekannte Dotierungen	32
5 Experimenteller Teil	35
5.1 Synthese	35
5.2 Materialien - Nomenklatur und Synthesebesonderheiten	36
5.2.1 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,47}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_4$ (LNMTO)	37
5.2.2 LNMO-ZF	37

5.2.3	LiNi _{0,5} Mn _{1,37} Fe _{0,1} Ti _{0,03} O ₄ (LNMF _e TO)	38
5.2.4	LiNi _{0,5} Mn _{1,37} Ru _{0,1} Ti _{0,03} O ₄ (LNMRuTO)	39
5.3	Elektrochemische Charakterisierung	40
5.3.1	Kathodenherstellung	40
5.3.2	Zellbau	41
5.3.3	Batterietests	42
5.4	Analytik	44
6	Hochvoltstabilität	47
6.1	Kinetik	47
6.1.1	Lithiummetall- vs. Graphitanode	48
6.1.2	Kapazitätsverlust	49
6.1.3	Modell für den Lithiumverlust	52
6.1.4	Berechnung: Einfacher Ansatz	54
6.1.5	Berechnung: Erweiterter Ansatz	56
6.1.6	Anwendbarkeit der Berechnung auf Reaktionsphasen	67
6.1.7	Aktivierungsenergie	70
6.2	Einfluss einer Beschichtung auf den Kapazitätsverlust	73
6.2.1	Beispiel Zirkoniumfluorid	73
6.2.2	Literaturvergleich	82
6.2.3	Alternative Lösungsansätze	85
6.3	Fazit: Kinetik und Beschichtung	87
7	Dotierte Lithium Nickel Mangan Oxy(fluori)de	89
7.1	Dotierung mit Titan, Eisen und Fluor	89
7.1.1	Morphologie, Zusammensetzung und Struktur	90
7.1.2	Elektrochemie	96
7.1.3	Zwischenfazit: Fluorierungsreihe	105
7.2	Ruthenium	107
7.2.1	Morphologie und Zusammensetzung	107
7.2.2	Elektrochemie: Vergleich LNMRuTO-mod und HT	110
7.2.3	Degradationsprozesse	122
7.2.4	Stabiles Zyklieren durch Anpassen des Spannungsfensters	125
7.2.5	Strukturelle Änderungen während der Zyklierung	128
7.2.6	Fazit: Ruthenium-Dotierung	133
7.3	Vergleich zwischen Fe,Ti- und Ru,Ti-Dotierung	134

7.3.1	Morphologie und Struktur	134
7.3.2	Elektrochemie	137
8	Schlussbemerkung und Ausblick	141
A	Definitionen und Formeln	173
A.1	Elektrochemische Größen	173
A.2	Modell: Kapazitätsverlust	178
A.2.1	Berechnung der Reaktionsrate k	178
A.2.2	Exponentieller Verlust	179
B	Symbole und Abkürzungen	181
C	Tabellen	185
C.1	Herkunft der Chemikalien	185
C.2	Literaturdaten	186
C.3	Analyseergebnisse und Experimentelle Daten	187
D	Abbildungen	191
E	Eigene Veröffentlichungen	207
F	Danksagung	209

1 Einleitung

In der heutigen Zeit sind Lithiumionenbatterien (LIB) als Energiespeicher im Bereich der mobilen Elektronik aus dem Alltagsleben vieler Menschen nicht mehr wegzudenken. In vielen Fällen überdauert die Lebensdauer der Batterie die Lebenszeit von mobilen Geräten wie beispielsweise Smartphones. Diese werden häufig bereits nach zwei Jahren aufgrund eines auslaufenden Vertrages oder wegen neuen, leistungsfähigeren Produkten ausgewechselt [1].

In anderen Bereichen stellen jedoch LIB einen limitierenden Faktor dar. Im Zuge der Forderung der Bundesregierung die Elektromobilität auszubauen [2] werden zunehmend Lithiumionenbatterien für Elektroautos benötigt. In Abbildung 1.1 sind die Energie und Leistung verschiedener Energiespeichersysteme sowie die Ziele für Elektroautos [engl. electric vehicles] (EV) und Plug-in-Hybrid Autos [engl. plug-in hybrid electric vehicles] (PHEV), die das U.S. Advanced Battery Consortium (USABC) [3, 4] ausgegeben hat, angegeben. Es zeigt sich, dass LIB die Anforderungen im Bereich von Hybridfahrzeugen bereits erreichen. Für reine EV reicht jedoch die Energie bzw. die Reichweite bisheriger Systeme nicht aus. Die Bundesregierung hat sich das ambitionierte Ziel gesetzt, bis 2020 eine Million Elektroautos auf die deutschen Straßen zu bringen. Dieses Vorhaben wird maßgeblich durch eine Kaufprämie für Elektroautos gefördert [5]. Es ist aber unwahrscheinlich, dass eine Prämie alleine zu einem nachhaltig höheren Absatz führen wird. Es ist dagegen wahrscheinlicher, dass niedrigere Batteriekosten und höhere Reichweiten zu der erwünschten Nachfrage führen. Experten gehen davon aus, dass diese Ziele durch Investitionen in Forschung und Entwicklung eher erreicht werden können, als durch eine Kaufprämie [6].

Neben den Anwendungen im Bereich der Elektromobilität werden LIB auch als Speichermedium für stationäre Energiespeicher diskutiert [7] und bereits in diversen Systemen eingesetzt. So wurde beispielsweise bereits 2012 in Nordchile ein System mit 20 MW in Betrieb genommen [8].

Die unterschiedlichen genannten Anwendungsmöglichkeiten zeigen, wie groß der Bedarf an LIB mit höheren Kapazitäten, Energiedichten und längeren Lebenszeiten ist. Speziell im Bereich der Elektromobilität spielen die Energiedichte und die Leistungs-

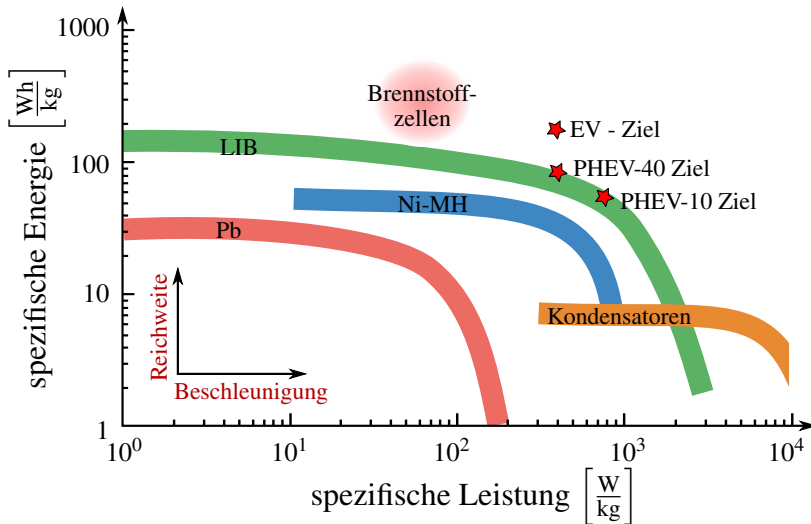


Abbildung 1.1: Vergleich verschiedener Energiespeichersysteme in einem Ragone-Diagramm (LIB: Lithiumionenbatterien, Ni-MH: Nickel-Metallhydrid-Akkumulator, Pb: Bleiakкумуляtor). Eingezeichnet sind die Ziele für EV und PHEV mit 10 Meilen rein elektrischer Reichweite (PHEV-10) und 40 Meilen elektrischer Reichweite (PHEV-40) des USABC [3, 4]. Abbildung bearbeitet nach [9].

fähigkeit eine entscheidende Rolle, um hohe Reichweiten sowie schnelle Ladezeiten zu ermöglichen und so die Anforderungen der Verbraucher zu erreichen. Die Energiedichte der Batterie wird maßgeblich durch die Kapazität und die Arbeitsspannung der Zelle bestimmt. In bestehenden kommerziellen Batterien stellt die Kathode im Allgemeinen den limitierenden Faktor dar. Kommerzielle Anodenmaterialien wie beispielsweise Graphit weisen eine höhere Kapazität auf als kommerzielle Kathodenmaterialien. Graphit weist des Weiteren ein geringes Potenzial von im Durchschnitt etwa 0,2 V vs. Li/Li^+ auf, wodurch bei der Verwendung einer entsprechenden Kathode hohe Arbeitsspannungen erreicht werden können.

Aufgrund der limitierenden Eigenschaften des Kathodenmaterials werden im Allgemeinen zwei Ansätze verfolgt, um die Energiedichte zu erhöhen. Eine Möglichkeit besteht in der Erhöhung der Kapazität und ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von Kathodenmaterialien mit höheren Arbeitsspannungen. Eine Erhöhung der Kapazität erfolgt zum Beispiel an Schichtoxiden der nominellen Zusammensetzung $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC). Hier werden höhere Kapazitäten von 220 - 250 mAh g^{-1} [10–12] durch ein lithiumreiches Kathodenmaterial erreicht. Eine Erhöhung der Kathodenkapazität hat jedoch einen zunehmend geringeren Einfluss auf die Energie der Zelle, da die Kapazi-

tät der Anode und Kathode ausgeglichen werden müssen. Im Gegensatz dazu geht eine höhere Arbeitsspannung direkt in die Energie der Zelle ein.

In dieser Arbeit wurde daher der Ansatz der Erhöhung der Arbeitsspannung verfolgt. Als Material wird eine bekannte Variante des bereits kommerziell genutzten LiMn_2O_4 -Spinells, der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinell (LNMO) eingesetzt. Der Spinell weist im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien eine geringere theoretische Kapazität auf, ermöglicht aber durch eine Arbeitsspannung von ca. 4,7 V eine hohe spezifische Energie. Höhere Arbeitsspannungen haben Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt zur Folge, da diese außerhalb des Stabilitätsfensters bekannter Elektrolyte liegen.

Ziel der Arbeit ist es, die nutzbare Energie von Lithiumionenbatterien, durch den Einsatz des LNMO-Spinells als Kathodenmaterial, zu erhöhen. Da es für die Erhöhung der Energie zwei Möglichkeiten gibt, ist die Arbeit in zwei Teile geteilt. Im ersten Teil der Arbeit wird speziell auf die Problematik eines Kapazitätsverlustes während einer Zyklierung gegen eine Graphitanode eingegangen (s. Abb. 1.2, Hochvoltbereich und Elektrolytzersetzung). Es wird untersucht, mit welchen Raten der Kapazitätsverlust erfolgt

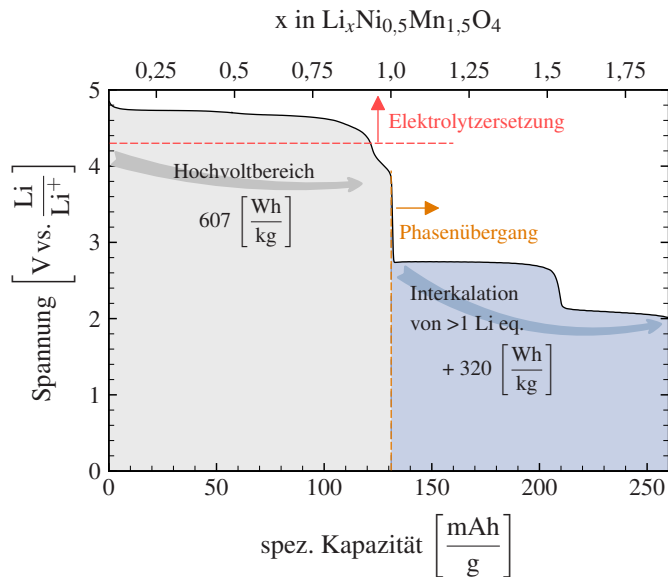


Abbildung 1.2: Typische Entladekurve des LNMO-Spinells bei einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs Li/Li^+ . Markiert sind die beiden Eigenschaften des LNMO-Spinells, welche ihn zu einem sehr interessanten Material machen (Hochvoltplateau und der Einbau von mehr als einem Lithium). Neben diesen positiven Eigenschaften sind die jeweiligen Probleme, welche in den Bereichen auftreten, eingezeichnet.

und welche Degradationsstadien während eines Batterietests auftreten. Der Einfluss einer Beschichtung des Aktivmaterials auf den Kapazitätsverlust wird charakterisiert. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine andere Eigenschaft des Spinells untersucht. Es ist möglich, in die Spinellstruktur ein zusätzliches Lithium einzubauen und auf diese Weise die theoretische Kapazität annähernd zu verdoppeln (s. Abb. 1.2). Der Einbau des zusätzlichen Lithiums hat jedoch eine Phasenumwandlung zur Folge, welche zu einem Verlust der Kapazität führt. Dotierungen werden häufig als Mittel eingesetzt, um die elektrochemische Stabilität zu erhöhen (z.B. Cr, Fe, Ga [13], Fe, Cu, Al, Mg [14], Ti [15]). Vorherige Arbeiten konnten beispielsweise zeigen, dass Eisen- und Titan-dotierte Spinelle durch eine zusätzliche Anionendotierung mit Fluor eine erhöhte Stabilität während des Einbaus eines zusätzlichen Lithiums aufweisen [16]. Neben verschiedenen Dotierungen werden auch der Einfluss unterschiedlicher Synthesebedingungen und Testparameter auf die Zyklenstabilität untersucht.

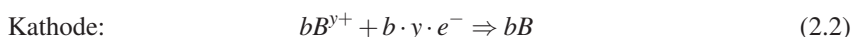
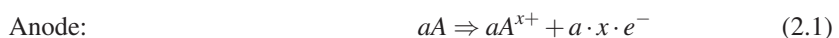
2 Grundlagen Elektrochemie

Elektrochemie bezeichnet alle Vorgänge, in denen elektrische Energie in chemische Energie bzw. chemische in elektrische Energie umgewandelt wird [17]. In diesem Kapitel wird auf grundlegende Begriffe und analytische Methoden aus der Elektrochemie und auf den Aufbau elektrochemischer Zellen eingegangen. Batterien im Allgemeinen und somit auch Lithiumionenbatterien stellen eine spezielle Form einer elektrochemischen Zelle dar. Grundlegende Definitionen elektrochemischer Größen sind in Anhang A.1 aufgelistet. Eine Erläuterung der verwendeten Symbole ist in Anhang B zu finden.

2.1 Elektrochemische Zellen

Einfache elektrochemische Zellen bestehen aus zwei Elektronen- und einem Ionenleiter. Die Elektronenleiter werden als Elektroden und der Ionenleiter als Elektrolyt bezeichnet. Dient die Zelle als Stromquelle, wird sie als Galvanische Zelle bezeichnet. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau einer galvanischen Zelle schematisch dargestellt.

In einer galvanischen Zelle werden zwei unterschiedliche Elektronenleiter als Elektroden (Kathode und Anode) eingesetzt. Werden diese über einen elektrischen Leiter miteinander verbunden, kommt es zu einem Transport von Elektronen von der Anode zu der Kathode. Die Elektronen werden dabei durch eine Oxidation auf der Anodenseite freigesetzt (Gl. 2.1). Auf der Kathodenseite kommt es dabei zu einer Reduktion der durch den Elektrolyt transportierten Kationen (Gl. 2.2). Die ablaufenden Reaktionen werden als Redoxreaktionen bezeichnet. Zellen, die lediglich entladen werden können, werden als Primärzellen bezeichnet. Ist es möglich die Zelle wieder aufzuladen, laufen die Reaktionen in umgekehrter Richtung ab und die Zelle wird als Sekundärzelle bzw. Akkumulator bezeichnet.



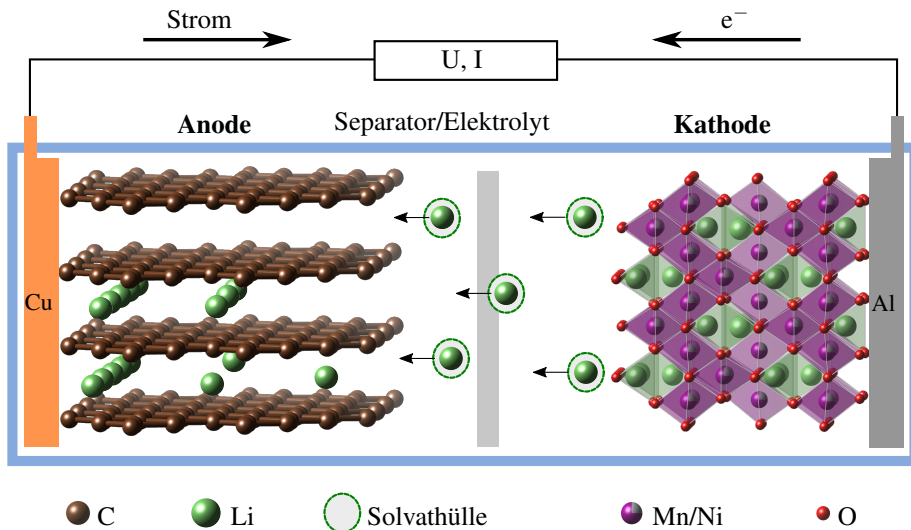


Abbildung 2.1: Grundlegender Aufbau einer elektrochemischen Zelle (Beispiel einer Lithiumionenbatterie während des Ladevorgangs, nach Xu et al. [18]).

Aufbau einer Elektrode

Bei den in Lithiumionenbatterien verwendeten Elektroden handelt es sich im Normalfall um Kompositelektroden. Auf der Kathodenseite werden diese aus drei Komponenten aufgebaut. Die wichtigste Komponente ist das Aktivmaterial (AM). Dieses nimmt an der eigentlichen elektrochemischen Reaktion teil, in dem es Lithiumionen aufnimmt bzw. abgibt und dadurch Teile des Materials reduziert bzw. oxidiert werden. Die anderen beiden gewöhnlich verwendeten Komponenten, werden als Inaktivmaterialien bezeichnet. Dabei handelt es sich um Ruß und Binder. Der Ruß soll die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode gewährleisten. Binder wird verwendet, um die Kompositelektrode zu stabilisieren und eine Haftung an dem metallischen Ableiter sowie innerhalb des Komposits herzustellen.

2.2 Elektrochemische Methoden

Batterietests

Als Batterietests werden in dieser Arbeit galvanostatische Messungen verstanden. Der angelegte Strom ist während der Testdauer konstant und es wird zwischen einem positiven (Lade-)Strom und einem negativen (Entlade-)Strom gewechselt. Die Stromstärke wird über die C-Rate bestimmt. Generell wird zwischen Zyklentests und Leistungstests

unterschieden. Bei einem Zyklentest ist die C-Rate über die gesamte Testdauer konstant und bei einem Leistungstest wird die C-Rate in einem bestimmten Intervall geändert.

Differentielle Kapazität (dQ/dU)

Die differentielle Kapazität stellt ein wichtiges Mittel der Auswertung elektrochemischer Analysen dar. Dabei wird ein galvanostatischer Batterietest als Grundlage verwendet. Die Kapazität wird über der gemessenen Spannung abgeleitet. Da es sich bei den aufgezeichneten Werten um diskrete Messpunkte handelt, wird die Differentialgleichung vereinfacht (s. Gl. 2.3).

$$\frac{dQ}{dU} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_x - Q_{x-1}}{U_x - U_{x-1}} \quad x \text{ Datenpunkt} \quad (2.3)$$

Diese Art der Berechnung erfordert allerdings mehrere Schritte, bevor die Daten dargestellt werden können. In einigen Fällen können aufeinanderfolgende Spannungswerte gleich sein und es müsste durch Null geteilt werden. Diese Datenpunkte werden über ein geeignetes Verfahren entfernt und der resultierende Datensatz wird in mehreren Schritten geglättet, um eine gute Darstellbarkeit zu erreichen. Ein Vergleich zwischen den Datenpunkten der absoluten Differenz und der geglätteten Darstellung ist beispielhaft in Abbildung D.1 gezeigt.

Cyclische Voltammetrie (CV)

Die CV ist eine Methode der elektrochemischen Analytik. Da hier die Zellspannung die unabhängige Größe ist, unterscheidet sich die CV prinzipiell von einem Batterietest. Die Zellspannung wird über eine Spannungsvorschubgeschwindigkeit v variiert. Der fließende Strom wird als abhängige Größe aufgezeichnet. Beim Erreichen der Redoxpotenziale der verschiedenen Redoxpaare kommt es zur Oxidation bzw. Reduktion und gleichzeitig zu einem Stromfluss. Befindet sich die Zelle näherungsweise im thermodynamischen Gleichgewicht, so werden Strompeaks registriert, welche das Potenzial der Reaktion wiedergeben. Die Form der Peaks ist abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Bei hohen Geschwindigkeiten kommt es zu einer asymmetrischen Verzerrung der Peaks in Richtung des Spannungsvorschubs und Informationen über die Redoxreaktionen können nur bedingt gewonnen werden.

Beispielsweise sollte der Abstand zwischen Lade- und Entladepeak bei einer reversiblen Reaktion und einem Ein-Elektronen-Prozess bei 56,5 mV liegen (bei 25°C). Der Abstand zwischen den Peaks kann nach Heinze [19] über Gl. 2.4 berechnet werden.

$$\Delta E_p = \frac{2,3 R_G T}{nF} = \frac{56,5}{n} [mV] (25^\circ C) \quad (2.4)$$

R_G Gaskonstante
 T Temperatur
 n Anzahl der Elektronen
 F Faradaykonstante

Impedanz

Die Impedanz ist der Wechselstromwiderstand (Z) eines Körpers (Gl. 2.5). Dieser setzt sich aus einem realen (Z') und einem imaginären (Z'') Teil zusammen (Gl. 2.6). Wobei bei Z' keine Phasenverschiebung auftritt und Z'' die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung wiedergibt.

$$Z = \frac{|E|}{|I|} \quad (2.5)$$

$$Z = Z' + j \cdot Z'' \quad (2.6)$$

In dem einfachsten Fall, in dem es durch die Impedanz zu keiner Phasenverschiebung kommt, entspricht die Impedanz Z' und damit einem **Ohmschen Widerstand** R . Der Widerstand wird in diesem Fall durch Gl. 2.7 beschrieben, einer vereinfachten Form von Gl. 2.5.

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.7)$$

Berechnung des Widerstands

Ergänzend zu der Bestimmung des inneren Widerstands der Zelle durch die internen Routinen der verwendeten Messgeräte wird über eine einfache Routine zusätzlich der Widerstand über die elektrochemischen Daten berechnet. Eine Diskussion der Widerstandsänderungen wird so an Zellen möglich, die an Messgeräten ohne eigene Messmethoden für den Widerstand getestet wurden.

Der Widerstand wird im Prinzip nach Gl. 2.7 berechnet. Dabei wird im Idealfall der IR-Drop (s. Abb. A.1) zu Beginn des Ladens bzw. des Entladens genommen, um den Widerstand zu bestimmen. Als Problem zeigt sich, dass durch die digitale Messung der Daten der IR-Drop nicht sauber erfasst werden kann. Daher wird über die Polarisation zwischen Laden und Entladen ein Mittelwert gebildet, welcher als Näherung für den IR-Drop herangezogen wird. Die Berechnung erfolgt dann über Gl. 2.8. Eine Bereinigung des so berechneten Widerstands von Ladungstransfer- und Konzentrationspolarisation ist allerdings nicht möglich. Um den Einfluss jedoch gering zu halten, wird eine Berechnung in einem hohen Ladezustand [eng. State of Charge] (SOC)-Bereich durchgeführt, da hier die Polarisationen am geringsten sind. Der berechnete Widerstand kann jedoch nur als Näherung und für den Verlauf des Widerstands herangezogen werden (vgl. Abb. D.2)

$$R_{calc} = \frac{\eta_{Laden+Entladen}}{2 \cdot I} \quad (2.8)$$

3 Sekundäre Lithiumionenbatterien

Dieses Kapitel behandelt sekundäre Lithiumionenbatterien im Allgemeinen. Es soll ein Einblick in mögliche Degradationsmechanismen gegeben werden, welche prinzipiell bei Lithiumionenbatterien auftreten können. Weiterhin werden verschiedene, zum Teil kommerziell verbreitete, Kathoden- und Anodenaktivmaterialien vorgestellt. Im nächsten Kapitel wird der LNMO, der als ausschließliches Kathodenmaterial in dieser Arbeit verwendet wird, ausführlich behandelt.

Zum Begriff der Lithiumionenbatterie (LIB): Bei einer strikten Auslegung des Begriffes wird nur von einer Lithiumionenbatterie gesprochen, wenn eine von Lithiummetall unterschiedliche Anode zum Einsatz kommt. Bei der Verwendung einer Lithiummetallanode spricht man daher von einer Lithiumbatterie.

3.1 Degradationsmechanismen

Lithiumionenbatterien sind unterschiedlichen Degradationsmechanismen ausgesetzt. Diese können während des Betriebs aber auch im nicht benutzten Zustand auftreten. Abbildung 3.1 zeigt die gängigsten Mechanismen, die zu einer Degradation der LIB führen können. Im Folgenden wird auf diese Mechanismen genauer eingegangen. Im Fokus stehen dabei Degradationsmechanismen, die im Zusammenhang mit LiMn_2O_4 (LMO)-Spinellen und dessen Derivaten auftreten.

Kontaktverlust

Sowohl bei dem Kathoden- als auch bei dem Anodenmaterial kommt es durch De- und Interkalation von Lithiumionen zu einer Änderung des Volumens. Diese Volumenänderung führt zu mechanischen Spannungen zwischen den einzelnen Partikeln und kann in einem mechanischen oder elektronischen Kontaktverlust der Partikel untereinander oder zu den Ableitern resultieren [21]. Bei einigen Aktivmaterialien können die mechanischen Spannungen zusätzlich durch Phasenumwandlungen verstärkt werden.

Lösung von Aktivmaterial

Bei der Zyklierung des LMO-Spinells treten im Bereich von niedrigen Potenzialen bzw.

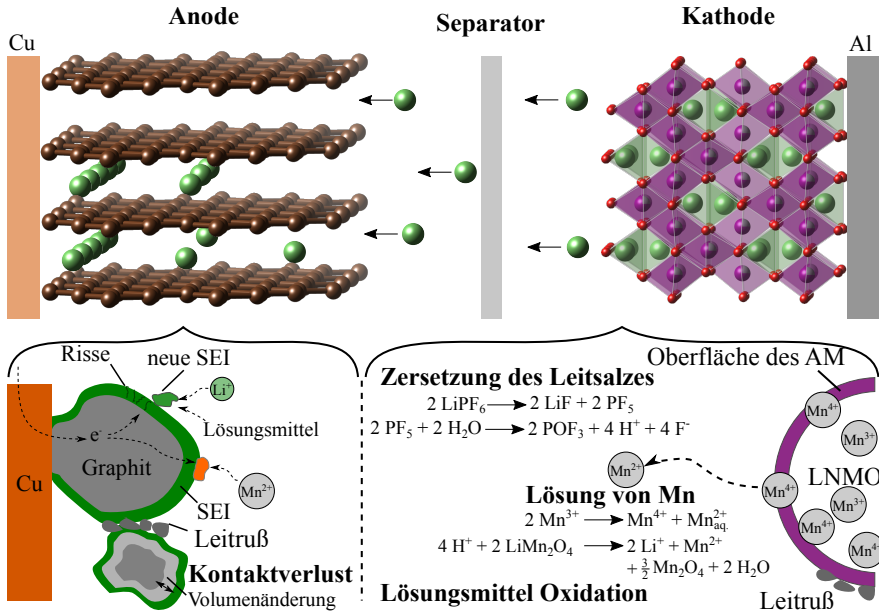
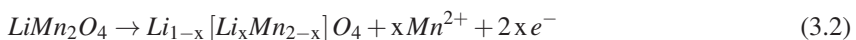
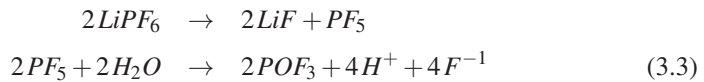


Abbildung 3.1: Mögliche Degradationsmechanismen bei Lithiumionenbatterien modifiziert nach Lin et al. [20].

im entladenen Zustand Mn^{3+} -Ionen auf. Diese können nach Gl. 3.1 disproportionieren. Das entstehende divalente Mangan kation ist im Elektrolyt löslich [21, 22]. Nach Vetter et al. [21] kommt es durch die Lösung von divalentem Mangan im Elektrolyt zu der Bildung eines manganarmen Spinells nach Gl. 3.2. Durch die Anreicherung von Lithium auf Kosten des Mangans ist die mittlere Oxidationsstufe des Mangans im resultierenden Spinell höher. Obwohl die strukturelle Integrität des Spinells erhalten bleibt, kommt es durch den Manganverlust zu einem Verlust der Kapazität. Die höhere mittlere Oxidationsstufe des Mangans ermöglicht nur eine verringerte Oxidation während des Ladens und somit wird die Kapazität reduziert.



Ein weiterer Prozess ist eine durch Flusssäure katalysierte Lösung des Aktivmaterials bei höheren Potenzialen [21]. Die hierfür benötigte Flusssäure wird durch Hydrolyse des Leitsalzes aufgrund von Spuren von Wasser im Elektrolyt nach Gl. 3.3 gebildet [20] (s. Abb. 3.1).



Neben der Lösung des Aktivmaterials durch die Flusssäure, kann es auch zu einer Umwandlung des oxidischen Materials in binäre Fluoride kommen. Eine beispielhafte Reaktion ist in Gl. 3.4 gegeben, wobei das entstehende Wasser wiederum zu der Bildung von Flusssäure führen kann.



Elektrolytzersetzung und das Spannungsfenster

Im geladenen Zustand wirkt die Kathode einer Lithiumionenbatterie oxidierend und die Anode reduzierend. Es ist dabei zu beachten, dass jeder Elektrolyt ein sogenanntes Spannungsfenster besitzt, welches durch die Energiedifferenz E_g , zwischen dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Elektrolyts gegeben ist (s. Abb. 3.2). Liegen nun das chemische Potenzial der Anode μ_A über dem LUMO bzw. das μ_K der Kathode unter dem HOMO, so wird der Elektrolyt reduziert bzw. oxidiert.

Bei der Reduktion bzw. der Oxidation des Elektrolyts kommt es zu der Bildung einer Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsprodukte. Im Allgemeinen geht die Zersetzung des Elektrolyts mit einem Kapazitätsverlust und somit einer Degradation der Lithiumionenbatterie einher.

Durch das Spannungsfenster des Elektrolyts wird die maximale offene Klemmenspannung (V_{OC}) des Batteriesystems definiert. Es ist somit wichtig, dass sowohl das chemische Potenzial der Kathode, als auch das der Anode innerhalb des Spannungsfensters des Elektrolyts liegen.

Es gibt jedoch auch Möglichkeiten, eine Anode oder eine Kathode zu verwenden, deren chemisches Potenzial außerhalb des Spannungsfensters des Elektrolyts liegt. Durch den Aufbau einer passivierenden Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase [eng. solid elec-

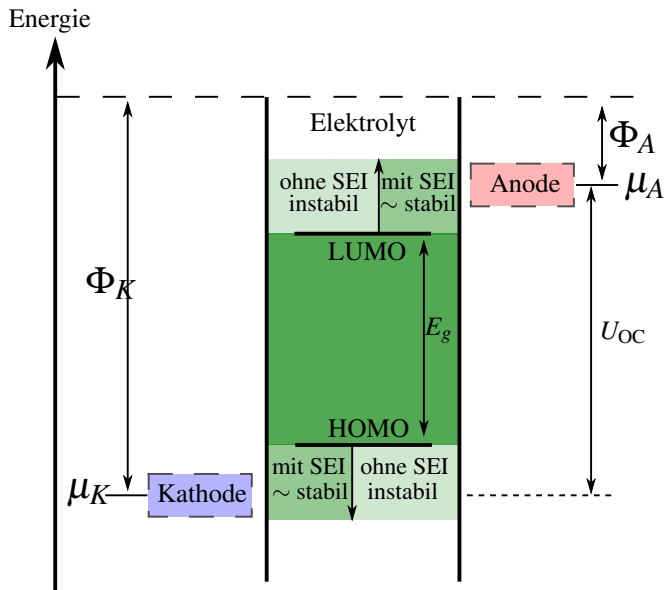


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Elektrolytfensters (E_g) modifiziert nach Goodenough et al. [23]. Φ_A und Φ_K stellen die Austrittsarbeit der Anode und der Kathode dar.

trolyte interphase] (SEI) kann die kinetische Stabilität des Systems in einem geringen Maße erhöht bzw. erniedrigt werden [23].

Für den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyt 1 M LiPF_6 in 1:1 EC:DMC (LP30, BASF) liegt die Stabilität gegenüber der Anode bei ca. 1 V vs. Li/Li^+ [24] und gegenüber der Kathode bei ca. 4,5 V vs. Li/Li^+ [25, 26].

SEI-Bildung

Wie zuvor beschrieben, kann es zu der Bildung einer SEI kommen, wenn das Potenzial der Kathode oder das der Anode außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyts liegt. Dies ist allerdings nicht bei jedem Aktivmaterial der Fall. Im Fall der Anodenmaterialien Graphit und Lithium liegen die Anodenpotenziale mit einem E_{An} von ca. 0,1 - 0,3 V [27, 28] bzw. 0 V vs. Li/Li^+ oberhalb der Reduktionsstabilität des LP30 Elektrolyts. Bei beiden Materialien kommt es zu der Bildung einer SEI, wodurch eine stabile Zyklierung, zumindest in Hinblick auf die Elektrolytstabilität, möglich wird.

Die SEI stellt eine Schicht auf der Oberfläche des Aktivmaterials dar, die aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyts aufgebaut wird [21]. Bei der Bildung der SEI werden

Lithiumionen aufgebraucht, welche in die Zersetzungsprodukte eingebaut werden. Die entstandene Schutzschicht zwischen Elektrolyt und Anode ist durchlässig für Lithiumionen aber undurchlässig für andere Bestandteile des Elektrolyts [21]. Dadurch wird im Idealfall eine weitere Zersetzung des Elektrolyts verhindert. Durch den Aufbau der SEI kommt es zu einem Kapazitätsverlust aufgrund der aufgebrauchten Lithiumionen. Dieser ist im Fall einer Lithiummetallanode vernachlässigbar, da das Lithiummetall den Verlust ausgleichen kann. Dagegen spielt der Kapazitätsverlust bei einer Graphitanode eine entscheidende Rolle. Hier erfolgt der stärkste Verlust während der ersten Zyklen, den sogenannten Formierungszyklen, in denen die SEI am schnellsten wächst. Im weiteren Verlauf des Zyklierens kommt es aber zu einer andauernden Bildung der SEI. Durch Risse in der SEI wird ein Teil der Anodenoberfläche freigelegt, an der es zu einer Neubildung der SEI kommt [29] (s. Abb. 3.1).

Die SEI ist also eine potenzielle Ursache für einen Lithium- und somit einen Kapazitätsverlust, durch diese wird jedoch erst ein stabiler Betrieb der Batterie möglich.

3.2 Kommerzielle und weitere Elektrodenmaterialien

3.2.1 Kathodenmaterial

Eine Klassifizierung von Kathodenmaterialien wird häufig anhand der Dimension der Lithiumdiffusionspfade im Material (1D, 2D oder 3D) vorgenommen [30, 31]. Von der Theorie werden 3D-Materialien bevorzugt, da sie geringere Volumenänderungen während der De- und Interkalation von Lithium aufweisen [30] und mehr Möglichkeiten der Lithiumdiffusion bieten. Eine weitere Unterteilung der Kathodenmaterialien erfolgt anhand des Elektrodenpotenzials in 3V, 4V und 5V Materialien.

LiFePO₄ (LFP)

Ein prominenter Vertreter der 1D Materialien ist das LiFePO₄, das in der Olivinstruktur kristallisiert. Es handelt sich um ein kommerziell verwendetes Kathodenmaterial [32, 33]. Der kommerzielle Einsatz als Kathodenmaterial erfolgt aus verschiedenen Gründen. LFP bietet eine relativ hohe theoretische Kapazität von 170 mAh g⁻¹. Weiterhin ist das Material interessant, da es ein flaches Spannungsprofil aufweist, eine hohe Leistungsfähigkeit hat und relativ günstig sowie umweltverträglich ist. Der größte Vorteil ist aber, dass es sich um ein thermisch stabiles und damit sicheres Kathodenmaterial handelt [34]. Allerdings sind die erreichbaren Zellspannungen bei einem Potenzial von 3,5 V vs. Li/Li⁺ relativ gering und die elektrische Leitfähigkeit des Materials ist niedrig.

Für eine Verwendung wird das Material daher meistens mit einer Kohlenstoffbeschichtung überzogen, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen [31, 32].

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)

NMC zählt zu den 2D-Materialien. Es handelt sich um eine Schichtstruktur, wobei das Material an sich aus einer Mischung der drei ternären Oxide LiNiO_2 , LiMnO_2 und LiCoO_2 besteht. Die genaue Zusammensetzung variiert in der Literatur. Die mittlere Zellspannung in NMC//Graphit-Zellen ist zwar mit 3,7 V vs. Li/Li^+ relativ gering, allerdings bietet NMC mit einer theoretischen Kapazität von 278 mAh g^{-1} eine ausgezeichnete Voraussetzung für die Anwendung. Erreicht werden jedoch nur Kapazitäten von maximal 200 mAh g^{-1} . Es besteht die Möglichkeit, mit einer Überlithiierung höhere Kapazitäten bei nahezu gleicher Elektrodenmasse zu erreichen [35]. NMC (mit $x, y, z = 1/3$) wird bereits vielfach kommerziell eingesetzt [32] und gilt momentan als Standardkathodenmaterial im Bereich der Lithiumionenbatterien.

LiMn_2O_4 (LMO)

Bei dem LMO-Spinell handelt es sich um ein 3D Material, welches der Klasse der 4V Kathodenmaterialien zugeordnet werden kann. Das Material zeichnet sich durch seine gute Elektronenleitfähigkeit über die Oktaederkanten aus [36]. Durch die Substitution von einem Teil des Mangans mit anderen Elementen werden höhere Elektrodenspannungen erreicht. Diese Materialgruppe kann je nach dem substituierten Element den 5V-Materialien zugeordnet werden. Im Folgenden Kapitel werden speziell die mit Nickel substituierten LMO-Spinelle näher erläutert.

3.2.2 Anodenmaterial

Im Folgenden wird eine Auswahl der gängigsten Anodenmaterialien in Anwendung und Forschung vorgestellt. In dieser Arbeit wurden Lithiummetall- und Graphitanoden eingesetzt.

Lithiummetall

Lithiummetall besitzt mit seiner extrem hohen theoretischen Kapazität von 3862 mAh g^{-1} und da es das elektronegativste Element ist, ideale Voraussetzungen für den Einsatz als Anodenmaterial in Lithiumbatterien.

Allerdings wird ein kommerzieller Einsatz von Lithiumbatterien durch einige gravierende Probleme behindert. Zum Einen sind heutige Elektrolyte nicht stabil gegenüber

Lithium und es kommt wie bereits beschrieben zu der Bildung einer SEI [37]. Der Verbrauch von Lithium durch die Bildung der SEI kann allerdings durch einen Überschuss von Lithium in der Anode ausgeglichen werden. Daher wird hier der Verbrauch des Elektrolyts zu einem größeren Problem. Die Bildung von Dendriten während des Ladevorgangs [37, 38], stellt jedoch den Hauptgrund dar, der gegen Lithiumanoden spricht. Diese können zu einem Kurzschluss der Zelle verbunden mit einem lokalen Überhitzen und schließlich zum Brennen der Batterie führen [37, 39].

Lithiummetall wird daher hauptsächlich in Primärzellen und zu Forschungszwecken in Sekundärzellen als Anodenmaterial verwendet. Es könnte aber beim Einsatz stabiler Elektrolyte und wenn es gelingt das Dendritenwachstum zu kontrollieren bzw. zu verhindern, wieder interessant werden.

Graphit

Am weitesten verbreitet sind heutzutage Graphitanoden. Graphit kann bis zu einem Li-Atom pro 6 C-Atomen aufnehmen (s. Abb. 3.3). Dadurch ergibt sich eine theoretische spezifische Kapazität von 372 bzw. 339 mAh g⁻¹ berechnet auf eine delithiierte und lithiierte Anode.

Auch bei der Graphitanode ergibt sich, wie unter 3.1 beschrieben, ein Elektrodenpotenzial oberhalb des Elektrolytfensters und somit kommt es zu einer SEI-Bildung. In diesem Fall ist dies allerdings verbunden mit einem deutlichen Verlust von aktivem Lithium. Im Extremfall kann es so zum Verlust von bis zu 60 % der Kapazität im Laufe der ersten Zyklen kommen[40].

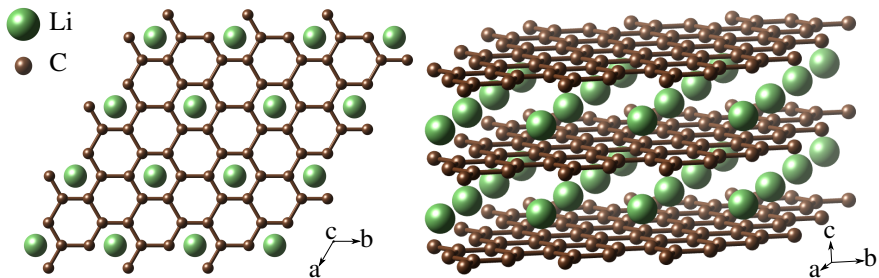


Abbildung 3.3: Struktur einer Graphitanode (hier als LiC₆ in der Raumgruppe P6/mmm). Die übliche AB Anordnung der Graphenlagen wird durch den Einbau des Lithiums aufgehoben und die Lagen werden in einer AA Reihenfolge angeordnet. Erstellt mit VESTA [41].

Trotz des geringen Elektrodenpotenzials von ca. 0,1 - 0,3 vs. Li/Li⁺ unterliegen Graphitanoden daher Einschränkungen. Es wird versucht, dem Lithiumverlust durch die SEI-

Bildung entgegenzuwirken, in dem beispielsweise überlithiierte Kathodenmaterialien verwendet werden.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

Der Lithium-Titanat Spinell ist ein vielversprechendes Anodenmaterial mit einer Kapazität von $q_{\text{th}} = 175 \text{ mAh g}^{-1}$ bezogen auf die delithiierte Form. Interessant ist das Material vor allem dadurch, dass es sich um ein sogenanntes Zero-Strain-Material handelt [42]. Es kommt also während der De-/Interkalation von Lithium nur zu einer minimalen Änderung der Gitterparameter, wodurch Spannungen im Material verringert werden. Die geringen Spannungen ermöglichen eine sehr hohe Lebensdauer von Lithiumionenbatterien mit LTO als Anodenmaterial.

Ein großer Nachteil ist allerdings das Elektrodenpotenzial, welches mit $1,55 \text{ V vs. Li/Li}^+$ relativ hoch ist. Somit wird die Stabilität auf Kosten der Zellspannung und damit auch der Energie erhöht.

4 LNMO als Kathodenmaterial

Der LNMO ist abgeleitet von dem bereits kommerziell verwendeten LiMn_2O_4 -Spinell. Durch die Substitution von einem Teil des Mangans durch Nickel wird eine deutlich höhere Betriebsspannung erreicht, während sich die theoretische spezifische Kapazität vernachlässigbar verringert ($q_{th} = 147 \text{ mAh g}^{-1}$, s. Tab. 4.1). So hat das Redoxpaar $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ eine Ladespannung von ca. 4,7 V vs. Li/Li^+ im Vergleich zu ca. 4,0 V vs. Li/Li^+ für den LiMn_2O_4 -Spinell. Aufgrund der Spinell-Struktur handelt es sich bei dem LNMO um ein 3D-Kathodenmaterial, welches den 5V-Materialien zugeordnet werden kann. Diese Eigenschaften machen den LNMO zu einem vielversprechenden Kathodenmaterial. In diesem Kapitel werden die Struktur, Vor- und Nachteile des Materials, der Einfluss verschiedener Parameter auf die Elektrochemie sowie der Stand der Technik diskutiert.

4.1 Kristallografie

Die Spinellstruktur wird durch eine kubisch dichteste Kugelpackung der O^{2-} -Ionen aufgebaut [43]. Im Allgemeinen wird bei Spinellen 1/8 der Tetraederlücken und 1/2 der Oktaederlücken besetzt. Im Falle des LNMO-Hochvoltspinells werden die Tetraederlücken mit Lithium und die Oktaederlücken mit den Übergangsmetallionen (Ni und Mn) besetzt.

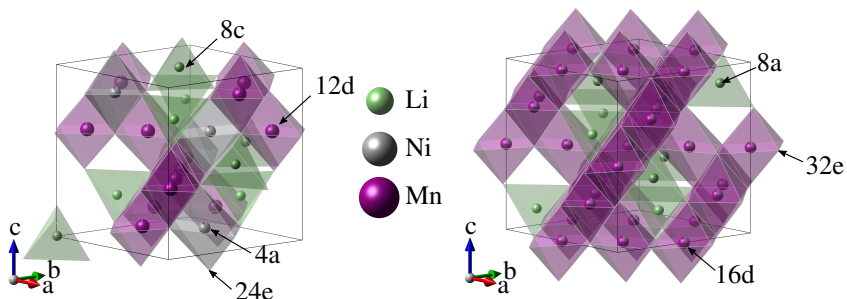


Abbildung 4.1: Spinellstruktur in der Raumgruppe $P4_332$ (links) und in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (rechts). Erstellt mit der Software VESTA [41].

Der LNMO-Hochvoltspinell kann in zwei verschiedenen Raumgruppen kristallisieren, wobei das Auftreten der unterschiedlichen Raumgruppen abhängig von den Synthesebedingungen ist. Ein rein stöchiometrischer LNMO kristallisiert bevorzugt in der Raumgruppe $P4_332$ (Abb. 4.1, links) während ein nicht genau stöchiometrischer Spinell, beispielsweise bei einem leichten Sauerstoffdefizit, in der $Fd\bar{3}m$ Raumgruppe (Abb. 4.1, rechts) kristallisiert. Beide Raumgruppen unterscheiden sich in der Ordnung der Übergangsmetallionen. Während sich Nickel in der Raumgruppe $P4_332$ auf den 4a und Mangan auf den 12d Oktaederplätzen befindet (geordneter Spinell), sind diese in der $Fd\bar{3}m$ -Raumgruppe statistisch auf die 16d Oktaederplätze verteilt (ungeordneter Spinell). Lithium befindet sich auf den 8c ($P4_332$) bzw. 8a ($Fd\bar{3}m$) Tetraederlücken. Die beiden unterschiedlichen Spinelle lassen sich sowohl anhand von Diffraktogrammen als auch mithilfe elektrochemischer Daten unterscheiden. In Abbildung 4.2 sind typische Diffraktogramme sowie Spannungskurven gegeben. Durch die verringerte Symmetrie bei dem geordneten Spinell kommt es zu zusätzlichen Überstrukturreflexen [44, 45]. Dagegen bildet sich bei dem ungeordneten Spinell häufig eine $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ -Fremdphase in der NaCl-Struktur. Durch die Bildung der Fremdphase liegt der ungeordnete Spinell nicht exakt stöchiometrisch vor und es kommt zu der Reduktion eines Teils des vierwertigen Mangans zu dreiwertigem Mangan. Dies ist ein Hauptgrund für

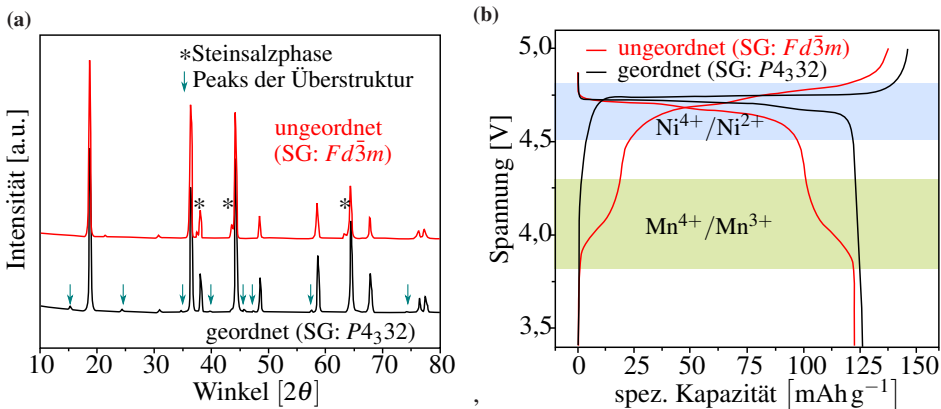


Abbildung 4.2: a: Typische Röntgendiffraktogramme einer geordneten ($P4_332$) und einer ungeordneten ($Fd\bar{3}m$) Spinellprobe, sowie die Reflexe der Überstruktur, bei der geordneten Probe (Pfeile) und die typische Steinsalz-Fremdphase (*). b: Typische Verläufe der Lade- und Entladekurve für die beiden Spinellphasen. Eingezeichnet sind die Spannungsbereiche der stattfindenden Redoxreaktionen mit den Redoxpaaren ($\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ und $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$). Die Grafiken wurden nach Abbildungen aus Manthiram et al. [44] erstellt.

die Unterschiede in der Elektrochemie, da nun eine deutliche $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ -Stufe auftritt. Zusätzlich ist in dem Bereich um 4,7 V bei dem ungeordneten Spinell eine weitere Stufe erkennbar, welche bei dem geordneten Spinell nicht auftritt.

4.2 Erhöhung der Zellenergie mithilfe des LNMO-Spinells

Der LNMO-Hochvoltspinell bietet aufgrund des hohen Potenzial des $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ -Redox-paares eine deutliche Erhöhung der Energiedichte im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien (vgl. Abb. 4.3 und Tab. 4.1). Neben der hohen Betriebsspannung bietet die Spinellstruktur die Möglichkeit zusätzlich zu dem vorhandenen Lithium bis zu einem weiteren Li Äq. aufzunehmen. Durch die zusätzliche Aufnahme von Lithium wird die theoretische Kapazität signifikant erhöht. Im folgenden wird näher auf diese Eigenschaften des LNMO eingegangen.

4.2.1 Hochvoltinsertion und -stabilität

Wie aus den Gleichungen A.8 und A.10 hervorgeht, geht die Zellspannung direkt in die spezifische Energie der Zelle ein. Eine Erhöhung der Zellspannung hat demnach den Vorteil, dass bei gleichbleibender Kapazität auf sowohl Kathoden- als auch Anodenseite eine höhere Energie erreicht werden kann. Im Gegensatz zu einer Erhöhung der Kathodenkapazität ist hier kein Ausgleich der Elektrodenkapazitäten erforderlich. Dieses sogenannte Balancing führt vor allem bei Einsatz von anderen Anodenmaterialien als Lithiummetall dazu, dass eine Zunahme der Zellenergie durch die Erhöhung

Tabelle 4.1: Elektrochemische Eigenschaften unterschiedlicher Kathodenmaterialien.

Material	E [V] ¹	Q [mAh/g] ²	W ³ _{th,Li} [Wh/kg]	W ⁴ _{th,C} [Wh/kg]
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	4,7	135 (147)	611	445
LiMn ₂ O ₄	4,0	110 (148)	423	306
LiFePO ₄	3,5	160 (170)	528	367
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	3,6	167 (278)	560	334
LiCoO ₂	3,7	137 (274)	473	284

¹ Spannung gegen Li/Li⁺

² Daten von [31, 46–48], in Klammern theoretische Kapazitäten basierend auf der De-/Interkalation von 1 Li Äq. pro Mol

³ spezifische theoretische Energie mit Lithiummetallanode

⁴ spezifische theoretische Energie mit Graphitanode

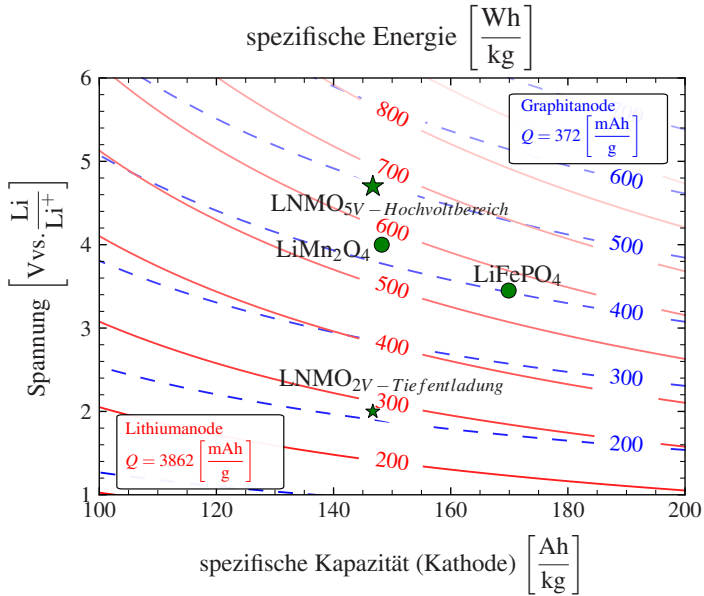


Abbildung 4.3: Die spezifische Energie unterschiedlicher Kathodenmaterialien in Abhängigkeit von Zellspannung und spezifischer Kapazität. Außerdem sind Isolinien der spezifischen Energie in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität und der Zellspannung für Zellen mit Graphit- und Lithiumanoden eingezeichnet.

der Kathodenkapazität zunehmend abgeschwächt wird (vgl. Isolinien für Graphit- und Lithiumanode in Abb. 4.3).

Es ist naheliegend, dass an weiteren Hochvoltmaterialien geforscht wird. Wie sich herausgestellt hat, lassen sich eine große Anzahl von Hochvoltmaterialien von dem LMO-Spinell ableiten. Durch Substitution von Mangan mit Chrom, Eisen oder Kobalt werden mittlere Entladespannungen zwischen 4,8 und 5,1 V vs. Li/Li^+ erreicht [49]. Neben den LMO-Derivaten gibt es diverse andere Materialien, welche als Hochvoltkathodenmaterial in Frage kommen (z.B. LiNiVO_4 , LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , LiVPO_4F [50]). Unter anderem leiden alle diese Verbindungen unter dem Problem der Elektrolytzersetzung.

Elektrolytzersetzung und Verlust von aktivem Lithium

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben kann es bei dem Betrieb von Lithiumionenbatterien zu einer Zersetzung des Elektrolyts kommen. Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist abhängig von der Temperatur und der Zellspannung. Im geladenen Zustand sind sowohl Mangan als auch Nickel vierfach positiv geladen. Diese hochoxidativen Kationen befinden sich an der Spinelloberfläche im direkten Kontakt mit dem Elektrolyt und können

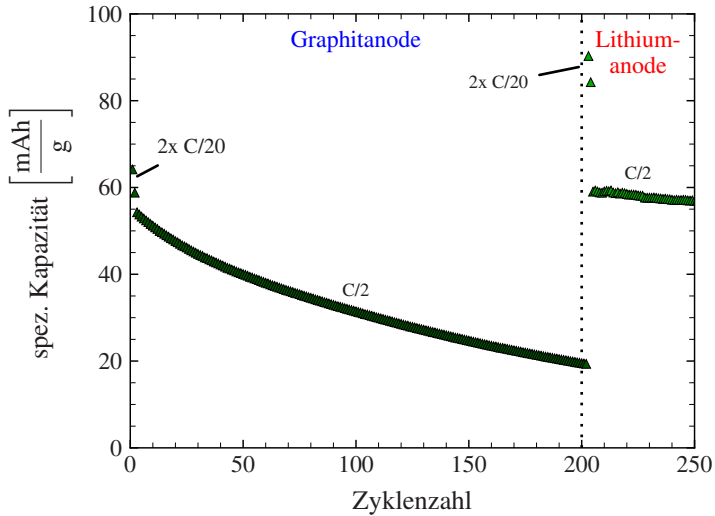


Abbildung 4.4: Zyklenstabilität einer Hochvoltspinell//Graphit-Zelle über 200 Zyklen bei C/2 mit anschließendem Austausch der Anode von Graphit zu Lithiummetall.

zu einer oxidativen Zersetzung von diesem führen. Dieser Vorgang läuft bei höheren Temperaturen beschleunigt ab [51].

Während des Zyklierens kommt es insbesondere bei der Verwendung von Graphitanoden zu einem deutlichen Kapazitätsverlust. Hierfür kann es, wie oben beschrieben, verschiedene Ursachen geben. Untersuchungen anhand von 3-Elektroden-Zellen zeigen jedoch, dass der Kapazitätsverlust auf den Entzug von aktivem Lithium zurückgeht [52]. Durch den Austausch der Anode kann getestet werden, ob das Kathodenaktivmaterial geschädigt wird. Hierzu wird eine Graphitanode nach 200 Zyklen durch eine frische Lithiummetallanode ersetzt. Die Zelle erreicht daraufhin wieder die Ausgangskapazität (s. Abb. 4.4). Das dem Spinell entzogene Lithium kann somit durch das Lithium aus der Metallanode ersetzt werden. Das Aktivmaterial wird trotz eines Kapazitätsverlustes von ca. 60 % nicht beschädigt.

Lösungsansätze

Da keine strukturelle Degradation des Aktivmaterials stattfindet, ist kein Austausch des Aktivmaterials notwendig. Allerdings muss der Elektrolyt vor einer Reaktion mit dem Aktivmaterial bzw. der oxidativen Zersetzung durch das Aktivmaterial geschützt werden. Eine Alternative könnten hochvoltstabile Elektrolytsysteme darstellen. Bisher sind jedoch keine Systeme bekannt, die gegenüber dem Spinell bei Spannungen von ca. 5 V

dauerhaft stabil sind. Daher ist eine homogene Beschichtung des Spinells erstrebenswert, um so den direkten Kontakt von Elektrolyt und den im geladenen Zustand an der Oberfläche des Spinells auftretenden Mn^{4+} - und Ni^{4+} -Ionen zu verhindern.

4.2.2 Tiefentladung

Ein weiterer Vorteil des Hochvoltspinells ist die Fähigkeit der Spinellstruktur mehr als ein Lithium aufzunehmen. Das zusätzliche Lithium wird bei der sogenannten Tiefentladung, unterhalb von 3,5 V, eingebaut (s. Abb. 1.2). Die theoretische Kapazität erhöht sich von 147 mAh g^{-1} auf 282 mAh g^{-1} bezogen auf die jeweilige lithiierte Form des Spinells (bzw. 293 mAh g^{-1} bezogen auf 1 Lithium).

Der Gewinn an Energie fällt aufgrund des geringeren Potentials des Lithiumeinbaus/-ausbaus allerdings nicht so hoch aus. Verglichen mit der theoretischen Energie bei Verwendung einer Lithiumanode von ca. 611 Wh kg^{-1} (s. Tab. 4.1) können zusätzlich ca. 300 Wh kg^{-1} gewonnen werden. Bei einer reversiblen Zyklisierung ermöglicht der Spinell die Nutzung einer Energie von mehr als 900 Wh kg^{-1} . Die Tiefentladung funktioniert allerdings nur unter der Voraussetzung einer lithiumhaltigen Anode. Theoretisch denkbar wäre auch der Einsatz eines überlithiierten Spinells, um so das zusätzliche Lithium kathodenseitig bereitzustellen.

Strukturelle Betrachtung

Bei Einbau von mehr als einem Li Äq. in die $Fd\bar{3}m$ -Struktur wird das Lithium nicht mehr auf den 8a Tetraederplätzen sondern auf den freien 16c Oktaederplätzen [53, 54] eingebaut. Der Einbau des zusätzlichen Lithiums führt zu einer anisotropen Ausdehnung der Gitterparameter. Die c-Achse wird deutlich ausgedehnt, während es bei der a- und der b-Achse nur geringe Änderungen gibt [55]. Die anisotrope Änderung der Gitterparameter hat einen Phasenübergang von der kubischen $Fd\bar{3}m$ Raumgruppe in die tetragonale $I4_1/amd$ Raumgruppe zur Folge (s. Abb. 4.5).

Als Redoxpaar dient hier nicht Nickel, welches zu diesem Zeitpunkt bereits vollständig in der zweiwertigen Form vorliegt, sondern Mangan. Unabhängig von der Raumgruppe bzw. einer bereits eingesetzten Reduktion des Mangans wird bei der Tiefentladung vierwertiges Mangan zu Mn^{3+} reduziert. Aus dem Manganredoxpaar resultiert auch die Phasenänderung. Das durch die Reduktion entstehende dreiwertige Mangan ist Jahn-Teller aktiv und durch die Jahn-Teller-Verzerrung werden die MnO_6 -Oktaeder entlang der c-Achse verzerrt [22, 56].

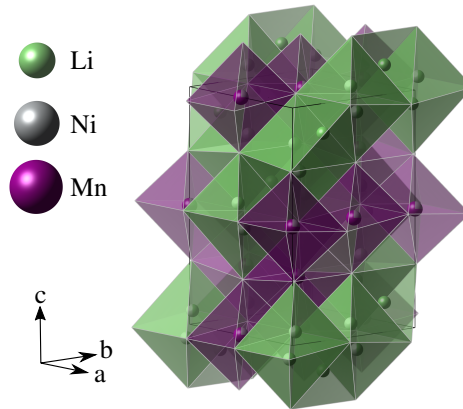


Abbildung 4.5: Tetragonale Kristallstruktur des LNMO, die bei der Tiefentladung entsteht. Erstellt mit der Software VESTA [41].

Spannungslage

Die Reduktion des Mangans erfolgt in zwei Spannungsplateaus (s. Abb. 4.6). Sie setzt bei einer Spannung von ca. 2,6 - 2,7 V vs. Li/Li^+ ein. Abhängig von der Zusammensetzung des Materials [57], der Ordnung [53, 58] und der Morphologie [58] kommt es bei unterschiedlichen Kapazitäten zu einem weiteren Spannungsplateau bei ca. 2,0 V vs. Li/Li^+ . Es ist jedoch zu beachten, dass sich diese Eigenschaften zum Teil stark gegenseitig beeinflussen. So hat beispielsweise die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Ordnung der Nickel- und Manganionen. Eine Trennung der Einflüsse der verschiedenen Parameter auf die Spannungsplateaus ist daher nicht einfach.

Da in diesem Spannungsbereich nur noch vierwertiges Mangan für eine Reduktion zur Verfügung steht, ist das Auftreten eines weiteren Plateaus zunächst unerwartet. Unterschiedliche Spannungslagen bei dem gleichen Redoxpaar können aus einer strukturellen Änderung resultieren. In verschiedenen Arbeiten wurde das strukturelle Verhalten des Spinells in diesem Bereich untersucht. Ariyoshi et al. [55] konnten zeigen, dass es zu einer einfachen Umwandlung vom kubischen in das tetragonale Kristallsystem kommt. Dabei kommt es zu einer Ausdehnung der c-Achse um 6%. Allerdings wurde keine weitere Phasenumwandlung nachgewiesen. Im gleichen Jahr wurde von Wagemaker et al. [59] eine Studie veröffentlicht, in der anhand von chemisch lithiierten Proben eine Phasenänderung in die tetragonale Form bei einem Li-Gehalt von 1,25 mit einer Ausdehnung der c-Achse um 6%, vergleichbar der Arbeit von Ariyoshi et al, gezeigt wurde. Weiterhin konnte bei einem Li-Gehalt von 1,75 eine zweite tetragonale Phase, mit einer Ausdehnung der c-Achse von 10% gegenüber der kubischen Phase,

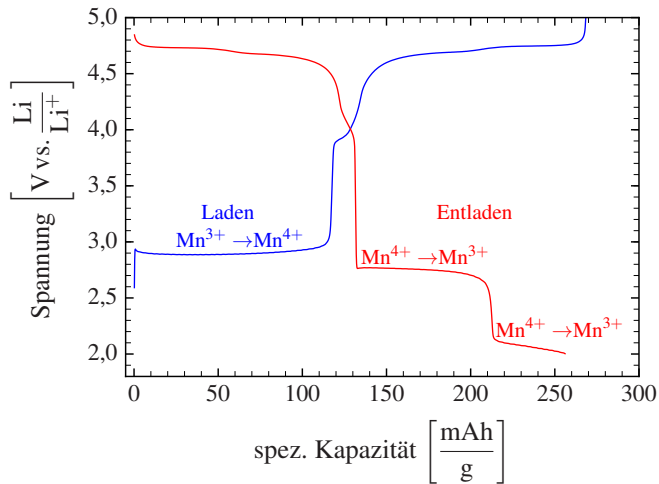


Abbildung 4.6: Spannungslage bei der Tiefentladung mit eingezeichneten Redoxpaaren (im Bereich der Tiefentladung).

gezeigt werden. Eine zusätzliche tetragonale Phase wurde ebenfalls von Lee et al. [53] bei *ex situ* Messungen gefunden. Wiederholungsmessungen zeigten jedoch, dass diese Phase instabil ist und wieder in die ursprüngliche tetragonale Phase zurück reagiert. Bei dem Redoxmechanismus handelt es sich um eine einfache Zweiphasenreaktion im Bereich von 2,6 V. Erkennlich ist dies an dem horizontalen Spannungsplateau [50], sowie der Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladespannung [53, 55] und einem kleinen Spannungsüberschuss zu Beginn des Ladens. Der Spannungsüberschuss deutet auf die Bildung einer zweiten Phase hin [60]. Dagegen ist das niedrigere Plateau nicht horizontal, sondern weist eine gewisse Steigung auf. Hier kommt es weiterhin zu einer Umwandlung der kubischen in eine tetragonale Phase allerdings nicht über einen einfachen Zweiphasenmechanismus [59]. Die größere Expansion der c-Achse bei der zweiten tetragonalen Phase könnte aus einer stärkeren Jahn-Teller-Verzerrung resultieren [59]. Die Ladung bzw. die Oxidation des Mangans erfolgt unabhängig von der Ausprägung der einzelnen Entladeplateaus bei $\sim 3,0$ V vs. Li/Li^+ . Dies ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass die zweite tetragonale Phase instabil ist.

Probleme

Die Tiefentladung führt zu einigen Problemen, welche einen starken bis extremen Kapazitätsverlust zur Folge haben. Verantwortlich für die Degradation ist das dreiwertige Mangan. Durch die Disproportionierung von Mangan nach Gl. 3.1 kann es zu einem

Verlust von Aktivmaterial kommen. Der zweite Effekt wird durch die strukturelle Änderung aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung des Mangan hervorgerufen. Durch die Phasenumwandlung in die tetragonale Phase kommt es zu mechanischen Spannungen, die wiederum zu einem deutlichen Kapazitätsverlust führen können. Dabei verliert ein Teil des Materials die elektrische Kontaktierung und kann so nicht mehr an der Redoxreaktion teilnehmen.

Lösungsansätze

Um diesem extremen Kapazitätsverlust entgegen zu wirken, wird eine Dotierung des Materials als vielversprechender Lösungsansatz diskutiert und untersucht. Ziel der Dotierung ist es, die Phasenumwandlung bzw. die Ausdehnung der c-Achse zu verringern. Somit wird auch die Degradation des Aktivmaterials und der Verlust der Kapazität deutlich verringert [16].

4.3 Einfluss von Partikelgröße und Morphologie

Die Morphologie und Partikelgröße des Kathodenmaterials haben einen erheblichen Einfluss auf die Elektrochemie [36, 61–63]. Beide Parameter werden durch die Synthese und Zusammensetzung bestimmt.

Kristallmorphologie

Die {111}-Flächen des Spinells haben die geringste Oberflächenenergie [64] und werden daher bei einer Synthese nah am thermodynamischen Gleichgewicht bevorzugt ausgeprägt. Der Spinell bildet im Gleichgewicht eine oktaedrische Kristallform aus. Wird das Wachstum der Kristallite beispielsweise durch eine zusätzliche Dotierung oder durch schnelles Abkühlen beeinflusst, werden zusätzlich {110}- und bzw. oder {100}-Kristallflächen ausgebildet (s. Abb. 4.7). Bei der Wahl geeigneter Synthesebedingungen kann der Spinell auch vollständig seinen oktaedrischen Habitus verlieren und als Polyeder mit variierenden Verhältnissen zwischen den {111}-, {110}- und {100}-Flächen kristallisieren.

In der Literatur werden den unterschiedlichen Kristallflächen verschiedene Eigenschaften zugewiesen, welche das elektrochemische Verhalten beeinflussen. Allerdings muss hier sehr genau beachtet werden, ob das elektrochemische Verhalten tatsächlich durch die ausgeprägten Kristallflächen beeinflusst wird. Andere Eigenschaften des Spinells, die abhängig von den Synthesebedingungen sind, können ebenfalls zu einer veränderten Elektrochemie führen.

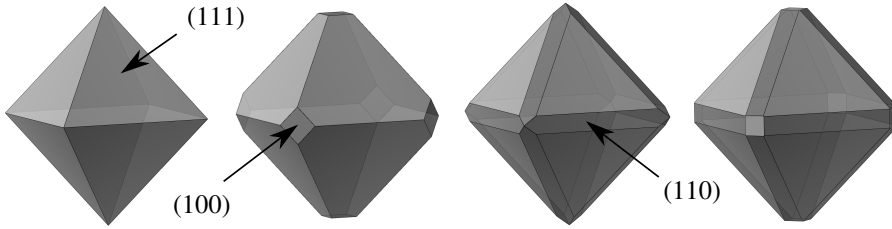


Abbildung 4.7: Einige mögliche Kristallformen des LNMO-Spinells. Von links nach rechts: Einfacher Oktaeder mit ausgebildeten $\{111\}$ -Flächen, Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen durch Ausprägung der $\{100\}$ -Flächen, $\{110\}$ -Flächen führen zu einem Abflachen der Oktaederkanten und abschließend ein Oktaeder mit abgeschnittenen Kanten und Spitzen.

So stellen beispielsweise die $\{111\}$ -Ebenen nach Chemelewski et al. [36] sowie Lin et al. [63] die stabilste Kristallfläche im Kontakt mit dem Elektrolyt dar, während nach Liu et al. [61] die $\{100\}$ -Flächen stabiler sind. Trotz dieser unterschiedlichen Aussagen, lassen sich einige allgemeingültige Punkte ableiten.

In Abbildung 4.8 ist die schematische Verteilung der Atome auf den unterschiedlichen Oberflächen des Spinells gegeben. Auf den $\{111\}$ -Flächen gibt es viele unterkoordinierte Lithiumionen und die Ionendichte ist höher als auf den anderen Oberflächen [36]. Die De- und Interkalation von Lithium erfolgt, wie aufgrund der 3D-Struktur zu erwarten, über alle möglichen Kristallflächen des Spinells [65]. Es gibt allerdings Hinweise darauf, dass sich die Lithiumdiffusionskoeffizienten (D_{Li}) zwischen den einzelnen Kristallflächen unterscheiden. So zeigen Spinelle mit stärker ausgeprägten $\{100\}$ -Flächen einen höheren D_{Li} als Spinelle mit einem kleineren Verhältnis von $\{100\}$ - zu $\{111\}$ -Flächen [61].

Einigkeit herrscht auch darüber, dass $\{110\}$ -Flächen die anfälligsten Flächen für die Lösung von Mn^{2+} -Ionen, welche bei der Disproportionierung von 2 Mn^{3+} -Ionen nach Gl. 3.1 entstehen, sind [61, 65, 66]. Die Oberflächenenergie (γ) der einzelnen Flächen nimmt wie folgt zu $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ [67, 68]. Experimentelle Arbeiten von Huang et al. [64] deuten jedoch daraufhin, dass die Oberflächenenergie von $\{110\}$ -Flächen geringer ist als von $\{100\}$ -Flächen.

Da die Oberflächenenergie bei einem Wachstum im Gleichgewicht minimiert wird [69], bilden sich unter diesen Bedingungen bevorzugt Oktaeder aus. Durch Änderung der Synthesebedingungen wie erhöhte Temperaturen [68] oder Dotierungen [70] werden die abgeschnittenen Flächen ausgebildet.

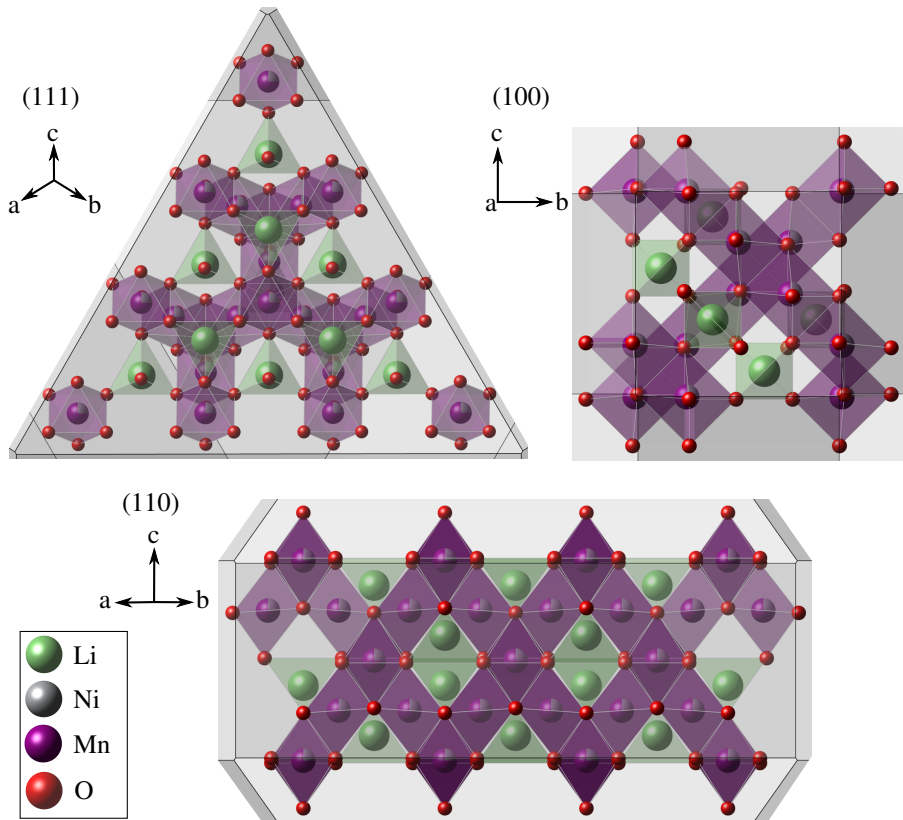


Abbildung 4.8: Schematische Verteilung der Atome auf den unterschiedlichen Kristallflächen (111), (110) und (100). In der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Erstellt mit der Software VESTA [41].

Die Zyklenstabilität sowie die Leistungsfähigkeit des Spinells hängen mit den ausgeprägten Kristallflächen zusammen. So zeigen abgeschnittene Oktaeder deutlich reduzierte Kapazitäten bei höheren C-Raten und auch der Kapazitätserhalt wird geringer [58]. Diese verringerte Stabilität hängt mit der hohen Instabilität vor allem der $\{110\}$ -Flächen zusammen.

Partikelgröße

Neben der Kristallform hat auch die Partikelgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Elektrochemie. Generell bieten kleinere Partikel aufgrund der größeren Oberfläche eine bessere Anbindung an den Elektrolyt. Zusätzlich weisen Nanopartikel höhere Diffusionskoeffizienten auf. Somit wird die Leistungsfähigkeit durch Nanopartikel deutlich

erhöht [61, 71]. Allerdings führt eine höhere aktive Oberfläche auch zu beschleunigten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt und somit einer schnelleren Degradation der Zelle. Dagegen wird durch größere Partikel zwar die Leistungsfähigkeit aufgrund längerer Diffusionspfade des Lithiums verringert, allerdings laufen auch die Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt langsamer ab. Zusätzlich kann bei größeren Partikeln aufgrund einer höheren Schüttdichte auch eine höhere volumetrische Energiedichte erreicht werden [61].

4.4 Bisherige Entwicklungen

Hier soll ein kurzer Literaturüberblick über aktuelle Entwicklungen bezüglich der genannten Lösungsansätze gegeben werden. Die Lösungen werden im Hinblick auf einen reduzierten Kapazitätsverlust in LNMO//Graphit-Zellen aber auch bei der Tiefentladung betrachtet.

4.4.1 Coating – Überblick über bekannte Beschichtungen

In Bezug auf Kathodenmaterialien wurde bereits eine große Auswahl an Beschichtungsmaterialien untersucht (s. Tab. 4.2).

Als Beschichtungsmaterial für den Hochvoltspinell wurden davon bisher die Oxide, Metalle, Phosphate sowie BiOF und LiPON untersucht. Dabei zeigt zum Beispiel eine Beschichtung des Spinells mit ZnO signifikante Verbesserungen in der Hochtemperaturstabilität [72] wogegen Al_2O_3 und Bi_2O_3 die Lithiumionendiffusion bzw. die Elektronenleitfähigkeit verbessern [73]. In den meisten Fällen wird Lithiummetall als Anodenmaterial verwendet. Studien, die sich mit dem für die Anwendung relevanten Anodenmaterial, Graphit und dem beschichteten Spinell als Kathodenmaterial beschäftigen, gibt es bisher nur wenige. Als Beispiel sei hier eine Arbeit von Xiao et al. [74] genannt, in der Al_2O_3 als Beschichtungsmaterial untersucht wird.

Abgesehen von der großen Vielfalt der verschiedenen Materialien gibt es verschiedene Arten der eigentlichen Beschichtung. Das heißt, die Morphologie der Beschichtung auf dem Wirtsmaterial kann, je nach Prozess, sehr stark variieren. Mehrere dieser Möglichkeiten sind in Abbildung 4.9 nach Chen et al. [75] aufgezeigt. Sie unterscheiden sich sowohl in dem Grad der Oberflächenbedeckung als auch in der Stärke der Beschichtung.

Eine raue Beschichtung wird typischerweise erreicht, wenn das Aktivmaterial mit den Edukten des Beschichtungsmaterials gemischt und anschließend kalziniert wird. Dabei

Tabelle 4.2: Eine Auswahl von aus der Literatur bekannten Beschichtungen.

Oxide	Metalle	Fluoride	Phosphate	Sonstige
MgO [76] ¹	Au [77] ²	LiF [78] ¹	FePO ₄ [79] ²	BiOF [80] ²
ZnO [72, 73] ²		SrF ₂ [81] ¹	AlPO ₄ [73] ²	LiPON [82] ²
TiO ₂ [83] ³		AlF ₃ [84] ²	ZrP ₂ O ₇ [85] ²	C [86] ³
ZrO ₂ [85] ²		LaF ₃ [87] ¹		Li ₂ CO ₃ [88] ³
SnO ₂ [89] ²		FeF ₃ [90] ¹		Li ₂ O·2B ₂ O ₃ [91] ³
LiAlO ₂ [92] ²		ZrF _x [93] ³		
Bi ₂ O ₃ [73] ²		Li ₂ TiF ₆ [94] ³		
Al ₂ O ₃ [73, 74, 92] ²				

¹ Beschichtung auf LiMn₂O₄

² Beschichtung auf LNMO und Derivaten

³ Untersucht bei sonstigen Aktivmaterialien

Dick gedruckte Materialien wurden im Zusammenhang mit Graphitanoden untersucht

wird das Aktivmaterial an einigen Stellen relativ dick, an anderen Stellen dafür aber gar nicht aufgetragen. Bei der Kern-Schale-Struktur [engl. core-shell] wird das Aktivmaterial beispielsweise mit einem weiteren Kathodenmaterial beschichtet, welches nicht oder nur wenig mit dem Elektrolyt reagiert. Diese Struktur wird zum Beispiel beim Beschichten des LMO-Spinells (mit LiCoO₂ mittels Sol-Gel-Verfahren oder dem Einsatz einer Mikroemulsion mit anschließender Kalzinierung erreicht, wobei sich an der Oberfläche eine neue Spinellphase (Li_{1+x}Mn_{2-x}CO_xO₄) bildet [95]. Als Nachteil dieser Struktur kann sich aber eine verringerte Lithiumdiffusion aufgrund der hohen Beschichtungsstärke einstellen. Die Beschichtung mit einem ultradünnen Film stellt theoretisch eine ideale Beschichtung dar. Bei dieser Variante kommt der Elektrolyt nicht mit dem Aktivmaterial in Kontakt, wodurch Reaktionen mit dem Elektrolyt verhindert bzw. verringert werden. Aufgrund der geringen Dicke von < 1 nm, werden sowohl die

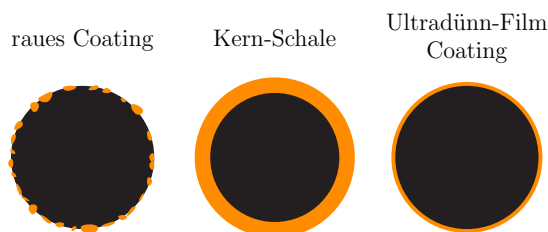


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung unterschiedlicher Coating Typen nach Chen et al. [75].

Lithiumdiffusion als auch der Elektronentransport nur geringfügig beeinträchtigt. Erreicht werden kann eine solche Beschichtung durch die Atomlagenabscheidung [engl. Atomic-Layer-Deposition] (ALD) [75].

Methoden für die Beschichtung

In der Literatur sind verschiedene Verfahren für die Beschichtung von Kathodenmaterialien bekannt. Dazu zählen nasschemische Reaktionen (z.B. für Al_2O_3), Sol-Gel-Prozesse (z.B. SnO_2 , Al_2O_3), Fällungsreaktionen (z.B. Li_2TiF_6 , AlF_3), Oberflächenfluorierung und ALD (z.B. Al_2O_3 und ZnO). Im Zuge dieser Arbeit wurde die in Lieser et al. [96] beschriebene Sol-Gel-Synthese für das Beschichtungsmaterial ZrF_x untersucht.

4.4.2 Dotierungen – Überblick über bekannte Dotierungen

Neben der Beschichtung stellt eine Dotierung bzw. Substitution von Mangan und Nickel mit Übergangsmetallen eine Möglichkeit dar, das (elektro-)chemische Verhalten zu beeinflussen. Im Allgemeinen werden dabei Kationen in das Material eingebracht. Ein Austausch der Sauerstoffanionen (z.B. mit Fluor) ist aber auch eine Möglichkeit der Materialverbesserung.

Insgesamt soll durch die Dotierung eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften erreicht werden. Die Wahl der verwendeten Dotierungselemente ist abhängig von den Parametern, welche beeinflusst werden sollen. Im Folgenden werden einige verbreitete Dotierungselemente sowie der Grund für die Verwendung dieser Elemente aufgelistet.

Eisen reduziert die Ordnung der Mangan- und Nickelionen und stabilisiert so die ungeordnete $Fd\bar{3}m$ Struktur [13]. Die Bildung einer Steinsalz-Fremdphase wird reduziert [57] und die Leistungsfähigkeit des Spinells wird erhöht [13].

Titan führt zu einer leichten Erhöhung des $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ -Potenzials, schnellerer Lithiumdiffusion und einer besseren Leistungsfähigkeit [15]. Die erhöhte Lithiumdiffusion kann auf einen größeren Gitterparameter des Spinells zurückgeführt werden. Dieser nimmt, aufgrund des größeren Radius des Ti^{4+} ($0,61 \text{ \AA}$ [97]) verglichen mit Mn^{4+} ($0,53 \text{ \AA}$ [97]), proportional zum Titangehalt zu [98]. Größere Titangehalte führen aber zu reduzierten Kapazitäten [99].

Cobalt führt in geringen Mengen zu prinzipiell ähnlichen Effekten wie eine Dotierung mit Eisen [57]. Die Ordnung wird jedoch deutlich stärker reduziert. Insgesamt zeigt sich, verglichen mit Eisen, ein negativer Effekt auf die Energieeffizienz, wenn das Material bis zu 2,0 V vs. Li/Li⁺ entladen wird.

Aluminium dotierte LNMO-Spinelle liegen im Gegensatz zu LNMO-Spinellen mit anderen Dotierungselementen in der geordneten $P4_332$ -Struktur vor [100]. Weiterhin führt Aluminium zu einer leichten Erhöhung der Kapazität durch verbesserte Kinetik oder andere mikrostrukturelle Effekte [101]. Insgesamt sind Dotierungen mit Aluminium bei den Hochvoltspinellen jedoch nicht sehr weit verbreitet.

Ruthenium führt zu einer deutlichen Verbesserung der Leistungsfähigkeit und der elektrochemischen Performance [99]. Ebenso wie bei Eisen wird der Anteil einer Li_xNi_{1-x}O-Fremdphase reduziert und die elektronische Leitfähigkeit sowie die Lithiumionendiffusivität nimmt zu [102]. Nach Wang et al. [102], weist der Ru-dotierte Spinell außerdem eine gute strukturelle Stabilität auf.

Fluor wird mit dem Ziel einer erhöhten Temperaturstabilität [103] als Dotierung verwendet. Ein weiteres Ziel ist die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften. Durch die Dotierung mit Fluor wird ebenfalls eine Erhöhung des Gitterparameters erreicht, in dem die Substitution von O²⁻ durch F⁻ zu einer Reduktion von Mn⁴⁺ zu Mn³⁺ führt. Gleichzeitig wird durch diesen Effekt die Leitfähigkeit des Materials erhöht [101]. Arbeiten von Binder et al. [16] und Höweling et al. [104] zeigen zudem, dass durch eine Dotierung mit Fluor die Tiefentladung des Spinells signifikant stabilisiert werden kann.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einheitlicher Prozess verwendet, über den alle Proben hergestellt wurden. Dieser Prozess wird hier beschrieben. Im nächsten Abschnitt folgen die Modifizierungen und oder nachträglichen Behandlungen des Materials, die verwendet wurden, um Dotierungen oder Beschichtungen des Materials zu erhalten. Es handelt sich um ein zweistufiges Syntheseverfahren (s. Abb. 5.1), basierend auf Arbeiten von Schroeder et al. [105]. In Tabelle C.1 sind alle verwendeten Chemikalien aufgelistet.

1. Stufe

In der 1. Stufe wurde eine wässrige Lösung aus den entsprechenden Acetaten hergestellt. Dazu wurden Li-, Ni- und Mn-Acetat zunächst einzeln in Wasser gelöst und in einem molaren Verhältnis von 1:0,5:1,5 vermischt. Aus dieser wässrigen Lösung wurde durch Sprühtrocknung (Mobile Minor 2000 von Niro A/S) der Spinell-Präkursor hergestellt. Die Eingangstemperatur des Sprühtrockners wurde dabei auf 250 °C und die Ausgangstemperatur auf 115 ± 5 °C gesetzt.

Bei dem so gewonnenen Präkursor wurde kein Unterschied zwischen der Fein- und der Grobfraction gemacht. Das gesamte Material wurde gemischt und in einem Aluminiumoxid-Tiegel thermisch zersetzt. Für die Temperaturbehandlung wurden VMK-1400 Öfen von Linn High Therm verwendet. Hierzu wurde eine Heizrate von 5 K min^{-1} eingestellt und auf eine Temperatur von 500 °C geheizt und für 2 h gehalten, bevor auf Raumtemperatur (20 °C) abgekühlt wurde. Nach diesem ersten Temperaturschritt wurde die Probe ebenfalls mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf 800 °C geheizt und wiederum für 2 h auf der Temperatur gehalten. Im ersten Schritt wurde sichergestellt, dass die organischen Bestandteile ausgebrannt wurden und daraufhin wurde der Spinell auf eine übliche Synthesetemperatur aufgeheizt. Das Produkt wurde anschließend in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) wässrig aufgemahlen. Hierfür wurden Yttrium stabilisierte ZrO_2 -Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm bei 200 U min^{-1} und einer Mahldauer von 24 h verwendet. Wenn nicht anders erwähnt,

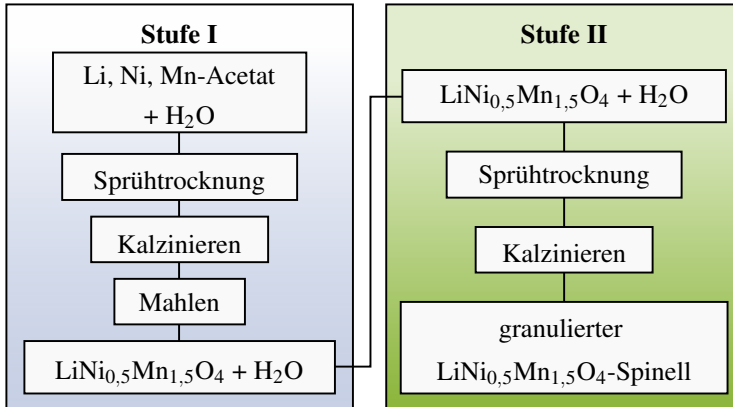


Abbildung 5.1: Genereller zweistufiger Syntheseprozess.

wurde ein Verhältnis von 40 g Spinell zu 40 g Mahlkugeln und 51 ml H₂O verwendet. Nach 23 h mahlen wurde der Mahlvorgang unterbrochen und es wurde eine Lösung aus 1 g Polyethylenglycol (PEG) in 51 ml H₂O hinzugegeben. Das PEG dient als Binder für die Stabilisierung der Granalien vor der Kalzinierung.

2. Stufe

Für eine bessere Verarbeitbarkeit sowie um eine poröse Struktur zu erhalten, die der Elektrolyt durchdringen kann, wurde das Material daraufhin in der zweiten Stufe wiederholt durch Sprühtrocknung verarbeitet. Durch diesen weiteren Schritt wurde eine Granulierung des Materials erzielt. Dieses Granulat wurde daraufhin bei der gewünschten Zieltemperatur kalziniert und der fertige Spinell konnte mit einer hohen Phasenreinheit gewonnen werden. Im Allgemeinen wurde in diesem letzten Schritt eine Temperatur von 780 °C gewählt.

5.2 Materialien - Nomenklatur und Synthesebesonderheiten

In diesem Abschnitt wird die in der Arbeit verwendete Nomenklatur der verschiedenen Materialien, sowie die Abweichungen der Synthese zu dem generellen Prozess erläutert. Die Reihenfolge der Materialien orientiert sich an dem chronologischen Auftreten der Materialien innerhalb der Arbeit. In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht über alle verwendeten Materialien gegeben.

Tabelle 5.1: Liste der verwendeten Proben.

Probenname	Dotierung ^a	Beschichtung	Sonstiges
LNMTO	Ti _{0,03}	-	-
LNMO-ZF _{Ref}	-	-	-
LNMO- 2,5ZF	-	2,5 Gew.% ZrF _x	-
LNMF _e TO-noF	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	-
LNMF _e TO-noF700	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	n.T. ^b 700°C
LNMF _e TO-noF750	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	n.T. ^b 750°C
LNMF _e TO-F600	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	-
LNMF _e TO-F700	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	-
LNMF _e TO-F750	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	-
LNMRuTO _{mod}	Ru _{0,1} Ti _{0,03}	-	-
LNMRuTO _{HT}	Ru _{0,1} Ti _{0,03}	-	n.T. ^b 1000°C (o.H. ^c) + 800°C
LNMF _e TO _{mod}	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	-
LNMF _e TO _{HT}	Fe _{0,1} Ti _{0,03}	-	n.T. ^b 1000°C (o.H. ^c) + 800°C

^a Angabe in Mol pro Mol Spinell, Ti wird dotiert Fe oder Ru werden für Mn substituiert

^b n.T.: nachträgliche Temperaturbehandlung

^c o.H.: ohne Haltezeit

5.2.1 LiNi_{0,5}Mn_{1,47}Ti_{0,03}O₄ (LNMTO)

Als LNMTO wird ein mit 0,03 mol Ti dotierter Spinell bezeichnet. Für die zusätzliche Titandotierung wurde zu Beginn der zweiten Stufe ein „LTO“-Sol zu dem Spinell gegeben und Ethanol anstelle von Wasser als Lösungsmittel verwendet. Die Synthese wurde in der Arbeit von Schroeder et al. [105] beschrieben. Die Wahl des Ti-Gehalts beruht ebenfalls auf dieser Vorarbeit. Das „LTO“-Sol bestand aus einer Lösung von Lithiumacetat, Tetra-n-butylorthotitanat und Essigsäure in einem Verhältnis von 1,33:1,67:1,67. Das zusätzliche Lithium wurde eingebracht, um einen leichten Lithiumverlust während der Synthese auszugleichen.

Der weitere Verlauf der Synthese entspricht dem allgemeinen Verfahren.

5.2.2 LNMO-ZF

Bei LNMO-ZF handelt es sich um einen LNMO-Spinell, welcher nachträglich mit Zirkoniumfluorid (ZrF₄) beschichtet wurde. Die eigentliche Materialsynthese entspricht somit dem Standardprozess (s. Abb. 5.1). Für die Beschichtung wurde eine Lösung aus Zirkoniumacetat in Aceton hergestellt und ein Überschuss von Trifluoressigsäure hinzugegeben. In diese Lösung wurde der granulierten Spinell gegeben und das Lösungsmittel über Sprühtrocknen oder im Rotationsverdampfer entfernt. Das Beschichtungsmaterial

lagert sich so an der Oberfläche des Spinellpulvers an. Abschließend wurde das Pulver in einem Ofen (VMK-135-S, Linn High Therm) kalziniert, wobei das gewünschte Zirkoniumfluorid entstand. Das Material wurde bei 400 °C mit 2 h Haltezeit bei einer Heizrate von 0,1 K min⁻¹ kalziniert.

Der Anteil der Beschichtung wurde auf 2,5 Gew.% (LNMO-2,5ZF) eingestellt. Das beschichtete Pulver wurde mit einer unbeschichteten LNMO-Probe (LNMO-ZF_{Ref}) der gleichen Charge verglichen, um die Einflüsse der Beschichtung besser charakterisieren zu können. Die Referenzprobe wurde der gleichen thermischen Behandlung wie die beschichtete Probe unterzogen.

5.2.3 LiNi_{0,5}Mn_{1,37}Fe_{0,1}Ti_{0,03}O₄ (LNMF_eTO)

Im Fall des Eisen und Titan dotierten LNMO wurde der zweistufige Prozess bereits zu Beginn geändert. Die gesamte Synthese und erste elektrochemische Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer Masterarbeit von D. Stenzel [106]. Das Eisen, welches als Substitution für Mangan in den Spinell eingebracht werden sollte, wurde direkt zu Beginn der Synthese in Form von Eisennitrat in die Lösung der Metallacetate gegeben. Der Eisengehalt wurde auf 0,1 Mol Äq. festgesetzt. Für die zusätzliche Titandotierung wurde vergleichbar zu der Synthese des LNMTO eine lithium- und titanhaltige Lösung zu Beginn der zweiten Stufe zu dem LNMO-Pulver gegeben. Anstelle des Tetra-n-Butylorthotitanats wurde hier Titanisopropoxid als Edukt verwendet. Das Titanisopropoxid wurde zunächst in Essigsäure gelöst, bevor Wasser und schließlich die Suspension des aufgemahlten Spinells hinzugegeben wurden. Die Sprühtrocknung sowie die Kalzinierung folgten wieder dem Prozess aus Abschnitt 5.1.

Fluorierung

Der LNMF_eTO-Spinell dient als Referenzmaterial und als Ausgangsmaterial für eine Fluorierungsreihe. Um eine gleichbleibende Zusammensetzung des Spinells bei unterschiedlichen Fluorgehalten zu gewährleisten, wurde eine nachträgliche Fluorierung durchgeführt. Die Fluorierung erfolgte über eine Festkörper-Gas-Reaktion. Als Fluorierungsmittel wurde CoF₃ ausgewählt. Bei einer thermischen Behandlung kommt es zu einer Zersetzung des CoF₃ und eine Fluoratmosphäre wird gebildet [107]. Die Probe wurde als Pulver in einen kleinen Nickeltiegel gegeben, welcher in einem größeren, geschlossenen Nickeltiegel positioniert wurde. Innerhalb des größeren Nickeltiegels wurde zusätzlich ein Aluminiumoxidtiegel mit 1 g CoF₃ gegeben. Eine thermische Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen (600 °C, 700 °C und 750 °C) bei einer Halte-

zeit von jeweils 10 h führte zu einem fluorierten LNMFeTO-Spinell mit unterschiedlichen Fluorgehalten (LNMFeTO-F). Benannt wurden die einzelnen Materialien nach der Fluorierungstemperatur als LNMFeTO-F600, LNMFeTO-F700 und LNMFeTO-F750. Neben den fluorierten Proben wurden zwei Proben des Ausgangsspinells dem gleichen Temperaturprogramm unterzogen. Diese Proben dienen als Referenz, um den Effekt der Fluorierung auf die Elektrochemie bestätigen zu können. Die Referenzproben werden ebenfalls nach der Synthesetemperatur benannt (700 °C: LNMFeTO-noF700, 750 °C: LNMFeTO-noF750).

5.2.4 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,37}\text{Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_4$ (LNMRuTO)

Die Synthese des Ruthenium dotierten Spinells erfolgte über den Standardprozess. Ruthenium wurde als Ruthenium(III)acetat-Lösung in den Spinell in der 1. Stufe eingebracht. Das Titan wurde hier bereits im ersten Schritt in der Form einer Lösung von Titanisopropoxid in Essigsäure hinzugegeben.

Die Röntgenbeugung zeigt bei dem auf diese Weise hergestellten Material allerdings eine RuO_2 -Fremdphase (s. Abb. 5.2). Das Ruthenium wurde bei Verwendung des Standardsyntheseprozesses nicht nachweisbar in die Spinellstruktur eingebaut.

Um dennoch einen Einbau des Rutheniums in die Struktur zu erreichen, wurde die Synthese nach Schritt 1 abgewandelt. Vergleichbar der Synthese von Kiziltas-Yavuz et al. [108] wurde das Material nach dem ersten Schritt aufgemahlen. Daraufhin wurde es auf eine Temperatur von 1000 °C aufgeheizt und anschließend bei 800 °C für 10 h ausgelagert. Bei diesem Mahlschritt wurden 3 mm ZrO_2 Mahlkugeln verwendet und es wurden jeweils 10 g Spinell mit 30 g Mahlkugeln in einem ZrO_2 -Mahlbecher trocken aufgemahlen. Röntgendiffraktogramme zeigen nach diesem „Mischoxid“-Zwischenschritt nur noch ein sehr geringes Vorkommen der RuO_2 -Fremdphase (s. Abb. 5.2). Nach dem Kalzinieren wurde das Material wiederum wässrig aufgemahlen, bevor es durch Sprühtrocknung granuliert wurde. Hierbei wurden 120 g Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm und 100 ml H_2O für 40 g Pulver verwendet. Die modifizierte Synthese ist in Abbildung D.3 dargestellt. Der hergestellte Spinell wird als LNMRuTO_{mod} bezeichnet.

Modifizierung des Gefüges und Vergleich mit Eisen

Neben der Zusammensetzung kann, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, auch die Partikelmorphologie einen signifikanten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten haben. Wie sich in Vorversuchen zeigte, hat das Temperaturprogramm einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie. Daher wird neben dem LNMRuTO_{mod} auch ein Spinell

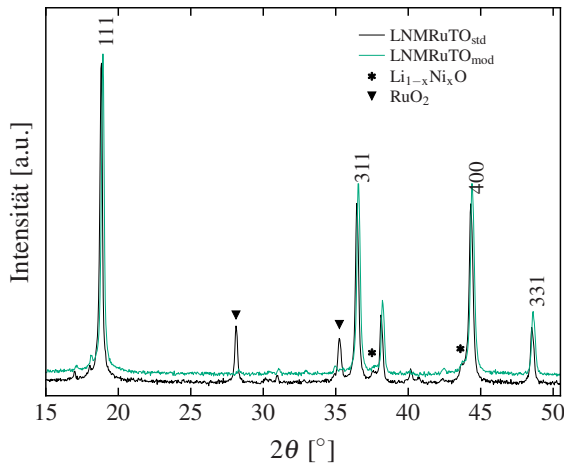


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramme des nach dem Standardsyntheseverfahren hergestellten Ru- und Ti-dotierten Spinells (LNM RuTO_{std}) sowie des Spinells nach der modifizierten Synthese (LNM RuTO_{mod}).

untersucht, der einer zusätzlichen Temperaturbehandlung unterzogen wurde. Hierfür wurde ein zu der Temperaturbehandlung während des Zwischenschritts analoges Temperaturprogramm eingesetzt (s. Abb. D.3). Es wurde mit 5 K min^{-1} auf 1000 °C aufgeheizt und ohne einen Halteschritt mit 5 K min^{-1} auf 800 °C abgekühlt. Diese Temperatur wurde für 12 h gehalten, bevor wiederum mit 5 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das auf diese Weise dargestellte Material wird als LNM RuTO_{HT} bezeichnet.

Um einen direkten Vergleich zwischen einer Dotierung des Spinells mit Eisen und mit Ruthenium durchführen zu können, wurde ein Eisen und Titan dotierter Spinell mit dem gleichen Verfahren hergestellt. Ein Teil des Materials wurde wiederum einer zusätzlichen Temperaturbehandlung unterzogen. Es können somit die Ruthenium dotierten Spinelle (LNM RuTO_{mod} bzw. LNM RuTO_{HT}) mit den Eisen dotierten Spinellen (LNM FeTO_{mod} bzw. LNM FeTO_{HT}) verglichen werden.

5.3 Elektrochemische Charakterisierung

5.3.1 Kathodenherstellung

Für die Herstellung der Kathodenschichten wurde ein homogener Schlicker aus dem Spinellpulver, Ruß (C-Nergy Super C65, Timcal) und PVDF Binder (Solef PVDF

5130/1001, Solvay) hergestellt. Verwendete Gewichtsverhältnisse von AM zu Ruß und Binder sind 80:10:10 (nur LNMTO-Zellen) und 85:10:5. Als Lösungsmittel diente N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Merck). Der Schlicker wurde auf eine Aluminiumfolie gegossen, welche als Stromableiter diente. Die Spaltweite betrug $200\ \mu\text{m}$. Die Flächenbeladung der resultierenden Schichten war stark abhängig von dem verwendeten AM. Eine Tabelle mit den Mittelwerten der Flächengewichte ist im Anhang zu finden (s. S. 187, Tab. C.4). Nach dem Gießen der Schicht wurde diese für 24 h bei $80\ ^\circ\text{C}$ getrocknet.

5.3.2 Zellbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Bauweisen von Lithiumionenzellen für die elektrochemische Charakterisierung verwendet (s. Abb. 5.3). Beide Zelltypen sind im sogenannten Swagelok-Typ mit Stahlstempeln als Stromleiter und einem Teflongehäuse von Swagelok® als Verbindung aufgebaut. Standardmäßig wurde der 2-Elektrodenaufbau verwendet. Bei einer 3-Elektrodenzelle wird eine zusätzliche Referenzelektrode aus Lithiummetall eingesetzt. Neben den Swagelok-Zellen wurden für *in situ* XRD Messungen Pouch-Zellen eingesetzt.

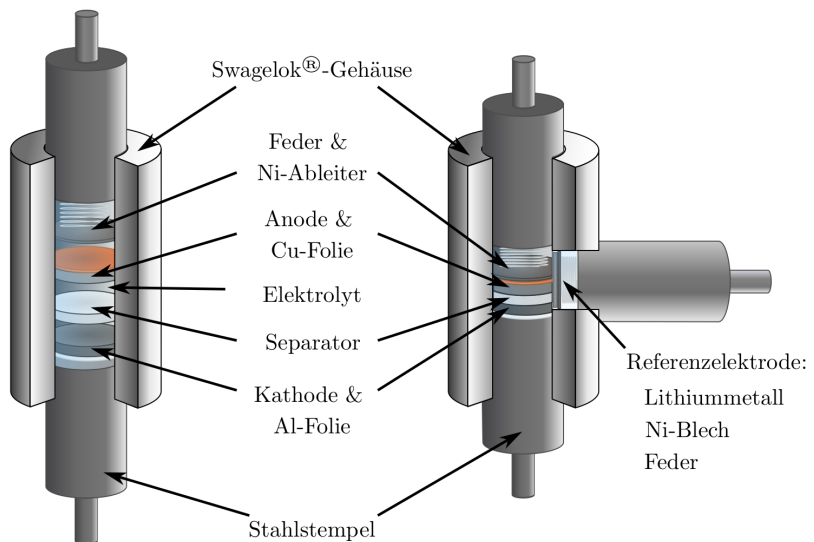


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau von Lithiumionenzellen im Swagelok-Typ. (links: 2-Elektrodenaufbau, rechts: 3-Elektrodenaufbau).

Die Zellen wurden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (< 1 ppm H_2O) zusammengebaut. Als Separator wurde der Glasfaserfilter GF/C (Whatman) verwendet. Für Temperaturreihen wurde allerdings ein Trilayer PP/PE/PP-Separator (Celgard) eingesetzt. LP30 (EC:DMC im Verhältnis von 1:1 und 1M LiPF_6) von Merck bzw. BASF wurde als Elektrolyt verwendet, wobei bei den 2-Elektrodenzellen $120 \mu\text{l}$ und bei 3-Elektrodenzellen das doppelte Volumen verwendet wurde. Als Standardanodenmaterial dienten Lithiummetall und Graphit ($10,2 \pm 0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ Flächenbelastung). Als Referenzelektrode wurde im Fall der 3-Elektrodenzellen ebenfalls Lithiummetall verwendet.

5.3.3 Batterietests

Es wurden verschiedene Arten von Batterietests durchgeführt. Die Standardparameter dieser Tests sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Soweit im Text nicht anders erwähnt, wurden diese Parameter angewendet.

Galvanostatische Tests

Galvanostatische Messungen wurden an BT2000 (Arbin Instruments) und an Liccy (KIT-IPE) Systemen durchgeführt. Bei einer galvanostatischen Messung wird ein konstanter Lade- und Entladestrom eingestellt und über den gesamten Batterietest konstant gehalten. Bei der Untersuchung der Reaktionskinetik in LNMO//Graphit-Zellen wurden zu Beginn des Tests zwei Zyklen mit einem geringeren Strom durchgeführt. Der verringerte Strom entspricht einer C-Rate von $C/20$ und dient der Formierung der Zelle bzw. dem Ausbilden der SEI und soll ein stabileres zyklieren ermöglichen.

Die angegebene C-Rate bei den Batterietests bezieht sich immer auf das Zyklieren von 1 Li Äq.. Daher wird ein Halbzyklus bei einer Zyklisierung zwischen 2,0 und 5,0 V vs. Li/Li^+ bei einer angebenen Rate von $C/2$ in 4 h und nicht in 2 h abgeschlossen. Die Angabe wurde gewählt, um Zyklentests in beiden verwendeten Spannungsbereichen vergleichbar zu halten.

Galvanostatische Tests bilden den Standard der elektrochemischen Charakterisierung in dieser Arbeit. Im Normalfall wurde eine C-Rate von $C/2$ verwendet und ein Test wurde für 200 Zyklen durchgeführt. Die Tests wurden immer symmetrisch durchgeführt, es wird also immer die gleiche C-Rate für das Laden wie für das Entladen verwendet. Als Entlade- bzw. Ladeschlussspannung wurden 3,5 und 5,0 V vs. Li/Li^+ gewählt. Für eine Zyklisierung von mehr als einem Lithium pro Mol wurde das Spannungsfenster nach unten erweitert (2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li^+). In einigen Fällen wurden weitere Variationen des Entladeschlusskriteriums eingesetzt. Dies sind eine Spannung von 2,3 V vs. Li/Li^+

Tabelle 5.2: Standardparameter der Batterietests.

Test	Spannungsbereich [V vs. Li/Li ⁺]	C-Rate	Spannungsvorschub- rate [V s ⁻¹]
Zyklentest _{normal}	3,5 - 5,0	C/2	-
Zyklentest _{Tief}	2,0 - 5,0	C/2	-
Leistungstest	3,5 - 5,0	C/20 - 10C	-
Cyclovoltammetrie _{normal}	3,5 - 5,0	-	20 μV s ⁻¹
Cyclovoltammetrie _{Tief}	2,0 - 5,0	-	20 μV s ⁻¹

sowie eine festgelegte spezifische Kapazität. Hierauf wird an der entsprechenden Stelle noch einmal gesondert hingewiesen.

Während einer galvanostatischen Messung wurde an den BT2000 Testsystemen alle 10 Zyklen eine Messung des inneren Widerstandes (IR) durchgeführt. Standardmäßig wurde diese vom Ladezustand abhängige Größe bei 4,7 V vs. Li/Li⁺ (ca. 50 % SOC) gemessen. Hierfür wurde eine interne Methode des Testsystems eingesetzt [109]. Durch das Anlegen von 10 Stromimpulsen mit einer Länge von 80 ms und einer Amplitude von $I_{IR} = \pm 0,1$ mA in Bezug auf den Entladestrom I_0 kann dieser über Gl. 5.1 bestimmt werden.

$$IR = \frac{\sum_{i=1}^{10} [U_i(I_0 + I_{IR}) - U_i(I_0 - I_{IR})]}{10} / [2I_{IR}] \quad (5.1)$$

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie Messungen wurden an einem BT2000 Batterietester durchgeführt. Das Spannungsfenster wurde auf 3,5 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ oder 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li⁺ festgelegt. Wenn nicht anders erwähnt, wurde die Spannungsvorschubgeschwindigkeit auf 20 μV s⁻¹ gesetzt.

Leistungstest

Leistungstests wurden eingesetzt, um die Abhängigkeit der Kapazität der Materialien von den angelegten C-Raten und damit die Leistungsfähigkeit zu ermitteln. Ein typischer Leistungstests geht von C/20 bis 10C wobei bei C/20 bis C/5 jeweils 2 Zyklen und ab C/2 jeweils 10 Zyklen durchgeführt wurden. Ebenfalls wurde der Ladestrom ab C/2 konstant gehalten und entspricht somit immer einer Rate von C/2. Nach dem

die Zelle bei 10C getestet wurde, wurde die Entladerate erneut für 20 Zyklen bei C/2 getestet, um so einen Vergleich zum Beginn des Leistungstests ziehen zu können.

5.4 Analytik

Unabhängig von der elektrochemischen Charakterisierung wurden verschiedene analytische Methoden für die Bestimmung struktureller, chemischer sowie physikalischer Eigenschaften eingesetzt. In diesem Abschnitt werden diese genannt, sowie die verwendeten Geräte und Standardmessparameter aufgezeigt.

Impedanz

Messungen der Leitfähigkeit ausgewählter Proben wurden mit der Impedanzanalyse durchgeführt. Hierfür wurden Pellets des ungesinterten Spinells hergestellt und bei den entsprechenden Synthesetemperaturen gesintert. Die Pellets wurden mit einem Durchmesser von 12 mm hergestellt. Nach dem Sintern wurden Gewicht, Durchmesser und Höhe bestimmt. Die Daten der Pellets sind in Tabelle C.11 aufgelistet. Die Pellets wurden daraufhin mit Gold besputtert. Gemessen wurde in einer Swagelok-Zelle. Kontaktiert wurde das Pellet auf beiden Seiten mit einer Titanfolie.

Durchgeführt wurde eine temperaturabhängige Messung bei Temperaturen von 100 °C bis 20 °C in 10 °C Schritten. Es wurde in einem Frequenzbereich von 5 mHz bis 4 MHz gemessen. Für die Messung wurde ein IM6 Impedanzspektrometer der Firma Zahner verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem eigenen Python-Skript.

Quecksilber - Porosimetrie

Die Porosität des Aktivmaterials hat eine entscheidende Bedeutung für die Anwendung in einer Lithiumionenbatterie. Daher wurden Messungen der Porosität durchgeführt. Hierzu wurde ein CEI Pascal 1.05 Porosimeter von Thermo Electron verwendet. Die relative Porosität des Materials ($P = VP/[VP + 1/\rho]$) wurde anhand des gemessenen spezifischen Porenvolumens (VP) für Poren unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes und der Dichte ρ des Materials berechnet. Der Schwellenwert dient dazu, zwischen tatsächlicher Porosität und Hohlräumen, welche sich zwischen mehreren Granulaten bilden können, zu unterscheiden.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde ein Supra 55 (Zeiss) eingesetzt.

Die Untersuchungen dienen der Analyse der Partikelmorphologie sowie der qualitativen Beurteilung von beispielsweise Beschichtungen des Aktivmaterials. Das REM ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet und wurde im Normalfall mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV betrieben. Für Übersichtsaufnahmen wurde der SE-Detektor und für Detailaufnahmen der InLens-Detektor verwendet.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche (A_{BET}) wurde anhand von Stickstoff Adsorptions-Isothermen, welche mit einem Gemini VII 2390 (Micromeritics GmbH) gemessen wurden, analysiert. Die Berechnung der Oberfläche wurde anhand der BET-Theorie durchgeführt [110].

Chemische Analyse

Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde die optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) verwendet*. Die Messungen wurden an einem OPTIMA 4300DV Spektrometer (Perkin-Elmer) durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Proben in Salpetersäure und/oder Salzsäure gelöst. Die Proben wurden dreimal gemessen, um die Konzentrationen der verschiedenen Elemente zu bestimmen. Die untersuchten Elemente sind abhängig von dem analysierten Material. Für die Analyse des Fluorgehalts wurde eine ionenselektive Elektrode verwendet. Die Berechnung der molaren Zusammensetzung wurde auf 1 Mol Lithium pro Mol Spinell bezogen.

Röntgenbeugung (engl. X-ray Diffraction) (XRD)

Für die strukturelle Analyse wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde ein D5005 Diffraktometer (Siemens) verwendet. Das Diffraktometer ist mit einer Cu-Anode und einem Sol-X Detektor ausgestattet. Messungen für die strukturelle Analyse wurden von 10° bis 100° 2θ durchgeführt. Die Schrittweite wurde auf $0,04^\circ$ eingestellt und die Messzeit pro Schritt betrug 12s. Rietveld Analysen wurden mit TOPAS 4.2 (Bruker AXS) durchgeführt.

in situ XRD Messungen* wurden an einem Huber Diffraktometer durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einer Drehanode ausgestattet (Mo-K α -Strahlung). Zweidimensionale Diffraktogramme wurden über einen Flächendetektor (Pilatus 300K-W) aufgezeichnet. Über die XRDUA Software wurden aus diesen integrierte Diffraktogramme

* Messungen durchgeführt von T. Bergfeldt, IAM-AWP

* Kooperation mit A. Stoll (IAM-KWT)

berechnet. Die Messungen wurden mit einer zeitlichen Auflösung von 300 s an Pouch-Zellen durchgeführt. Die Zellen wurden an einem speziellen Probenhalter (interne Entwicklung, KIT) befestigt. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte bei einer Rate von C/10 mithilfe eines IVIUM CompacStat Potentiostat.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die FTIR-Analyse wurde verwendet, um eine bessere Identifizierung der dominierenden Raumgruppe des Spinells zu ermöglichen, da sich die geordnete ($P4_332$) und die ungeordnete ($Fd3m$) Raumgruppe in der FTIR-Analyse deutlich unterscheiden. Eingesetzt wurde ein Vertex 70 Spektrometer von Bruker. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 700 cm^{-1} aufgezeichnet und über 15 Messungen gemittelt. Die Messung erfolgte an einem KBr-Pressling mit einer sehr kleinen Menge des Pulvers.

6 Hochvoltstabilität

Das Ziel einer Erhöhung der spezifischen Energie von Lithiumionenbatterien kann durch den Einsatz von Hochvoltmaterialien erreicht werden (s. Kapitel 1). Allerdings liegt die Stabilitätsgrenze kommerzieller Elektrolyte gegenüber der Kathode bei ca. 4,5 V [25, 26] und somit geringer als das Potenzial des LNMO-Spinells. Es kommt zu einem Kapazitätsverlust infolge von Zersetzungsreaktionen mit dem Elektrolyt (s. Abschnitt 3.1). Um diesen Kapazitätsverlust zu verringern, werden verschiedene Strategien verfolgt. Ein verbreiteter Ansatz ist eine Beschichtung des Aktivmaterials mit einer Schutzschicht aus chemisch sowie elektrochemisch inaktivem Material, welches für Lithiumionen durchlässig ist. Einige in der Literatur verwendete Beschichtungen sind in Abschnitt 4.4.1 beschrieben. Durch die Beschichtungen sollen dabei beispielsweise eine erhöhte Temperaturstabilität erreicht oder ablaufende Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt verhindert werden. In den meisten Fällen werden diese Untersuchungen an LNMO/Lithiummetall-Zellen durchgeführt. Es gibt nur wenige Arbeiten, die die Zyklenstabilität bei Einsatz einer Graphitanode untersuchen.

In diesem Kapitel wird auf die Problematik der Hochvoltstabilität einer Lithiumionenzelle mit dem LNMO-Spinell als Kathodenmaterial eingegangen. Hierzu wird zunächst die Reaktionskinetik des Kapazitätsverlustes untersucht. Im weiteren Verlauf wird diskutiert, in wie weit eine Beschichtung des AM den Kapazitätsverlust verringern kann und welche weiteren Möglichkeiten für eine Erhöhung der Zyklenstabilität bestehen.

6.1 Kinetik

In einigen Arbeiten konnten durch Beschichtungen mehr oder weniger deutliche Verbesserungen bezüglich der Zyklenstabilität erzielt werden [z.B. 74, 85]. Der tatsächliche Grad der Verbesserung ist aber abhängig von dem verwendeten Referenzmaterial. Das gleiche Material kann auch bei einer gleichen nominellen Zusammensetzung ein signifikant unterschiedliches elektrochemisches Verhalten aufweisen und macht somit einen Vergleich zwischen verschiedenen hergestellten Materialien schwierig.

Es ist von hohem Interesse eine Methode zu finden, die eine möglichst objektive Beurteilung eines Materials ermöglicht. Diese soll unabhängig von Unterschieden in der Zyklenstabilität sein, welche aus der Beladung, dem Zellaufbau und dem Vergleich zu dem verwendeten Referenzmaterial hervorgehen. Ein mögliches Verfahren ist die Bestimmung der Reaktionsraten, die zu dem Kapazitätsverlust der Zelle führen.

6.1.1 Lithiummetall- vs. Graphitanode

Lithiumionenbatterien erreichen aufgrund von elektrochemischen Nebenreaktionen[†] keine Effizienz von 100 %. Eine Coulombsche Effizienz (CE) von 1 würde bedeuten, dass jeglicher Strom der zum Laden verwendet wird, auch beim Entladen wieder genutzt werden kann. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn keine (elektro-)chemischen Nebenreaktionen ablaufen.

Die Coulombsche Effizienz wird häufig als Qualitätsmerkmal einer Zelle bzw. eines Kathodenmaterials herangezogen. Eine erhöhte CE wird beispielsweise als Indikator für einen niedrigeren Verlust von aktivem Lithium verwendet [112]. Smith et al. [113, 114] haben mehrere Arbeiten über die genaue Bestimmung der Coulombschen Effizienz veröffentlicht. Über die CE soll der Einfluss von Materialverbesserungen, aber auch Verunreinigungen auf die Zyklenstabilität quantifiziert werden.

Es ist richtig und sinnvoll eine hohe CE anzustreben, da jegliche Nebenreaktionen auf lange Sicht zu einem Versagen der Zelle führen können. Die Coulombsche Ineffizienz (1-CE) gibt nicht, wie teilweise angegeben*, direkt den Kapazitätsverlust pro Zyklus wieder. Daher ist die CE keine direkte Kennzahl für die Zyklenstabilität. Es ist anzunehmen, dass der Kapazitätsverlust auf den Verbrauch von aktivem Lithium in Nebenreaktionen zurückzuführen ist. Nicht alle auftretenden Nebenreaktionen müssen jedoch den Verbrauch von Lithium zur Folge haben. Die Coulombsche Effizienz hängt außerdem von der gewählten C-Rate [52, 115] ab und ein Vergleich der CE kann nur unter gleichen Testbedingungen stattfinden.

Neben den Testbedingungen spielt auch die verwendete Anode eine entscheidende Rolle. Ein Vergleich von einer LNMO/Lithiummetall- und einer LNMO/Graphit-Zelle zeigt dies eindrucksvoll (s. Abb. 6.1). Beide Zellen weisen eine gleiche CE aber unterschiedliche Verläufe der Entladekapazitäten auf. Bei der Lithiummetallanode ist die Kapazität weitgehend stabil, wogegen bei der Graphitanode eine geringere initiale Kapazität und ein deutlicher Kapazitätsverlust beobachtet wird. Es ist daher schwierig,

[†] vgl. Abschnitt 3.1 sowie [21, 111]

* vgl. Kim et al. [112]

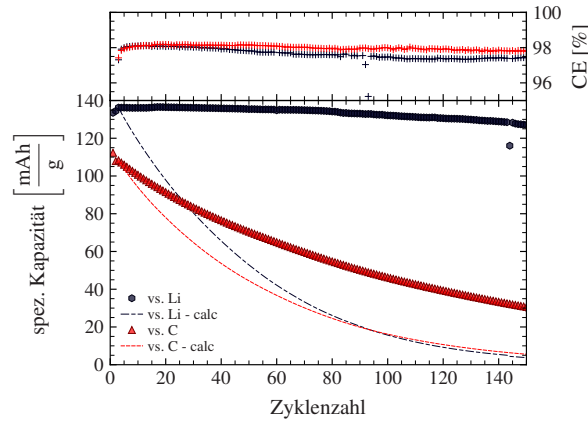


Abbildung 6.1: CE (oben) und spezifische Kapazität (unten) für eine Zelle mit Lithumanode (schwarz) und eine Zelle mit Graphitanode (rot) in Abhängigkeit von der Zykluszahl. Zusätzlich wurde der Verlauf der spezifischen Kapazität nach der Formierung (ab Zyklus 3) unter der einfachen Annahme berechnet, dass alle ablaufenden Nebenreaktionen direkt zu einem Kapazitätsverlust führen (Linien).

eine Verbesserung der Zyklenstabilität des LNMO-Spinells bei der Verwendung einer Lithiummetallanode festzustellen.

Anhand einer einfachen Rechnung soll dies verdeutlicht werden. Würden die CE direkt den Kapazitätsverlust wiedergeben, so würde Gl. 6.1 gelten.

$$q_x = q_{x-1} \cdot CE_x \quad \begin{array}{l} q \text{ spezifische Entladekapazität} \\ x \text{ Zykluszahl} \end{array} \quad (6.1)$$

In Abbildung 6.1 wurde diese Berechnung für die experimentellen Daten durchgeführt. Wie ersichtlich ist, gibt dieses Modell für beide Zellen einen deutlich zu starken Kapazitätsverlust an. Dies zeigt, dass anhand der CE keine Aussage über das aktive Lithium und über die Zyklenstabilität getroffen werden kann. Ein besserer Indikator ist der Kapazitätserhalt [eng. capacity retention] (CR).

6.1.2 Kapazitätsverlust

Um den Kapazitätsverlust quantifizieren zu können, ist es wichtig, dessen Ursachen zu verstehen. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, kann es hierfür mehrere Gründe geben. Es ist jedoch zu beachten, dass ein stabiles Zyklieren des LNMO-Spinells gegen Lithium möglich ist [116, 117]. In Annahme ist ein Kapazitätsverlust aufgrund einer Degradati-

on des Aktivmaterials unwahrscheinlich. In Höweling et al. [52] konnte gezeigt werden, dass ein Verlust von aktivem Lithium zu dem beobachteten Kapazitätsverlust führt. Der Verbrauch von aktivem Lithium kann anhand von 3-Elektrodenzellen untersucht werden. Als Elektrodenmaterialien wurden der Ti-dotierte Spinell (LNMTMO) als Kathode, Graphit als Anode und Lithiummetall für die Referenz verwendet. Die Graphitanoden wurden gegen kommerzielles NMC als Kathode in einem Spannungsbereich von 3,0 bis 4,2 V vs. Li/Li^+ vorzykliert und die Zellen wurden bei unterschiedlichen Ladezuständen auseinandergelassen (3,7 V: $\sim 50\%$ SOC und 3,0 V: 0% SOC). Die Graphitanoden wurden daraufhin mit Dimethylcarbonat (DMC) gereinigt und mit LNMTMO-Kathoden in den 3-Elektrodenzellen verbaut. Zusätzlich wurde eine weitere 3-Elektrodenzelle mit einer frischen Graphitanode verwendet. Durch das Vorzyklieren wird bereits die SEI aufgebaut und der initiale Lithiumverlust während der SEI-Bildung verringert. Der SOC von $\sim 50\%$ wurde gewählt, da die Anode bei diesem Ladezustand interkaliertes Lithium enthält und so eine zusätzliche Quelle für aktives Lithium darstellt.

Durch die Vorbehandlungen der Anoden zeigen sich unterschiedliche Degradationsverhalten (s. Abb. 6.2). Es ist deutlich erkennbar, dass die Vorzyklierung Vorteile gegenüber einer frischen Anode bringt. Der initiale Kapazitätsverlust ist bei der zyklerten aber delithiierten Zelle (LNMTMO_D) geringer als bei der Zelle mit frischer Anode

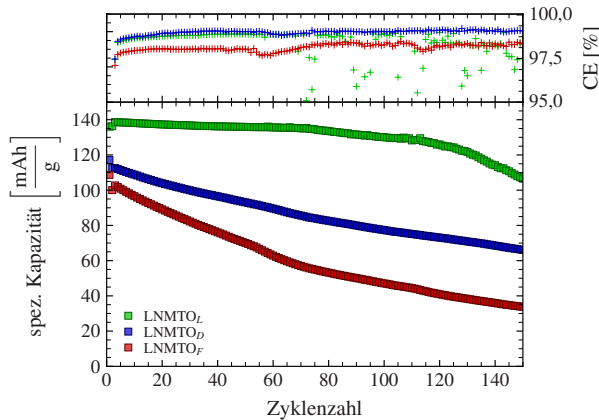


Abbildung 6.2: Entladekapazitäten (unten), CE (oben) von 3-Elektrodenzellen bei einer C-Rate von C/2. LNMTMO_L wurde mit einer vorlithiierten Graphitanode, LNMTMO_D mit einer vorzyklierten und damit einer Graphitanode mit bestehender SEI und LNMTMO_F mit einer frischen Graphitanode zyklert. Abbildung wurde verändert aus [52] entnommen.

(LNMTO_F), allerdings bleibt die Degradation der Kapazität mit der Zeit erhalten. Dagegen zeigt die Zelle mit lithiiertes Anode (LNMTO_L) eine deutlich verringerte Degradation über die ersten 120 Zyklen. Die Kapazität bleibt in diesem Bereich weitgehend konstant, im weiteren Verlauf kommt es jedoch zu einem Kapazitätsverlust.

Der Abfall der LNMTO_L-Zelle, sowie der Kapazitätsverlust der anderen Zellen lässt sich anhand der Spannungskurven erklären (s. Abb. 6.3). Zunächst wird der Kapazitätsverlust der LNMTO_F-Zelle diskutiert (Abb. 6.3a). Das Spannungsprofil der LNMTO//Lithiummetall-Halbzelle deutet nicht auf eine Degradation des LNMTO hin. Es zeigt sich am Ende des Entladens ein zunehmender SOC mit steigender Zyklenzahl, während sich die Form des Spannungsprofils nicht verändert. In der Abbildung ist dies anhand des hohen Potentials (ca. 4,6 V vs. Li/Li⁺) der Kathode beim Erreichen der Entladeschlussspannung zu erkennen. Das Entladen wird innerhalb des Ni⁴⁺/Ni²⁺-Plateaus abgebrochen. Mit zunehmender Zyklenzahl wird die Kapazität der Ni⁴⁺/Ni²⁺-Redoxreaktion immer geringer. Der Spinell wird also nicht mehr vollständig lithiiert. Da sich abgesehen von der geringeren Kapazität keine Änderung der Potenziallage sowie des Potenzialverlaufs ergibt, kann eine Schädigung des Spinells ausgeschlossen werden[‡].

Diese Annahme kann auch durch die LNMTO_L-Zelle bestätigt werden (s. Abb. 6.3b und [52]). Die Kathode erreicht über einen langen Zeitraum Spannungen von ca. 3,8 V vs. Li/Li⁺. Der Spinell wird somit nahezu vollständig lithiiert. Erst nach etwa 120 Zyklen ist der oben erwähnte Kapazitätsverlust erkennbar. Dieser tritt ein, obwohl die Potenziallage der Kathode weiterhin konstant bleibt. Dagegen verändert sich jedoch die Potenziallage der Anode grundlegend. Es kommt nach ca. 40 bis 50 mAh g⁻¹ zu einem sprunghaften Anstieg des Potentials, der auch anhand der Vollzelle erkennbar ist. Es ist aufgrund dieses untypischen Verlaufs davon auszugehen, dass die Graphitanode bzw. die SEI irreversibel geschädigt wurden. Der Kapazitätsverlust ist daher auf eine geschädigte Anode zurückzuführen. Von einer Schädigung der Kathode ist weiterhin nicht auszugehen.

Diese Untersuchungen deuten darauf hin, dass mit der Zeit aktives Lithium in Nebenreaktionen verbraucht wird und nicht mehr für elektrochemische Reaktionen zur Verfügung steht.

[‡] vgl. Kapazitätsgewinn nach Tausch der Graphit- mit einer Lithiumanode in Abb. 4.4 bzw. Kim et al. [118]

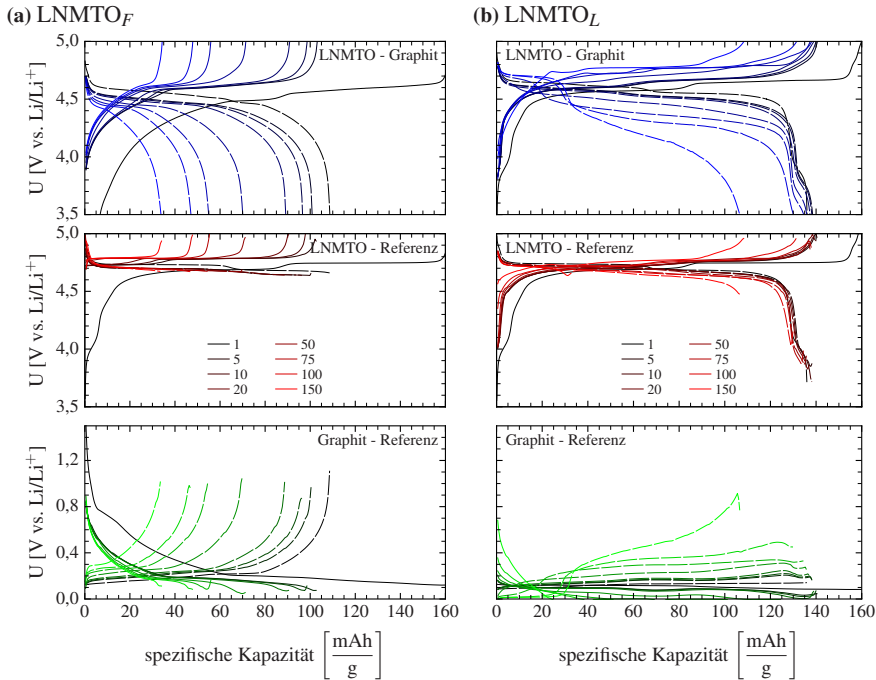


Abbildung 6.3: Spannungprofile von 3-Elektrodenzellen nach [52]. Es wurden eine frische Graphit- und LNMTO-Elektrode verwendet (LNMTO_F, a), sowie eine frische LNMTO-Kathode mit einer vorzyklierten und vorlithiierten Graphitanode (LNMTO_L, b). Es sind jeweils die Spannungskurven der Vollzelle (oben), der Kathode/Referenz (Mitte) und der Anode/Referenz (unten) gezeigt.

6.1.3 Modell für den Lithiumverlust

Für die Entwicklung eines Modells, welches den Lithiumverlust beschreibt, wurde zunächst die C-Raten Abhängigkeit der CE betrachtet. Hierfür wurden LNMTO//Graphit-Zellen verwendet (s. Abb. 6.4). Bei allen untersuchten Raten tritt der zu erwartende Kapazitätsverlust auf. Dieser zeigt einen direkten Zusammenhang mit der verwendeten C-Rate, welcher sich auch in der CE widerspiegelt. Mit zunehmender C-Rate steigt die CE und der Kapazitätsverlust nimmt signifikant ab. Dieses Verhalten ist auf den ersten Blick unerwartet, da bei einer elektrochemischen Reaktion zu erwarten wäre, dass bei einem höheren Strom eine höhere Reaktionsrate auftritt.

Wird der Kapazitätsverlust nicht über der Zyklenzahl sondern über der Zeit betrachtet, ergibt sich ein anderes Bild (s. Abb. 6.5). Es zeigt sich, dass der Verlust der Kapazität trotz unterschiedlicher C-Raten zeitlich gleich und nahezu konstant ist. Es ist eine li-

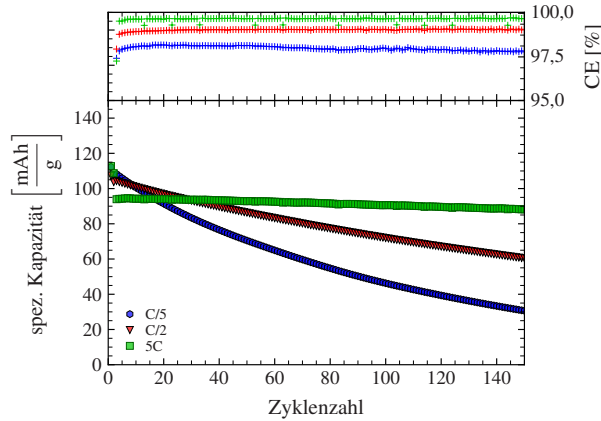


Abbildung 6.4: Entladekapazitäten (unten), CE (oben) von LNMTO//Graphit-Zellen, welche bei verschiedenen C-Raten (C/5: blaue Sechsecke, C/2: rote Dreiecke und 5C: grüne Quadrate) zyklisiert wurden. Es handelt sich um symmetrische Tests: Laderate = Entladerate. Die Abbildung wurde verändert nach [52].

neare Kapazitätsabnahme erkennbar, die unabhängig von dem angelegten Strom, dafür jedoch abhängig von der Betriebszeit der Zelle ist. Diese Beobachtung ermöglicht es, ein einfaches Modell für die Berechnung der Degradation aufzustellen.

Es wird ein Modell entwickelt, welches dem Verlust des aktiven Lithiums Rechnung trägt. Als Randbedingung gilt, dass das gesamte Lithium im System ($n_{Li,0}$) konstant ist (Gl. 6.2).

$$n_{Li,0} = n_{Li,aktiv}(t) + n_{Li,inaktiv}(t) \quad (6.2)$$

Das Modell basiert auf der Annahme, dass ablaufende Nebenreaktionen bei gegebener Temperatur mit konstanter Rate ablaufen und Lithium verbrauchen. Für die mathematische Beschreibung des Kapazitätsverlustes wird eine Reaktionen nullter Ordnung angenommen. Die Verwendung einer Reaktion 0. Ordnung ist angemessen, da diese beispielsweise bei Elektrolysen mit konstanter Stromstärke und bei Reaktionen an festen Grenzflächen auftreten [119]. Die Menge an inaktivem Lithium ($n_{Li,inaktiv}$) lässt sich demnach mit der Reaktionsrate k und der Zeit t anhand von Formel 6.3 berechnen.

$$n_{Li,inaktiv}(t) = k \cdot t \quad (6.3)$$

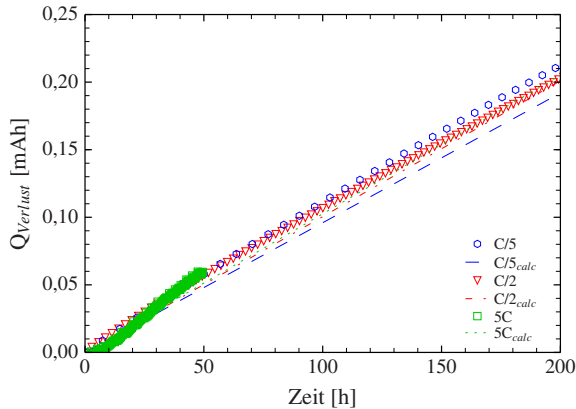


Abbildung 6.5: Kapazitätsverlust bei verschiedenen C-Raten von LNMTO//Graphit-Zellen gegenüber der Zyklierungszeit (Punkte; blau: C/5; rot: C/2; grün: 5C) sowie der berechnete Kapazitätsverlust (blau gestrichelt: C/5; rot strichpunktirt: C/2 und grün gepunktet: 5C) bei Raumtemperatur. Abbildung verändert nach [52].

6.1.4 Berechnung: Einfacher Ansatz

Zwei Modelle wurden entwickelt, um den Verlust der Kapazität zu berechnen. Der erste, einfache Ansatz basiert allein auf experimentellen Beobachtungen und wurde in Höweling et al. [52] veröffentlicht. Die genaue Herleitung der Berechnung der Reaktionsrate k und des Kapazitätsverlustes über der Zyklenzahl befindet sich in Anhang A.2.1. Es wird eine über die gesamte Testdauer konstante Reaktionsrate angenommen.

Berechnung der Reaktionsrate

Um den Verlust der Kapazität in Abhängigkeit der Zeit berechnen zu können, wird nach Gl. 6.3, die Reaktionsrate k benötigt. Diese lässt sich durch Formel 6.4 berechnen.

$$k = \frac{|I|}{z_{Li} \cdot F} \frac{1 - CR}{1 + CE} \cdot CE$$

I	angelegter Strom	
z_{Li}	Valenz	
F	Faradaykonstante	(6.4)
CR	Mittelwert von CR	
CE	Mittelwert von CE	

Die berechneten Reaktionsraten sind als k_{simple} in Tabelle 6.1 (Seite 67) aufgelistet und die Ergebnisse der Berechnung des Kapazitätsverlustes sind in Abbildung 6.5 aufgetra-

gen. Es ist erkennbar, dass sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt und dass die berechneten Raten ähnlich sind. Unter der Annahme, dass es sich um eine von dem angelegten Strom unabhängige Reaktionsrate handelt, wurde eine mittlere Reaktionsrate $(3,76 \pm 0,46) \cdot 10^{-8} \text{ h}^{-1}$ für das vorliegende LNMTO//Graphit-System bestimmt.

Kapazitätsverlust mit konstanter Rate

Die bestimmte Reaktionsrate kann benutzt werden, um den Kapazitätsverlust über der Zyklenzahl für alle Zellen zu berechnen. Hierzu wird ein exponentieller Abfall der Menge an aktivem Lithium angenommen, wodurch sich mit Formel 6.5 und 6.6 die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl x berechnen lässt (s. Abb. 6.6).

Die exponentielle Verlustrate des aktiven Lithiums b ergibt sich zu

$$b = -\ln \left[1 - \frac{k}{n_{Li,0}} \left(\frac{Q_{ch}}{|I|} \cdot (1 + CE)_{x=1} \right) \right] \quad (6.5)$$

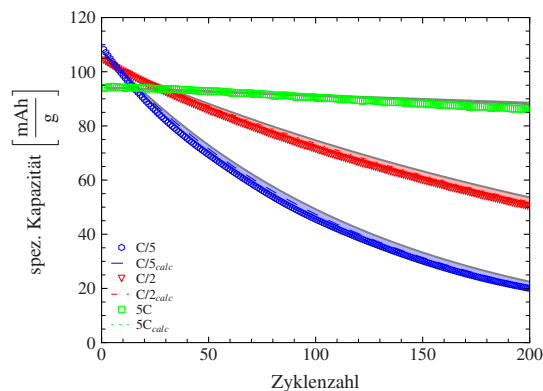


Abbildung 6.6: Vergleich der experimentellen und berechneten Kapazitäten gegenüber der Zyklenzahl (blau: C/5; rot: C/2 und grün 5C) für LNMTO//Graphit-Zellen. Die Berechnung basiert auf der mittleren Reaktionsrate (Linien: berechnete Kapazitäten, blau gestrichelt: C/5; rot strichpunktirt: C/2 und grün gepunktet: 5C, sowie den Standardabweichungen: schattierte Bereiche).

Da der Verlust der Kapazität auf dem exponentiellen Verlust von aktivem Lithium basiert, kann Gl. A.20 umgeformt werden und es ergibt sich

$$Q_{dsc,x} = Q_{dsc,x=start} \cdot e^{-bx} \quad (6.6)$$

Die berechneten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Da die Reaktionsrate von den verwendeten Zellkomponenten (Kathodenmaterial, Separator, Elektrolyt und Anode) abhängig ist, ist diese kennzeichnend für das verwendete System. Wird eine Änderung an dem System jedoch nur durch eine Beschichtung bzw. Dotierung des Kathodenmaterials durchgeführt, so lässt sich anhand der Reaktionsrate schnell eine Aussage über die Effektivität der Beschichtung bzw. der Dotierung treffen. Wird die Reaktionsrate für verschiedene Temperaturen bestimmt, ist es möglich die Aktivierungsenergie der ablaufenden Reaktion zu bestimmen.

6.1.5 Berechnung: Erweiterter Ansatz

In dem bisherigen Verfahren wird angenommen, dass die Reaktionsrate durchgängig konstant ist und daher konnte ein Mittelwert der CE- und CR-Werte für die Berechnung herangezogen werden. Bei genauerem Betrachten vor allem bei höheren Zyklenzahlen, fällt auf, dass es zu stärkeren Abweichungen kommt, da der Kapazitätsverlust nicht mehr linear mit der Zeit verläuft (vgl. Abb. 6.5 mit Abbildung D.4). Das einfache Verfahren kann also nur in erster Näherung herangezogen werden. Im Folgenden wird das Verhalten der Kapazität und der Kennzahlen CE und CR genauer analysiert und ein erweiterter Ansatz über die Reaktionskinetik ausgearbeitet.

Reaktionsordnung

Es soll geprüft werden, ob die Annahme einer Reaktion 0. Ordnung für die auftretenden Reaktionsmechanismen gerechtfertigt ist. Ein einfacher Test kann hierzu genauere Hinweise liefern. Trägt man die Differenz von den Edukten (Ed) zu den Produkten (Pd) bzw. den Logarithmus von (Ed-Pd) über der Zeit auf, so ergibt sich für eine Reaktion 0. bzw. 1. Ordnung eine Gerade [120]. Sollte sich keine Gerade ergeben, so handelt es sich um eine Reaktion einer anderen Ordnung.

Im Fall der LNMO//Graphit-Zellen sind die Reaktanden unbekannt. Allerdings muss die Differenz $(Ed-Pd)_t$ zum Zeitpunkt t proportional zu der Entladekapazität $Q_{ent,t}$ sein, da die Entladekapazität ein Maß des aktiven Lithium darstellt, welches nach Gleichung 6.2 die Differenz von dem gesamten und dem inaktiven Lithiums der Zelle ist.

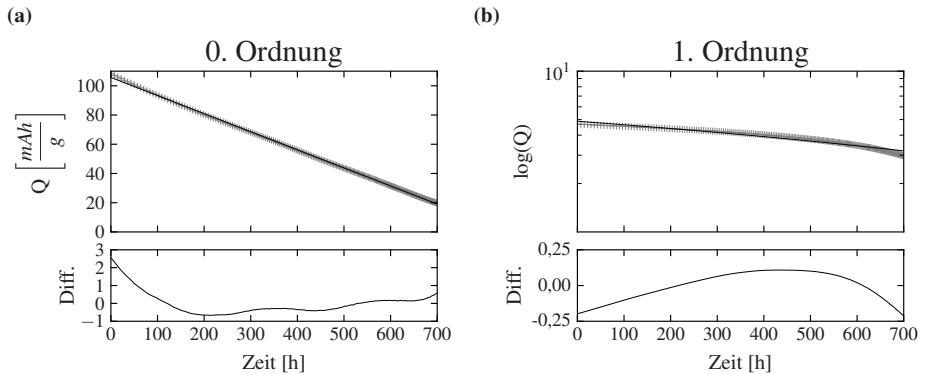


Abbildung 6.7: Entladekapazität über der Zeit für eine LNMTO//Graphit-Zelle getestet bei einer Rate von C/5. Zusätzlich wurde die Kapazität mit einer Reaktion 0. Ordnung (a) und einer Reaktion 1. Ordnung (b) gefittet. Die Differenz zwischen Messdaten und Berechnung ist jeweils unten zu sehen.

In Abb. 6.7 wurde die Entladekapazität (a) bzw. $\log(Q)$ (b) aufgetragen. Wie in Abschnitt D.9 beschrieben ergibt sich in erster Näherung ein nahezu linearer Verlauf und somit eine Reaktion 0. Ordnung. Die Differenz zwischen der tatsächlichen Kapazität und einem linearen Fit zeigt jedoch, vor allem zu Beginn des Batterietests, deutliche Abweichungen (Abb. 6.7a). Die Berechnung mit einer Reaktion 1. Ordnung weist ebenfalls starke Abweichungen auf (Abb. 6.7b). Es kann kein eindeutiger Rückschluss auf eine Reaktionsordnung getroffen werden.

Neben unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und damit Reaktionsordnungen kann es jedoch auch zu mehreren Reaktionen kommen, welche parallel bzw. als Folgereaktionen auftreten können. Bei genauerer Betrachtung der Coulombschen Effizienzen ist zu erkennen, dass diese zu Beginn zunehmen, sich nach einigen Zyklen auf einem Maximum befinden, und dann wieder abnehmen (s. Abb. 6.4).

Die geringe CE zu Beginn des Batterietests ist auf die Bildung der SEI zurückzuführen. Diese wird mit zunehmender Zyklenzahl dicker und die Wachstumsrate nimmt ab [121], wodurch die CE zunimmt. Durch Rissbildung und eine damit verbundene Neubildung der SEI kann die Reaktionsrate wieder zunehmen. Diese Beobachtung legt nahe, dass nicht eine einfache Reaktion zu dem Kapazitätsverlust führt, sondern dass mehrere Reaktionen stattfinden.

Anzahl ablaufender Nebenreaktionen

Obwohl das Wachstum der SEI und somit der Verbrauch von Lithium während der

Formierung nicht den Bedingungen einer Reaktion 0. Ordnung genügt, wird zur Vereinfachung weiterhin mit Reaktionen 0. Ordnung gerechnet. In Abbildung 6.8 wurden für die drei Zellen, die bereits im bisherigen Verfahren (Abschnitt D.9) verwendet wurden, lineare Regressionen durchgeführt. Für diese Regression wird angenommen, dass ein bis drei Reaktionen 0. Ordnung nacheinander ablaufen. Die Differenz zwischen Messwerten und berechneten Werten wurde minimiert, indem die zeitlichen Übergänge sowie die Reaktionsraten (bzw. die Steigung) frei angepasst wurden. Es zeigt sich, dass bei nur einer einzigen Reaktion die Summe der Differenz am Höchsten ist und durch die Erhöhung der Freiheitsgrade wird bei drei möglichen Reaktionen ein Minimum erreicht. Bei der Zelle, die mit einer Rate von 5C getestet wurde, konnte durch zusätzliche Freiheitsgrade keine Verbesserung erzielt werden. Es wird somit nur ein Reaktionsschritt für die Berechnung benötigt. Es ist anzunehmen, dass dies auf die kurze Testdauer zurückzuführen ist. Bei einer C-Rate von 5C erreicht die Zelle bereits nach ca. 50 h eine Zyklenzahl von 200. Wie bei den Zellen mit Raten von C/2 und C/5 erkennbar, haben auch diese nach 50 h, unabhängig davon ob zwei oder drei Reaktionen berechnet wurden, noch nicht die zweite Reaktionsphase erreicht. Bei Raten von C/2 und C/5 ist die Verbesserung die sich durch eine dritte Reaktion ergibt, gering im Ver-

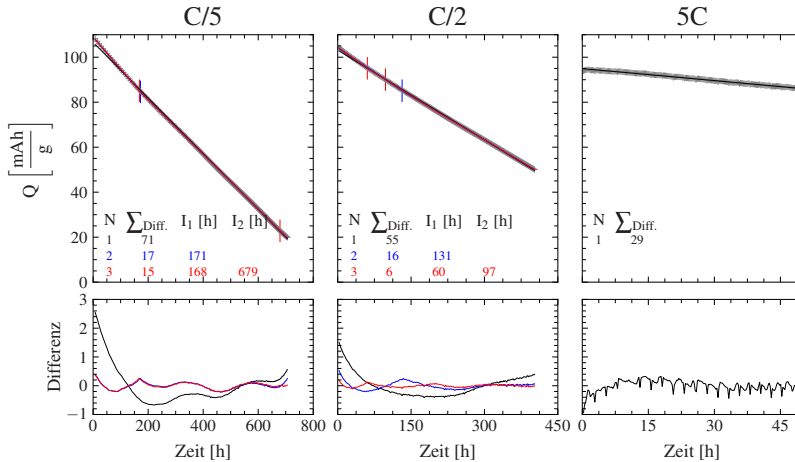


Abbildung 6.8: Kapazitätsverlauf für verschiedene C-Raten (C/5, C/2 und 5C) in Abhängigkeit von der Zeit. Der Verlust der Kapazität wurde mit bis zu drei Reaktionen 0. Ordnung gefittet (schwarz: eine Reaktion, blau: zwei Reaktion und rot: drei Reaktionen). Angegeben sind die Summen der Differenz, welche sich für die jeweiligen Fits ergibt sowie die Zeiten I_1 und I_2 , zu denen sich die Reaktionsrate ändert.

gleich zu der Verbesserung, die ein zweiter Reaktionsabschnitt aufweist. Die berechnete Rate des Kapazitätsverlustes nimmt mit zunehmender Testdauer in allen Fällen ab. Es bleibt jedoch die Frage, ob sich an den Übergangspunkten der Reaktionsmechanismus grundlegend ändert. Wahrscheinlicher ist es, dass bereits zu Beginn des Batterietests alle möglichen Reaktionen ablaufen die Lithium verbrauchen. Die Reaktionen werden jedoch langsamer oder versiegen, wodurch die Reaktionsrate geringer wird. Ein Beispiel einer verlangsamten Reaktion ist die Bildung der SEI, welche trotz der zwei vorangegangenen Formierungszyklen bei C/20 noch nicht abgeschlossen ist und langsamer fortläuft. Es ist daher auch möglich, dass es sich nur um zwei Hauptreaktionen handelt. In dem Bereich zwischen 60 h und 200 h nimmt die SEI-Bildungsrate graduell ab und darauffolgend ist nur noch ein Mechanismus für den Verbrauch von Lithium verantwortlich. Neben der SEI-Bildung ist ein möglicher zweiter Effekt ein Verbrauch von aktivem Lithium als Komplex in den Nebenreaktionen, welche den Elektrolyt aufgrund der hohen Betriebsspannung zersetzen. Mögliche auftretende Verbindungen, die auf der Oberfläche der Kathode gefunden wurden, sind Lithiumalkylcarbonate (ROCO_2Li), Li_2CO_3 , LiF oder $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ [122, 123, S. 301].

Clustering

Es soll im Folgenden eine Möglichkeit gefunden werden, von der willkürlichen Berechnung der einzelnen Reaktionsabschnitte zu einer möglichst differenzierten Analyse zu gelangen.

Hierfür bieten sich die beiden Kennzahlen CE und CR an, die bereits in dem ersten Ansatz für die Berechnung des Kapazitätsverlustes herangezogen wurden. Eine Darstellung der CR gegen die CE visualisiert zunächst, dass es einzelne trennbare Reaktionsbereiche (im Folgenden auch als Cluster bezeichnet) gibt (s. Abb. 6.9). Es ist gut erkennbar, dass zunächst ein gradueller Anstieg der beiden Kennzahlen stattfindet. Interessant ist, dass die Wertepaare, abgesehen von den späteren Zyklen der C/5-Zelle, für die drei C-Raten auf einer gemeinsamen Gerade liegen. Dies zeigt den nahezu konstanten Charakter der Reaktionsrate und die Abhängigkeit des tatsächlichen Kapazitätsverlustes von der Dauer eines Zyklus. Der beobachtete Anstieg markiert den ersten, sich langsam abschwächenden Reaktionsteil (I). Daraufhin kommt es zu einem Bereich (II) mit höchster CE und CR und im Fall der C/5 Zelle folgt diesem ein Bereich (III) mit abnehmender CE bei konstanter CR. Während hier zunächst nur die Berechnung der Reaktionsraten im Vordergrund steht, werden mögliche ablaufende Mechanismen in Abschnitt 6.1.6 diskutiert.

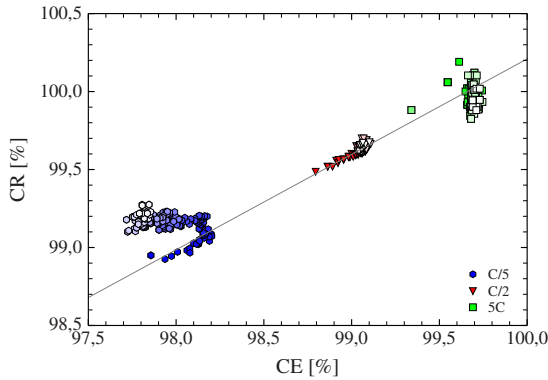


Abbildung 6.9: CE- und CR-Wertepaare für LNMTO//Graphit-Zellen bei C/5 (blau), C/2 (rot) und 5C (grün). Zusätzlich wurde eine Gerade an die Werte der C/2-Zelle gefittet (graue Linie). Die Messwerte aller drei Zellen liegen zu Beginn des Zelltests auf dieser Geraden. (Mit zunehmender Zyklenzahl werden die Farben der Symbole heller).

Die eigentliche Einteilung des Datensatzes in Cluster erfolgt anhand eines k-Means Algorithmus. Verwendet wird der k-Means Algorithmus, der in der Python Bibliothek SciPy als `scipy.cluster.vq.kmeans` implementiert ist.

Der k-Means Algorithmus, geht auf Arbeiten von Lloyd [124] zurück. Er basiert auf einer Methode der kleinsten Quadrate, wie mathematisch in Gl 6.7 definiert.

$$J = \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in \mathcal{S}_i} \|x_j - \mu_i\|^2 \quad (6.7)$$

Für eine Anzahl von k Clustern wird für jeden Datenpunkt x der Abstand zum Clusterzentrum μ_i berechnet. Zunächst wird die Anzahl der Cluster vorgegeben und die Position zufällig gewählt. Durch ein wiederholtes Anpassen der Clusterzentren wird die Summe der Differenzen minimiert.

Für die Berechnung der Reaktionsraten wird in allen Fällen $k = 3$ gewählt. Die Wahl von drei Clustern geht auf die Beobachtungen in Abb. 6.9 zurück. Die so berechneten Cluster geben allerdings nur eine rein geometrische Optimierung wieder und die zeitliche Abfolge der Messpunkte wird nicht berücksichtigt. Es kann also dazu kommen, dass sich die berechneten Cluster zeitlich überschneiden (s. Abb. 6.10, oben links). Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich die Reaktionen abwechseln, wurde der Algorithmus so erweitert, dass sich gegenseitig überschneidende Cluster zu einem

einigen vereint werden. Weiterhin kann es durch die Wahl von $k = 3$ zu einer erzwungenen Trennung eines einzelnen Clusters kommen. Die Messpunkte sind hier zeitlich und räumlich nicht in einzelne Bereiche unterteilbar (s. Abb. 6.10, unten). Diese Bereiche werden automatisch zusammengefasst.

Somit kann es vorkommen, dass nur eine oder zwei unterschiedliche Reaktionsabschnitte berechnet werden. Mit Blick auf die Messdaten lassen sich diese Phänomene folgendermaßen erklären:

Im Falle von hohen C-Raten ist die Messungsgenauigkeit größer und die Streuung der CE-CR Paare wird größer. Zusätzlich ist ein Batterietest bei hohen C-Raten aber auch viel kürzer. Es ist also unwahrscheinlich, dass eine Trennung unterschiedlicher Reaktionsabschnitte erfolgen kann (vgl. Abb. 6.8 und Abb. 6.9), da alle Reaktionen parallel ablaufen.

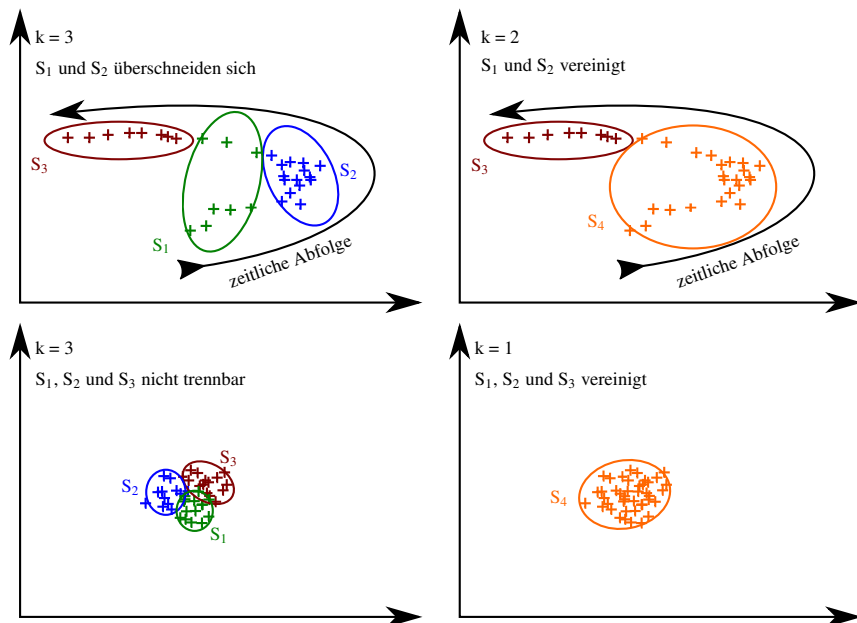


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Clusterbildung. Ergebnis eines k-Means Algorithmus mit $k = 3$ ohne Berücksichtigung der zeitlichen Abfolge (oben, links) und zusammengefasste Cluster mit Beachtung der zeitlichen Abfolge (oben, rechts). Erzwungene Trennung von einem Cluster in drei synthetische Cluster (unten, links). Zusammenfassung der synthetischen Cluster (unten, rechts).

Durch das anschließende Evaluieren und ein eventuelles Zusammenfassen von Clustern wird ein Übergang zwischen dem reinen Minimierungsproblem des k-Means Algorithmus und den tatsächlichen Messergebnissen geschaffen.

Limitierung des Datensatzes

Mit zunehmender Zyklenzahl ist bereits bei Raumtemperatur und langsamen C-Raten eine Tendenz zu abnehmenden CE zu sehen (s. Abb. 6.9). Bei höheren Temperaturen kann dieses Verhalten deutlich stärker ausgeprägt sein (s. Abb. 6.11, a). Durch die Abnahme der CE wird die Wahl der Cluster stark beeinflusst. Dies kann dazu führen, dass in geringen Zyklenzahlen die Reaktionsrate unterschätzt wird (s. Abb. 6.11, b). Eine genaue Abbildung der Reaktionsraten, vor allem zu Beginn eines Zyklentests ist daher nicht mehr möglich.

Es erfolgt daher eine Limitierung des Datensatzes, der für die Berechnung der Reaktionsraten verwendet wird. Um eine automatische Limitierung implementieren zu können, werden zunächst die Gründe für die reduzierten CE-Werte gesucht.

Innerer Widerstand und Elektrolytzerersetzung

Eine Arbeit von Wohlfahrt-Mehrens et al. [125] zeigt, dass es bei LiCoO_2 (LCO)-Zellen zu einem Anstieg der Impedanz während einer langen Zyklierung oder mit zunehmender Lagerdauer kommt. Dieser Impedanzanstieg wird bei höheren Temperaturen und Spannungen verstärkt. Ein ähnliches Verhalten kann auch bei LNMO//Graphit-Zellen beobachtet werden. Weiterhin wird ein starker Anstieg des inneren Widerstands bevorzugt bei Zellen mit hohen Zyklenzahlen bei einer langsamen C-Rate beobachtet. Insgesamt ist davon auszugehen, dass der Widerstand mit zunehmender Lager- oder Zyklierzeit und bevorzugt bei höheren Temperaturen ansteigt. Der Anstieg ist auf eine Passivierung der Elektroden durch beispielsweise Zersetzungsprodukte der Aktivmaterialien aber auch durch eine Degradation des Elektrolyts bei hohen Zellspannungen zurückzuführen [21, 125]. Die abnehmende Coulombsche Effizienz kann ebenfalls auf eine oxidative Zersetzung des Elektrolyts bei hohen Zellspannungen [126], zurückgeführt werden. Diese Zersetzung kann in Ladeströmen resultieren [127], die bei Spannungen von ca. 4,7 bis ca. 5,0 V vs. Li/Li^+ liegen. Bleibt dieser Strom über der Zyklenzahl konstant und nimmt die Kapazität des Spinells aufgrund von Verlust des aktiven Lithiums ab, so wird das Verhältnis von Kapazität zu Zersetzungsströmen immer kleiner und die CE nimmt ab. Diese Effekte führen, wie oben beschrieben, zu schlechteren Ergebnissen bei der Clusterbestimmung und somit auch der Reaktionsraten gerade zu

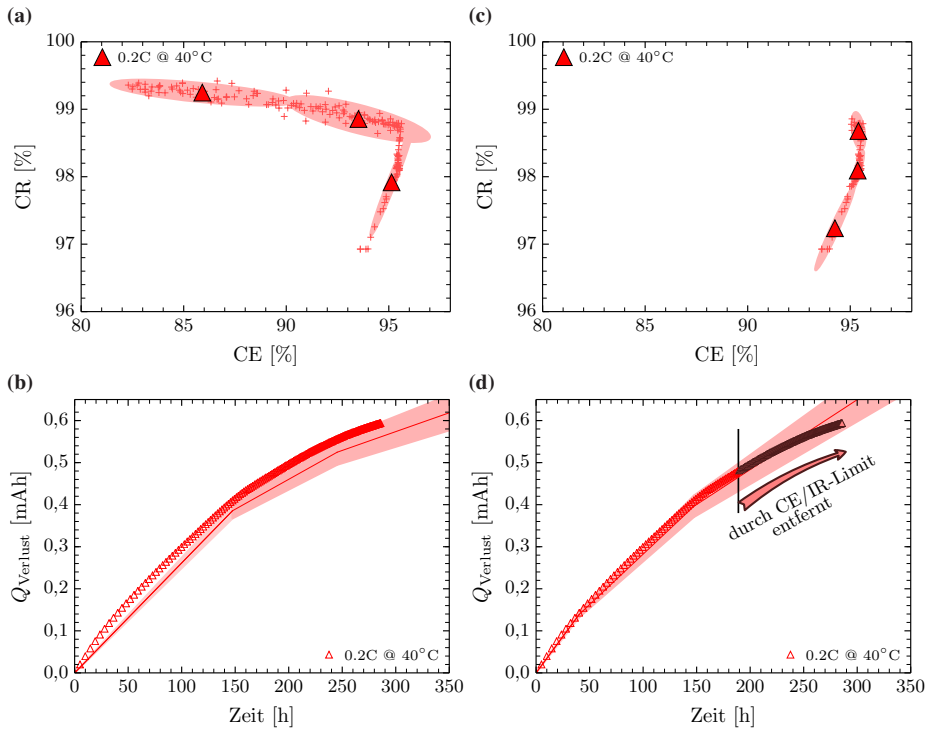


Abbildung 6.11: Berechnung der Reaktionsabschnitte anhand von CE-CR Clustern für eine LNMO-ZF_{Ref}/Graphit-Zelle bei C/5 und 40°C. CE-CR Cluster ohne IR-Limit (a) und der entsprechende Kapazitätsverlust über der Zeit mit dem berechneten Reaktionsverlauf (rote Linie) und der Standardabweichung des Kapazitätsverlustes (hellroter Bereich) (b). Die gleiche Berechnung der Cluster wurde mit der Anwendung des IR-Limits durchgeführt (c) und der tatsächliche und berechnete Kapazitätsverlust ist in (d) dargestellt.

Beginn eines Zelltests. Daher werden die CE sowie der innere Widerstand als Kriterien für die Datenlimitierung verwendet.

Implementierung der Limitierung

Umgesetzt wird die Limitierung durch ein gekoppeltes IR-CE-Limit. Dabei werden sowohl die Coulombsche Effizienz (CE) als auch der Innere Widerstand (Innerer Widerstand (IR)) betrachtet. Da nicht für alle Messungen der Widerstand gemessen werden kann, wird hier ein berechneter Widerstand (s. Abschnitt 2.2) verwendet. Für die CE- und IR-Daten wird die erste Ableitung über der Zyklenzahl berechnet und mit einem Savitzky-Golay-Filter (`scipy.signal.savgol_filter`) geglättet.

Ziel ist es, den Zyklentest an solchen Stellen zu limitieren, an denen es entweder zu einem deutlichen und kontinuierlichen Abfall der CE kommt oder aber ein signifikanter Anstieg des inneren Widerstands stattfindet. Diese Bereiche, welche im späteren Verlauf des Batterietests auftreten, beeinflussen die Berechnung der Clusterzentren sehr stark und verfälschen das Ergebnis. Dazu werden folgende Grenzen definiert:

CE-Limit Das CE-Limit ist erreicht, sobald die erste Ableitung der CE negativ und kleiner als der Mittelwert der Steigung ist. Somit wird der Zyklentest ab der Stelle unterbrochen, ab dem ein stetiger Abfall der CE stattfindet.

IR-Limit Im Gegensatz dazu, wird das IR-Limit erreicht, wenn der Widerstand signifikant ansteigt. Dies wird definiert als ein Wert, der größer als die Standardabweichung des Widerstandes ist. Der Beginn des Batterietests wird nicht berücksichtigt, da dieser zu einer deutlich größeren Standardabweichung führt (vgl. Abb. 6.12). Dieser ist halb so groß wie die Fenstergröße des Savitzky-Golay-Filters und somit wird gewährleistet, dass der zu Beginn sehr starke Anstieg des berechneten Widerstandes keinen Einfluss auf die Standardabweichung hat. Dieser starke Anstieg resultiert aus den beiden C/20 Zyklen, die als Formierschritte zu Beginn des Zelltests durchgeführt wurden.

Einschränkungen Zusätzlich werden noch zwei Einschränkungen eingeführt, welche die Limitierung außer Kraft setzen, wenn die Standardabweichung der beiden Größen nur sehr klein ist. Bei der Coulombschen Effizienz wurde dieser Wert auf 0,1 % pro Zyklus und bei dem IR-Limit auf 0,2 % pro Zyklus festgelegt. Somit werden Zelltests, bei denen sich CE und IR nur geringfügig ändern nicht fälschlicherweise gekürzt.

In Abb. 6.12 ist dieses Verfahren anhand von zwei verschiedenen Zellen demonstriert. Bei der einen Zelle (Abb. 6.12a), wurde das CE-Limit genau zu dem Zeitpunkt gesetzt (nach 77 Zyklen), ab dem die CE konstant abfällt. Bei der zweiten Zelle (Abb. 6.12b) kann kein CE-Limit gesetzt werden, da die Änderungen in der CE zu gering sind. Allerdings kommt es am Ende des Zelltests zu einem deutlichen Anstieg des berechneten Widerstandes und somit wird das Limit auf 157 Zyklen gesetzt.

Ist die Limitierung legitim?

Die Ergebnisse der Berechnung in Abb. 6.11 zeigen, dass mithilfe der Limitierung des Datensatzes eine genaue Abbildung des irreversiblen Kapazitätsverlustes möglich ist. Der Bereich des Datensatzes, der aufgrund des inneren Widerstandes entfernt wurde,

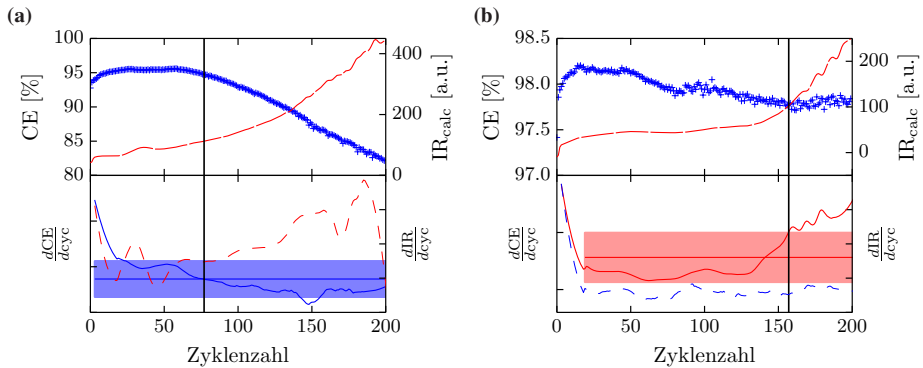


Abbildung 6.12: Beispiel der CE-IR-Limitierung. Erreichen des CE-Limits (a) und des IR-Limits (b). Die senkrechten Linien markieren das Limit. Die horizontalen Linien und die gefüllten Bereiche markieren den Mittelwert sowie die Standardabweichung der limitierenden Größe (blau: CE, rot: IR).

liegt auch im Bereich der berechneten Kapazitätsverluste. Beim weiteren Zyklieren kommt es mit hoher Wahrscheinlichkeit dazu, dass die Verluste überinterpretiert werden und die tatsächlichen Verluste niedriger liegen. Der Kapazitätsverlust zu Beginn des Zyklentests kann auf diese Weise aber sehr genau wiedergegeben werden.

Es wird besonders deutlich, dass hauptsächlich der Kapazitätserhalt (CR) und nicht die Coulombsche Effizienz (CE) den Verlauf der Kapazität bestimmt. Dies zeigt wiederum, dass wie beschrieben die Nutzung einer Lithiumanode nur eingeschränkt Erkenntnisse über die Anwendbarkeit eines Kathodenmaterials in einer Zelle mit Graphitanode liefert.

Reaktionsraten

Die CE-CR-Cluster können nun genutzt werden um für die einzelnen Reaktionsbereiche die Reaktionsrate gemäß Gl. 6.4 zu berechnen. Die Ergebnisse der Berechnung für die gleichen Zellen, welche in Abb. 6.5 sowie in Höweling et al. [52] verwendet wurden, sind in Abb. 6.13 dargestellt. Die berechneten Reaktionsraten sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

Dabei ergeben sich bei den gewählten Kriterien der Cluster-Bildung für die Zellen mit einer Rate von $C/5$ bzw. $C/2$ jeweils zwei Reaktionsabschnitte, während für die $5C$ Zelle nur ein Cluster und somit eine Reaktionsrate berechnet werden kann. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem rein mathematischen Ansatz, welcher in Abb. 6.8 dargestellt ist.

Der Kapazitätsverlauf wird durch die Berechnung über die Cluster deutlich besser abgebildet. Es zeigt sich, dass zu Beginn eines Batterietests die Reaktionsrate signifikant

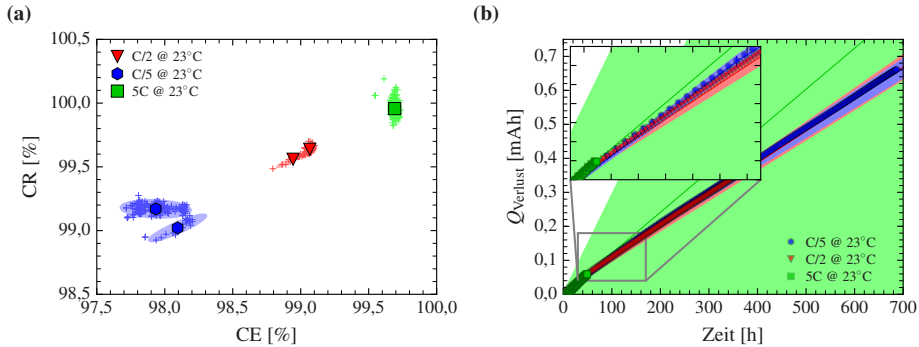


Abbildung 6.13: a: CE-CR Daten (Kreuze) mit eingezeichneten Clustern (schattierte Bereiche) und den Cluster-Zentren (große Symbole) von LNMTO//Graphit-Zellen. Für verschiedene C-Raten (C/5: rot, C/2: blau und 5C: hellgrün). b: Berechnung des Kapazitätsverlustes basierend auf der Cluster-Bildung in a. Der bestimmte Kapazitätsverlust ist mit Symbolen dargestellt. Die Berechnung wird durch die Linien sowie den schattierten Bereich (Standardabweichung) dargestellt.

höher ist und mit der Zeit abnimmt. Dabei ist eine leichte Tendenz zu geringeren Reaktionsraten bei niedrigeren C-Raten erkennbar, welche aber aufgrund der berechneten Fehler nicht eindeutig festgestellt werden kann. Der zeitliche Übergang zwischen den einzelnen Reaktionsabschnitten ist bei der C/5 Zelle deutlich später als bei der C/2 Zelle. Es ist allerdings davon auszugehen, dass es nicht zu einem plötzlichen Übergang von einem Reaktionsabschnitt in den anderen kommt, sondern, dass es sich um einen graduellen Übergang handelt. Die Interzept-Zeiten stellen daher nur einen ungefähren Wert dar.

Vergleicht man die berechneten Raten der beiden Ansätze (s. Tab. 6.1), so ergeben sich ähnliche Reaktionsraten. Allerdings liegen die Reaktionsraten des einfachen Ansatzes zwischen den beiden Reaktionsraten (k_0 und k_1) bei C/5 und C/2 des erweiterten Ansatzes. Dies zeigt, dass über den einfachen Ansatz nur ein Mittelwert über den gesamten Zyklentest berechnet wird, während der erweiterte Ansatz eine differenziertere Betrachtung ermöglicht. Bei 5C ergeben sich deutlich höhere Werte und vor allem größere Fehler verglichen mit dem einfachen Ansatz. Hier werden jedoch nicht nur, wie zuvor die Zyklen 10 bis 50, sondern der gesamte Test betrachtet. Durch Schwankungen der Coulombschen Effizienz, welche bei hohen C-Raten nur ungenau bestimmt werden kann, ergibt sich der große Fehler.

Tabelle 6.1: Reaktionsraten und Interzeptzeiten. Vergleich zwischen den beiden Ansätzen für den LNMTO-Spinell.

C-Rate	k_0 [h^{-1}] [†]	k_1 [h^{-1}] ^{†*}	t_1 [h]	k_{simple} [h^{-1}] [†]
C/5	$4,02 \pm 0,13$	$3,43 \pm 0,13$	152	$3,58 \pm 0,20$
C/2	$4,26 \pm 0,19$	$3,51 \pm 0,19$	47	$3,75 \pm 0,18$
5C	$4,40 \pm 6,40$	-	-	$3,83 \pm 4,81$

[†] Werte in $1 \cdot 10^{-8}$

* Berechnung der Reaktionsrate erfolgt nur, bei signifikant unterschiedlichen Clustern

6.1.6 Anwendbarkeit der Berechnung auf Reaktionsphasen

Über den erweiterten Ansatz kann der Kapazitätsverlust sehr genau wiedergegeben werden und es lassen sich Reaktionsraten und -abschnitte bestimmen. Es bleibt jedoch die Frage offen, wie diese Reaktionsabschnitte zu interpretieren sind.

Reaktionsphasen

Arbeiten von Zhang et al. [128] und Lin et al. [20] zeigen anhand von Modellen des Kapazitätsverlustes bei Lithiumionenbatterien, dass sich dieser in drei Phasen unterteilt. Die Modelle beziehen sich auf den Kapazitätsverlust von Li(NiCo)O₂//Graphit- und LMO//Graphit-Zellen. Die drei Phasen von Lin et al. [20], werden im Folgenden kurz aufgelistet und die Anwendbarkeit auf das LNMO//Graphit-System diskutiert.

- Phase I: Beschleunigung
 - In dieser Phase wird der Kapazitätsverlust durch den Verlust von aktivem Lithium durch den Aufbau der SEI dominiert.

Diese Phase entspricht dem ersten Bereich bzw. Cluster. In diesem Bereich ist die Coulombsche Effizienz am geringsten, nimmt aber in dessen Verlauf zu. Das heißt, dass ablaufende Nebenreaktionen schwächer werden. Dies passt gut mit einem Abnehmen der SEI-Bildungsrate zusammen. Daten von Novák et al. [129] zeigen, dass der initiale Kapazitätsverlust im ersten Zyklus 7 % beträgt. Der Kapazitätsverlust ist aber auch in den folgenden Zyklen sehr stark und wird erst nach einigen Zyklen langsamer. Zusätzlich konnten Smith et al. [121] den Kapazitätsverlust einer Li//Graphit-Zelle über ein Modell mit einem parabolischen Wachstum der SEI berechnen. Die Wachstumsrate hängt somit von der Dicke der SEI ab. Das kontinuierliche Wachstum der SEI geht einher mit einem Anstieg der Impedanz und somit des inneren Widerstandes [20]. Ist

die initiale Bildung der SEI abgeschlossen, kann es durch mechanische Spannungen und dadurch entstehende Risse zu der Freilegung von frischer Graphit-Oberfläche und somit zu einer weiteren Bildung der SEI kommen [29].

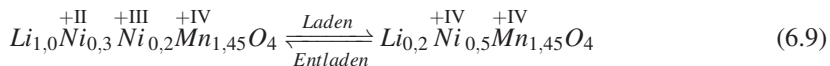
- Phase II: Stabilisierung

- Die Nebenreaktionen werden verlangsamt. Der direkte Kontakt von Elektrolyt und Graphit wird aufgrund einer langsameren Diffusion durch die SEI verringert.
- Diese Phase ist nicht durch das Wachstum der SEI sondern durch die Lösung von Mangan und einem assoziierten Kapazitätsverlust dominiert. Der Lithiumverlust verläuft durch das verringerte SEI Wachstum langsamer. Der SOC der Elektroden steigt.

Eine Stabilisierung bzw. Verringerung der Reaktionsrate wird bei C-Raten von C/2 und C/5 beobachtet. Die CR bleibt in diesem Bereich konstant. Die Coulombsche Effizienz verhält sich im Fall der C/2 Zelle konstant, kann aber auch abnehmen (s. Abb. 6.13). Nach Lin et al. [20] kann es durch eine Ablagerung von Mangan auf der Anodenoberfläche zu einem Verlust von zyklischem Lithium kommen. Mangan, welches aufgrund einer Disproportionierung (vgl. Gl. 3.1) in zweiwertiger Form vorliegt, kann durch den Verbrauch von Elektronen reduziert und somit auf der Anodenoberfläche angelagert werden.



Die Elektronen stehen nun nicht mehr für eine Reaktion mit Lithium zur Verfügung. Bei einem Verlust von 0,05 mol Mangan pro mol Spinell würde sich ohne einen sonstigen Verlust folgendes Schema ergeben.



Es entsteht ein im entladenen Zustand der Zelle lithiumreicher Spinell, wie bereits von Vetter et al. [21] für den LMO-Spinell beschrieben. Aufgrund des Ladungsausgleichs ist die nutzbare Kapazität jedoch auf 80 % der theoretischen Kapazität reduziert, wodurch zum Ende des Entladevorgangs kein SOC von 0 % erreicht werden kann. Die Entladeschlussspannung liegt bei mehr als 3,5 V vs. Li/Li⁺. Das Entladeschlusskriterium in der

LNMO//Graphit-Zelle wird durch die Graphitanode bestimmt (s. Abb. 6.3). Tritt keine strukturelle Degradation auf und handelt es sich nur um einen geringen Manganverlust, so ist ein Kapazitätsverlust durch Lösung von Mangan anhand der elektrochemischen Daten nicht von einem Verlust von Lithium durch Nebenreaktionen zu unterscheiden. Da die LNMO-Kathode nach einem Austausch der Graphitanode mit einer frischen Lithiummetallanode nahezu die volle Kapazität erreicht[†], ist jedoch davon auszugehen, dass bei den untersuchten Zellen im Testzeitraum weiterhin der Verlust von Lithium eine entscheidende Bedeutung für den Kapazitätsverlust hat. Im Gegensatz zu Li(NiCo)O₂//Graphit- und LMO//Graphit-Zellen werden bei den LNMO//Graphit-Zellen Zellspannungen über der Stabilitätsgrenze des Elektrolyts erreicht. Es ist anzunehmen, dass der Lithiumverbrauch in dieser Phase durch die Bildung von lithiumhaltigen Verbindungen[‡] dominiert wird.

- Phase III: Sättigung

- Verlust von Aktivmaterial dominiert diesen Reaktionsabschnitt
- Lösung von Mangan, sowie Zerstörung der Partikelstruktur und die elektronische Isolierung von Partikeln führen zu einer verringerten Kapazität

Die Stufe der Sättigung, wie sie von Lin et al. [20] beschrieben wird, kann anhand der LNMO-ZF_{Ref}//Graphit-Zellen nicht nachgewiesen werden. Hierfür müssten längere Batterietests durchgeführt werden. Allerdings leiden die LNMO-ZF_{Ref}//Graphit-Zellen bereits innerhalb der getesteten 200 Zyklen vor allem bei höheren Temperaturen unter Problemen, welche die Berechnung erschweren. Daher wurde das CE-IR-Limit eingesetzt. Das Verhalten des Kapazitätsverlustes im späteren Teil eines Batterietests kann sehr unterschiedlich ausfallen. Im Allgemeinen kommt es zu einer Abnahme der Coulombschen Effizienz (s. Abb. 6.11). Die verringerte CE muss aber, wie oben beschrieben, nicht mit einem erhöhten Kapazitätsverlust einhergehen. Des Weiteren kann ein sprunghafter Anstieg des inneren Widerstandes, einhergehend mit einem Versagen der Zelle, auf das Austrocknen des Elektrolyts zurückgeführt werden (vgl. Abb. D.5). Diese Bereiche werden in der Betrachtung der Reaktionskinetik daher ausgeschlossen.

Da es sich bei der Berechnung um ein rein mathematisches Minimierungsproblem handelt, ist nicht davon auszugehen, dass diese exakt mit den beschriebenen Reaktionsphasen übereinstimmen. Es ergeben sich jedoch Parallelen. Die Cluster weisen genau wie die Reaktionsphase I und II eine abnehmende Reaktionsrate auf. Das elektrochemische

[†] vgl. [118] und Abb. 4.4

[‡] z.B.: Lithiumalkylcarbonate (ROCO₂Li), Li₂CO₃, LiF oder Li_xPF₆O₂ [122, 123, S. 301]

Verhalten im 1. Cluster ist weitestgehend über die Reaktionsphase I zu beschreiben. Im Verlauf der Reaktionsphase II kommt es zu einer Stabilisierung, welche über das einfache Reaktionsmodell 0. Ordnung nicht direkt wiedergegeben werden kann. Es werden somit teilweise zwei weitere Cluster berechnet, welche jedoch beide dieser Phase zuzuordnen sind. Die Reaktionsphase III wird anhand der Zellen nicht beobachtet.

6.1.7 Aktivierungsenergie

Eine temperaturabhängige Bestimmung der Reaktionsraten kann genutzt werden, um die Aktivierungsenergien E_A und den präexponentiellen Faktor A_p der ablaufenden Nebenreaktionen nach Gl. 6.10 zu berechnen. Es ist zu beachten, dass es sich dabei um eine Summe der Aktivierungsenergien von allen ablaufenden Nebenreaktionen handelt. In Tabelle 6.2 sind die Reaktionsraten für LNMO-ZF_{Ref}//Graphit-Zellen bei C-Raten von C/2 und C/5 bei drei verschiedenen Temperaturen (23, 40 und 55 °C) aufgelistet. Der entsprechende Kapazitätsverlust sowie der berechnete Verlauf sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Reaktionsraten sind für beide verwendeten C-Raten im Rahmen des Fehlers gleich und der Kapazitätsverlust kann sehr gut wiedergegeben werden.

$$\log(k) = \log(A_p) - \frac{E_A}{RT} \quad (6.10)$$

Die berechneten Reaktionsraten der C/2- und C/5-Zellen wurden in Abb. 6.15 verwendet um die Aktivierungsenergie der Reaktionsraten k_0 , k_1 und k_2 zu berechnen. Die Werte der Aktivierungsenergie ($E_A \sim 38 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$) ändern sich im Laufe der Re-

Tabelle 6.2: Temperaturabhängige Reaktionsraten von LNMO-ZF_{Ref} bei verschiedenen C-Raten.

C-Rate	T [°C]	k_0^\dagger	$k_1^{\dagger*}$ [h ⁻¹]	$k_2^{\dagger*}$	t ₁	t ₂	k_{simple}^\dagger [h ⁻¹]
C/5	23	5,7 ± 0,8	4,2 ± 0,4	3,1 ± 0,4	240	332	5,5 ± 0,3
	40	12,9 ± 0,6	8,9 ± 0,6	5,9 ± 0,6	40	149	8,8 ± 0,6
	55	28,3 ± 3,5	24,1 ± 3,5	-	5	-	20,1 ± 10,6
C/2	23	6,2 ± 0,8	4,5 ± 0,8	-	40	-	4,8 ± 0,7
	40	12,4 ± 1,4	8,9 ± 1,4	6,1 ± 1,4	23	101	9,7 ± 1,0
	55	24,0 ± 1,8	17,9 ± 1,8	13,9 ± 1,7	13	22	20,2 ± 8,9

† Werte in $1 \cdot 10^{-8}$

* Berechnung der Reaktionsrate erfolgt nur, bei signifikant unterschiedlichen Clustern

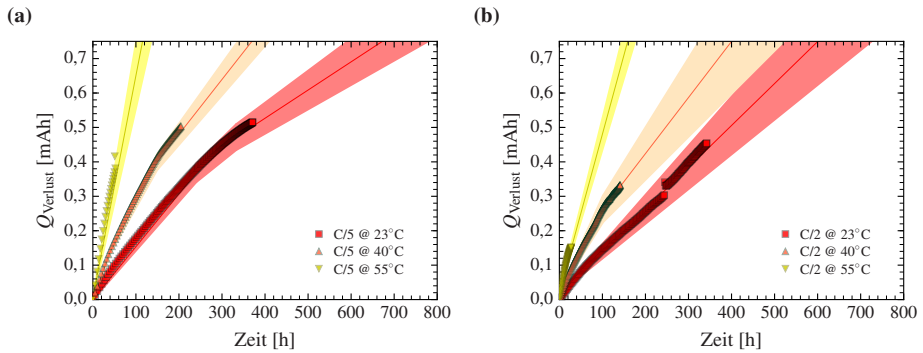


Abbildung 6.14: Kapazitätsverlust von LNMO-ZF_{Ref}/Graphit-Zellen bei verschiedenen Umgebungstemperaturen als Funktion der Zeit bei einer C-Rate von C/5 (a) und C/2 (b). Eingezeichnet sind weiterhin die berechneten Kapazitätsverluste basierend auf den Reaktionsraten aus Tabelle 6.2.

aktionsabschnitte nur gering, bzw. die Änderungen liegen im Rahmen des Fehlers. Die Reaktionsrate von Abschnitt I lässt sich mit der höchsten Genauigkeit berechnen. Die gleichbleibende Aktivierungsenergie deutet daraufhin, dass sich der grundsätzliche Reaktionsmechanismus während des Zelltests nicht ändert. Dies deckt sich mit den bisherigen Ergebnissen und mit den Beobachtungen von Lin et al. [20] und Deshpande et al. [29]. Als hauptsächliche Prozesse des Lithiumverlustes werden der direkte Verlust von zyklisierbarem Lithium in Reaktionsprodukten mit dem Elektrolyt sowie der indi-

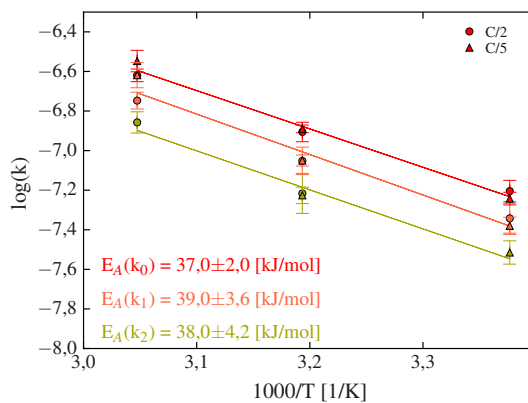


Abbildung 6.15: Berechnete Aktivierungsenergie basierend auf Daten von LNMO-ZF_{Ref}/Graphit-Zellen, welche mit C/2 (Kreise) und C/5 (Dreiecke) bei 23, 40 und 55 °C zyklisiert wurden. Angegeben sind weiterhin die Aktivierungsenergien der Reaktionsabschnitte I ($E_A(k_0)$), II ($E_A(k_1)$) und III ($E_A(k_2)$).

rekte Verlust von Lithium durch die Lösung von Mangan aus dem Spinell identifiziert. Die Verringerung der Reaktionsrate geht vor allem auf ein zunehmend reduziertes SEI Wachstum zurück wie unter anderem von Smith et al. [121] diskutiert.

Aussagen der Aktivierungsenergie

Um eine Aussage über die berechneten Aktivierungsenergien treffen zu können, wurden die Werte mit Literaturdaten für Degradationsmechanismen bei Lithiumionenbatterien verglichen. Spotnitz [130] hat ein Modell für die Simulation des Kapazitätsverlusts von Lithiumionenbatterien aufgestellt. Ein Fit des Modells an experimentelle Daten ergab Werte für die Bildung der SEI von ~ 39 und 37 kJ mol^{-1} bzw. $40,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für andere Daten. In einer Arbeit von Deshpande et al. [29] wird ein weiteres Modell für die Vorhersage des Kapazitätsverlustes in LFP//Graphit-Zellen verwendet. Das Modell berücksichtigt neben dem Wachstum der SEI auch eine Neubildung der SEI durch Rissbildung. Die berechneten Aktivierungsenergien sind $19,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($81,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) für die Rissbildung und $9,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($39,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) für das SEI-Wachstum. Die Löslichkeit von Mangan, welche einen weiteren Degradationsmechanismus darstellt, wurde von Lu und Lin [131] untersucht. Dabei wurde die Kinetik der Löslichkeit von Mangan aus dem LMO-Spinell in einem Elektrolyt aus 1 M LiPF_6 in EC:DMC 1:1 bei erhöhten Temperaturen analysiert. Es ergeben sich Werte von $72,8$ und $68,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ für kleine und größere LMO-Partikel.

Die berechneten Werte von $39 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ stimmen gut mit den Werten von Spotnitz [130] sowie den Werten von Deshpande et al. [29] für das SEI-Wachstum überein. Die Ergebnisse deuten daher daraufhin, dass im gesamten Testzeitraum das SEI-Wachstum und nicht eine Neubildung der SEI den dominierenden Degradationsmechanismus darstellt.

6.2 Einfluss einer Beschichtung auf den Kapazitätsverlust

Neben der Charakterisierung des Kapazitätsverlustes stellt auch die Verbesserung des Materials hinsichtlich einer Verringerung der Zellegradation einen wesentlichen Aspekt der Forschung an LNMO-Spinellen dar. Eine mögliche Methode ist die Beschichtung des Aktivmaterials, um den Nebenreaktionen, die zum Kapazitätsverlust führen, entgegen zu wirken[§]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde beispielhaft eine Beschichtung des Spinells mit Zirkoniumfluorid durchgeführt. Auf die elektrochemischen Eigenschaften dieser beschichteten Spinelle wird im Folgenden genauer eingegangen und die Reaktionskinetik des beschichteten Materials wird mit der Reaktionskinetik der unbeschichteten LNMO-Spinelle verglichen. Des Weiteren folgt eine Auseinandersetzung mit existierenden Studien zu diesem Thema und warum eine Beschichtung nicht das beste Mittel für eine Verbesserung der Zyklenstabilität ist.

6.2.1 Beispiel Zirkoniumfluorid

Der mit Zirkoniumfluorid beschichtete Spinell, wurde wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, hergestellt. Die betrachteten Proben wurden mit 2,5 Gew.% Zirkoniumfluorid (LNMO-2,5ZF) beschichtet. Die Referenzprobe wird als LNMO-ZF_{Ref} bezeichnet.

Morphologie

In Abbildung 6.16 sind REM-Aufnahmen des Granulates und der Primärpartikel des unbeschichteten und beschichteten Spinells zu sehen. Das Granulat bleibt während des Beschichtungsprozesses erhalten und weist keine größeren Unterschiede zwischen den Proben auf (s. Tab. C.6). Die Größe der Primärpartikel ist ebenfalls vergleichbar.

Die Form der Primärpartikel besteht aus Polyedern, welche größtenteils {111}-Flächen aufweisen, es sind jedoch auch deutlich {100}- und {110}-Flächen zu erkennen. Weiterhin liegen die Primärpartikel bei LNMO-ZF_{Ref} im Vergleich zu den beschichteten Proben isolierter vor. Der Prozess der Beschichtung führt zu einer Aggregation der Primärpartikel. In den REM-Aufnahmen des beschichteten Materials sind kleinere Partikel auf den Spinellpartikeln zu erkennen, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um Teile der Beschichtung handelt. Im Schema von Chen et al. [75] ist die Beschichtung über die Sol-Gel-Route daher als raue Beschichtung einzuordnen. Anhand der REM-Aufnahmen kann jedoch nicht gefolgert werden, ob eine flächendeckende oder nur eine

[§] vgl. Abschnitt 4.2.1 und Abschnitt 4.4.1

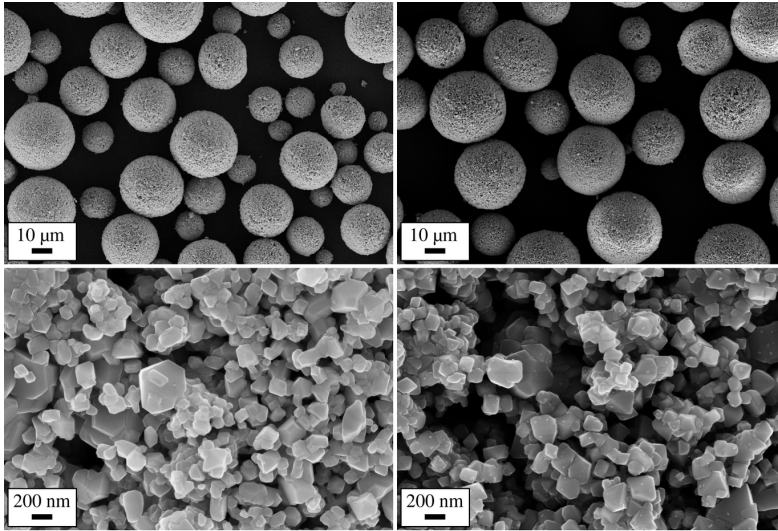


Abbildung 6.16: REM-Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen des unbeschichteten Referenz Spinells (LNMO-ZF_{Ref}, links) und des mit 2,5 Gew.% ZF (LNMO-2,5ZF, rechts) beschichteten Spinells.

partielle Beschichtung vorliegt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich um eine partielle Beschichtung handelt.

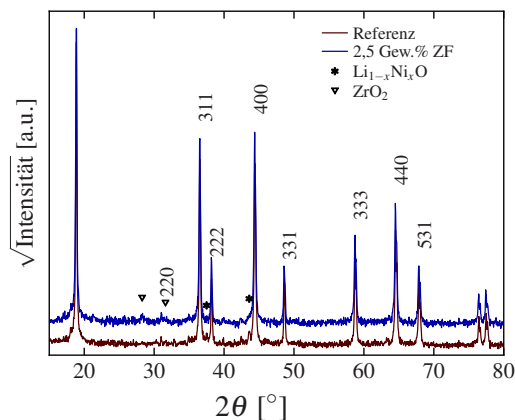
Zusammensetzung

Die Ergebnisse der Elementanalyse sind in Tabelle C.5 gelistet. Die Zusammensetzung des unbeschichteten Spinells ist $\text{LiNi}_{0,50}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_{4-\delta}$. Bei der beschichteten Probe liegt das Verhältnis von Fluor zu Zirkonium bei 3,4. Die erwartete Zusammensetzung des Zirkoniumfluorids ist dagegen ZrF_4 mit einem Verhältnis F/Zr von 4. Der Massenanteil von Zirkonium und Fluor beträgt laut der Elementanalyse $2,8 \pm 0,2$ Gew.% der Gesamtmasse, dies ist eine gute Übereinstimmung mit dem Zielwert von 2,5 Gew.%. Es ist anzunehmen, dass die Beschichtung nicht aus einer reinen ZrF_4 -Verbindung sondern auch aus ZrO_2 und/oder einer Zirkoniumoxyfluorid-Verbindung besteht. Obwohl ein Überschuss an Trifluoressigsäure bei der Synthese eingesetzt wurde, konnte nicht die gewünschte Stöchiometrie erreicht werden. Die XRD-Analyse der Proben ist in Abbildung 6.17 und Tabelle 6.3 gegeben. Die Diffraktogramme der Proben unterscheiden sich nur geringfügig.

Tabelle 6.3: Ergebnis der Rietveld-Analyse von LNMO-2,5ZF und LNMO-ZF_{Ref}.

Material	Phase	Raumgruppe	a [Å]	Anteil [Gew. %]
LNMO-ZF _{Ref}	LNMO	Fd $\bar{3}m$	8,1744(1)	98,1 ± 0,2
	Li _{1-x} Ni _x O			1,9 ± 0,3
LNMO-2,5ZF	LNMO	Fd $\bar{3}m$	8,1757(2)	97,3 ± 0,9
	ZrO ₂	P2 ₁ /C		2,4 ± 1,1
	Li _{1-x} Ni _x O			1,0 ± 0,8

Die Rietveld-Analyse ergibt für beide Materialien einen ungeordneten Spinell in der Raumgruppe Fd $\bar{3}m$. Für das Ausgangsmaterial ergibt sich ein Fremdphasenanteil von 1,9 Gew.% der bekannten Li_{1-x}Ni_xO Fremdphase (s. Tab. 6.3 und Abb. D.6). In Folge der Beschichtung ist eine ZrO₂-Fremdphase nachweisbar. Eine ZrF_x-Phase konnte über die Rietveld-Analyse nicht nachgewiesen werden. Die chemische Analyse zeigt jedoch, dass Fluor in dem Material enthalten ist, dieses ist daher entweder in einer amorphen Phase zu finden oder es wurde teilweise in den Spinell eingebaut. In Folge der Beschichtung einhergehend mit der Temperaturbehandlung kommt es zu einer leichten Zunahme des Gitterparameters (s. Tab. 6.3). Diese Zunahme deutet darauf hin, dass ein Teil des Beschichtungsmaterials in das Spinellgitter eingebaut wurde.

**Abbildung 6.17:** Röntgendiffraktogramme von LNMO-2,5ZF und der Referenz (LNMO-ZF_{Ref}).

Elektrochemie

Bei der Verwendung einer Graphitanode kommt es vor allem während des ersten Zyklus zu einem starken Kapazitätsverlust. Dieser initiale Kapazitätsverlust, welcher hauptsächlich auf den Aufbau der SEI zurückgeht, ist unter anderem abhängig von dem verwendeten Aktivmaterial. In Abbildung 6.18a ist die Zyklenstabilität der beiden Proben bei Raten von $C/5$ und $C/2$ und einer Temperatur von $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Die initiale Kapazität von LNMO-2,5ZF ist bei beiden C-Raten nahezu gleich, wogegen sich diese bei LNMO-ZF_{Ref} deutlich unterscheidet. Dieser Unterschied wird vor allem nach den Formierungszyklen ($2 \cdot C/20$) deutlich. Alle Zellen weisen vergleichbar zu den vorherigen Untersuchungen (s. Abb. 6.4, S. 53) einen deutlichen, in erster Näherung exponentiellen, Abfall der Kapazität auf. Wobei wiederum der Kapazitätsverlust mit zunehmender C-Rate abnimmt.

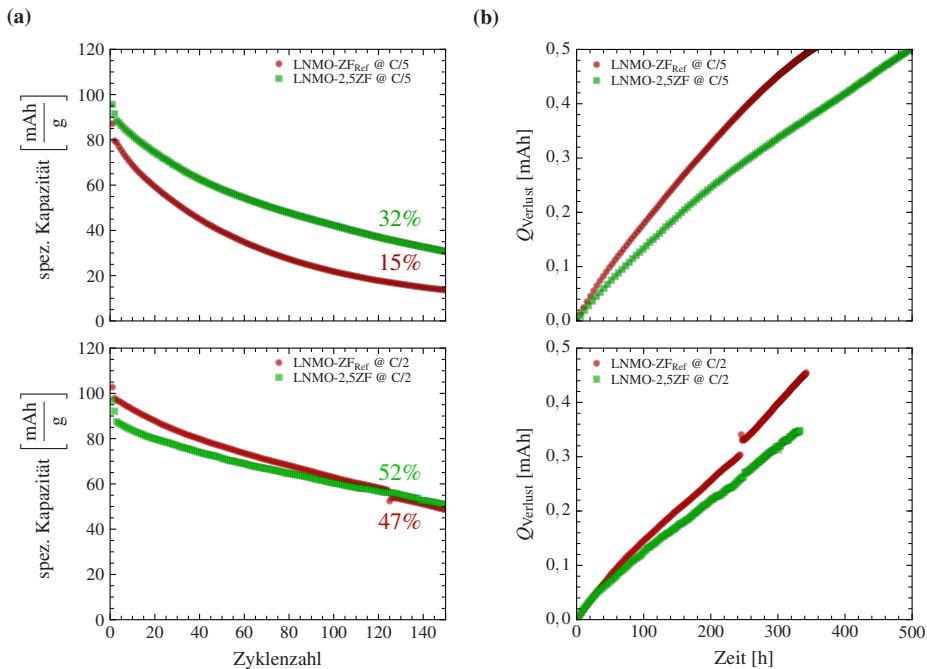


Abbildung 6.18: a: Zyklenstabilität von LNMO-ZF_{Ref} und LNMO-2,5ZF bei zwei verschiedenen C-Raten ($C/5$: oben und $C/2$: unten). Für die Zellen ist der Kapazitätserhalt (CR) nach 150 Zyklen als Prozentzahl angegeben. b: Kapazitätsverlust über der Zeit ($C/5$: oben und $C/2$: unten).

In der Betrachtung der Reaktionskinetik wird der Kapazitätsverlust unabhängig von der initialen Kapazität betrachtet, da Unterschiede im Verlauf der Materialien auf diese Weise besser zu erkennen sind (s. Abb. 6.18b). Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen[¶] ist deutlich erkennbar, dass es sich nicht um einen durchgängig konstanten Kapazitätsverlust handelt. Es ist zu beobachten, dass die Rate mit zunehmender Testdauer abnimmt. In beiden Fällen weist das beschichtete Material, trotz Unterschieden in der initialen Kapazität einen geringeren Kapazitätsverlust über die Testdauer auf. Diese Ergebnisse weisen daraufhin, dass eine Beschichtung mit ZrF_x zu einer Verbesserung der Zyklenstabilität führen kann. Eine eindeutige Aussage ist jedoch nicht möglich.

Temperaturreihe

Die Materialien wurden neben unterschiedlichen C-Raten auch bei verschiedenen Temperaturen untersucht (23, 40 und 55 °C). Die differentiellen Kapazitäten im dritten Zyklus (nach den C/20-Formierzyklen) der beiden Materialien sind in Abbildung 6.19 aufgetragen. Bei einer Temperatur von 23 °C unterscheiden sich LNMO-ZF_{Ref} und LNMO-2,5ZF nur minimal. Es ist ein Doppelpeak bei 4,56 V vs. Li/Li⁺ zu erkennen. Die zwei, bei LNMO//Li-Zellen üblichen, Nickelpeaks können in der LNMO//Graphit-Konfiguration nicht aufgelöst werden. Die Lage der Peaks ist bei 23 °C für beide Proben nahezu identisch.

Mit zunehmender Testtemperatur unterscheiden sich die Proben deutlicher voneinander. Bei 40 °C weist LNMO-ZF_{Ref} bei einer Rate von C/2 eine starke Polarisierung auf, wogegen die Peakposition der beschichteten Proben unverändert bleibt. Diese Polarisierung ist jedoch bei einer Rate von C/5 nicht erkennbar. Die deutlichste Veränderung tritt bei einer Temperatur von 55 °C ein. Hier nimmt die Peakhöhe signifikant ab und die Potenziallage verschiebt sich zu niedrigeren Spannungen. Diese Änderung ist abhängig von der Probe und ist bei LNMO-ZF_{Ref} deutlicher ausgeprägt als bei LNMO-2,5ZF (s. Abb. 6.19). Die verringerte Spannung lässt sich durch das höhere Potenzial der Graphitanode bei einem geringeren Einbau von Lithium erklären. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu Beginn des Batterietests zu einer Stabilisierung des Systems durch die Beschichtung mit ZrF_x .

Eine Verbesserung der Temperaturstabilität durch eine ZrF_x -Beschichtung wurde bereits in Arbeiten von Yun und Park [93, 132], anhand von NMC//Lithium-Zellen gezeigt. Als Begründung für die verbesserte Temperaturstabilität wird eine effektive Un-

[¶] vgl. mit dem Kapazitätsabfall der LNMTO/Graphit-Zellen in Abb. 6.5 auf Seite 54

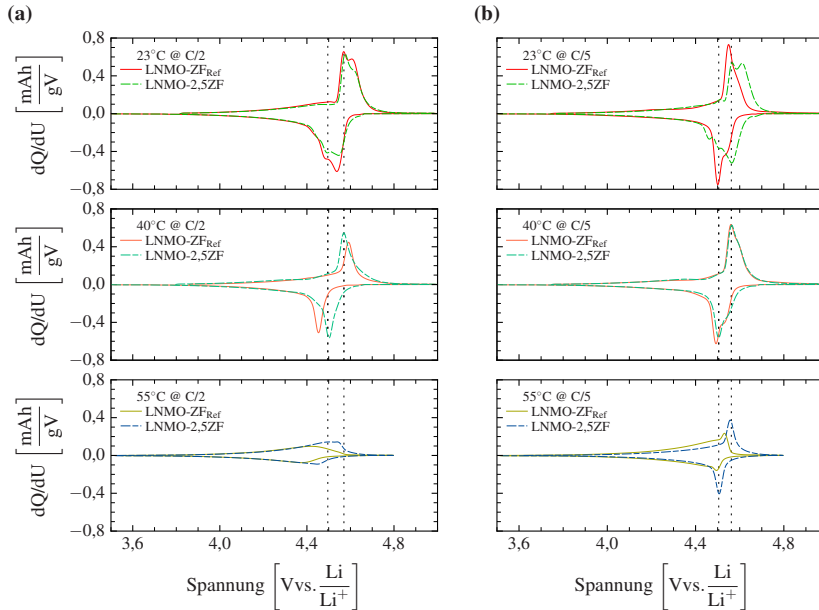


Abbildung 6.19: Differentielle Kapazität von LNMO-ZF_{Ref} (durchgezogene Linie) und LNMO-2,5ZF (strichpunktierte Linie) bei 23 °C (oben), 40 °C (Mitte) und 55 °C (unten). Gezeigt ist jeweils der dritte Zyklus bei einer C-Rate von C/2 (a) und C/5 (b). Zusätzlich wurden die Peakpositionen des unteren Lade- sowie des Entladepeaks bei 23 °C eingezeichnet (vertikale punktierte Linien).

terdrückung von Nebenreaktionen durch die Beschichtung genannt. Neben ZrF_x führen auch andere Beschichtungen zu einer Verbesserung bezüglich der Temperaturstabilität während des Zyklierens (z.B. LaF₃ [87], MgO [76]). Eine Beschichtung des Aktivmaterials bietet also die Möglichkeit die Zyklenstabilität bei erhöhten Temperaturen zu verbessern.

Reaktionsraten und Aktivierungsenergie

Die temperaturabhängigen Messungen der Zyklenstabilität von LNMO-2,5ZF wurden genutzt um die Reaktionsraten nach dem erweiterten Ansatz (vgl. Abschnitt 6.1.5) zu berechnen. Der Kapazitätsverlust sowie die Berechnung sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Die Berechnung basiert auf den Reaktionsraten in Tabelle 6.4. Der Kapazitätsverlust wird wie bereits bei LNMO-ZF_{Ref} (s. Abb. 6.14) korrekt wiedergegeben. Im Anhang (Abb. D.7 und Abb. D.8) wurde die Berechnung für beide Materialien und bei den verschiedenen Temperaturen zum Vergleich über das einfache Modell (vgl. Abschnitt D.9, S. 196) durchgeführt. Die so berechneten Reaktionsraten sind jeweils in den

Tabelle 6.4: Temperaturabhängige Reaktionsraten von LNMO-2,5ZF bei verschiedenen C-Raten.

C-Rate	T [°C]	k_0^\dagger	$k_1^{\dagger*}$ [h ⁻¹]	$k_2^{\dagger*}$	t_1	t_2	k_{simple}^\dagger [h ⁻¹]
C/5	23	5,5 ± 0,3	4,2 ± 0,3	3,0 ± 0,3	46	208	4,0 ± 0,5
	40	13,0 ± 0,7	8,0 ± 0,7	5,1 ± 0,6	47	179	8,7 ± 0,8
	55	17,3 ± 1,7	12,3 ± 1,7	7,1 ± 1,6	48	80	13,9 ± 2,1
C/2	23	6,5 ± 1,3	3,8 ± 1,3	-	21	-	4,2 ± 0,8
	40	7,6 ± 0,2	5,7 ± 0,2	4,9 ± 0,2	47	188	6,4 ± 0,5
	55	27,0 ± 2,4	15,7 ± 2,4	9,8 ± 2,3	12	34	19,7 ± 7,9

† Werte in $1 \cdot 10^{-8}$

* Berechnung der Reaktionsrate erfolgt nur, bei signifikant unterschiedlichen Clustern

Tabellen 6.2 (LNMO-ZF_{Ref}) sowie 6.4 (LNMO-2,5ZF) zu finden. Die Berechnung über den einfachen Ansatz ergibt eine über alle Reaktionsabschnitte gemittelte Reaktionsrate. Der genaue Kapazitätsverlust kann jedoch nicht über den gesamten Testzeitraum genau wiedergegeben werden.

Betrachtet man die Reaktionsraten, welche über den erweiterten Ansatz berechnet wurden genauer, so fällt auf, dass sich bei 40 und 55 °C deutliche Unterschiede der berechneten Raten zwischen den beiden getesteten C-Raten ergeben. Die Differenzen bestehen vor allem bei k_0 und k_1 . Mit zunehmender Testzeit gleichen sich die Reaktionsraten an. Diese starken Unterschiede zwischen verschiedenen C-Raten wurden bei LNMO-ZF_{Ref}

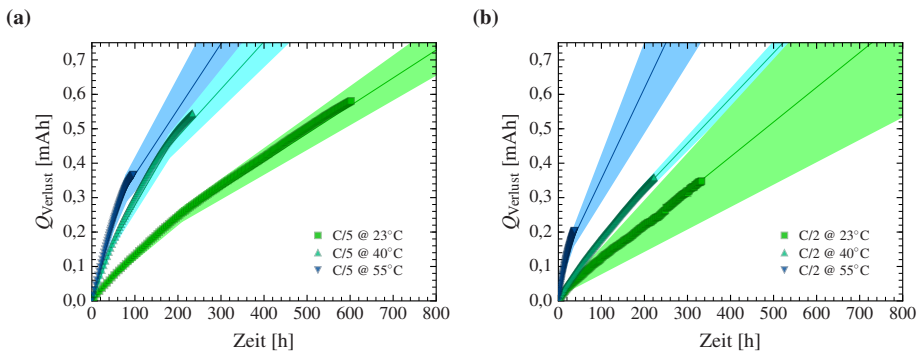


Abbildung 6.20: Kapazitätsverlust von LNMO-2,5ZF//Graphit-Zellen bei 23, 40 und 55 °C in Abhängigkeit von der Testzeit bei einer C-Rate von C/5 (a) und C/2 (b). Basierend auf den Reaktionsraten aus Tabelle 6.2 wurde der Kapazitätsverlust berechnet.

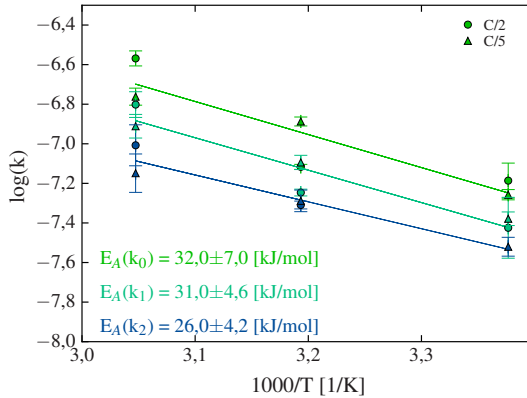


Abbildung 6.21: Berechnete Aktivierungsenergie basierend auf Daten der LNMO-2,5ZF – Zellen, welche mit C/2 (Kreise) und C/5 (Dreiecke) bei 23, 40 und 55 °C zyklert wurden. Angegeben sind weiterhin die Aktivierungsenergien der Reaktionsabschnitte I ($E_A(k_0)$), II ($E_A(k_1)$) und III ($E_A(k_2)$).

nicht beobachtet (s. Tabelle 6.2) und sind möglicherweise durch die inhomogene Beschichtung des Aktivmaterials bedingt. Bei einer Temperatur von 23°C sind zwischen dem unbeschichteten LNMO-ZF_{Ref} und dem beschichteten Spinell LNMO-2,5ZF keine Unterschiede bei den Reaktionsraten festzustellen. Bei höheren Temperaturen weist LNMO-2,5ZF im Mittel ($k_1 \sim 12 - 16 \cdot 10^{-8} \text{ [h}^{-1}\text{]}$) geringere Reaktionsraten auf als die Referenz ($k \sim 18 - 24 \cdot 10^{-8} \text{ [h}^{-1}\text{]}$). Auch hier zeigt sich also eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften in Bezug auf eine Verringerung der Nebenreaktionsraten.

Die berechneten Aktivierungsenergien (s. Abb. 6.21) sind aufgrund der deutlichen Unterschiede zwischen den Reaktionsraten nicht für genauere Aussagen heranzuziehen. Zu Beginn des Batterietests ergeben sich mit $32 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit LNMO-ZF_{Ref} vergleichbare Werte. Mit zunehmender Zyklendauer gibt es jedoch eine Tendenz zu einer abnehmenden Aktivierungsenergie. Zu Beginn des Batterietests ist auch hier der Aufbau der SEI für den Kapazitätsverlust verantwortlich. Die abnehmende Aktivierungsenergie deutet allerdings auf einen veränderten Degradationsmechanismus im Lauf des Batterietests hin.

Fazit: ZrF_x-Beschichtung

Im direkten Vergleich zwischen den beschichteten und den Referenzproben zeigen sich nur geringe Unterschiede. Die Analyse der Daten ergibt zwar eine Verbesserung der beschichteten Proben im Blick auf die Temperaturstabilität und eine Verringerung der Nebenreaktionsraten. Allerdings sind die Daten nur begrenzt belastbar, da die Güte der Beschichtung aufgrund der Inhomogenität stark variiert. Es liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit keine vollständige Bedeckung der Oberfläche des Aktivmaterials vor. Somit gibt es Bereiche die besser und Andere die weniger gut vor Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt geschützt sind.

Des Weiteren bieten auch die erreichten Verbesserungen kein Potenzial im Hinblick auf eine Anwendung des LNMO in Zellen mit einer Graphitanode auf. Die Degradation ist weiterhin zu stark.

Es zeigt sich, dass eine Beschichtung zu einer Verringerung von Nebenreaktionen führen kann, diese muss jedoch homogen und deckend sein, damit eine gleichbleibende Zellqualität erreicht werden kann. Bei einer inhomogenen Beschichtung ist die Oberfläche des Spinells nicht ausreichend geschützt und es kommt weiterhin zu Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt. Eine Möglichkeit eine solche homogene Beschichtung zu erreichen, bietet das ALD-Verfahren. Neben Zersetzungsreaktionen, welche durch den direkten Kontakt des Elektrolyts mit dem Kathodenaktivmaterial bei hohen Spannungen verursacht werden, kann es weitere Gründe für den hohen Kapazitätsverlust geben. Einige weitere Ursachen, welche einen Kapazitätsverlust verursachen können sind beispielsweise eine schlechte Haftung des Aktivmaterials an dem Ableiter, das verwendete Bindemittel oder eine erhöhte Konzentration von Wasser im Elektrolyt. Diese Degradationsmöglichkeiten können durch eine Beschichtung nur in geringem Maße beeinflusst werden. In weiteren Arbeiten muss ein Schwerpunkt der Untersuchungen sein, diese Aspekte auszuschließen, um somit den Einfluss einer Beschichtung auf die Degradation genauer bestimmen zu können.

6.2.2 Literaturvergleich

Es gibt bis zum jetzigen Zeitpunkt nur wenige Arbeiten, welche sich mit einer Beschichtung des LNMO-Hochvoltspinells im Hinblick auf eine Anwendung in einer LNMO//Graphit-Zelle befassen (vgl. Tabelle 4.2). Im Folgenden wird in einem Überblick auf die Resultate dieser Arbeiten eingegangen und ein Vergleich zu anderen Methoden für eine Verbesserung der Zyklenstabilität gegeben.

Beschichteter LNMO-Spinell in LNMO//Graphit-Zellen

Mit der Beschichtung von LNMO für den Einsatz in LNMO//Graphit-Zellen beschäftigen sich die Arbeiten von Xiao et al. [74] mit einer Al_2O_3 -Beschichtung und von Park et al. [92] mit Al_2O_3 - und LiAlO_2 -Beschichtung des Spinells. In beiden Fällen wurde ALD als Beschichtungsmethode verwendet.

Bei einer Betrachtung der ALD-Methode wird klar, warum diese für die Beschichtung verwendet wurde. ALD ermöglicht eine homogene und flächendeckende Beschichtung mit der Möglichkeit die Stärke der Schicht genau einzustellen [133]. Dies wird durch selbst limitierende Oberflächenreaktionen aus einer Gasphase heraus ermöglicht. Es können also ultradünne Beschichtungen erreicht werden, die eine ideale Beschichtung darstellen würden. Im Gegensatz dazu wird bei anderen Methoden immer eine raue, nicht flächendeckende (s. Abschnitt 6.2.1) oder eine dicke, flächendeckende Beschichtung erreicht. Da eine Beschichtung als physische Barriere zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt dienen soll, ist davon auszugehen, dass ALD die geeignetste Methode ist, um dies zu erreichen.

In Abbildung 6.22 wurden die wesentlichen Daten aus den beiden Publikationen [74, 92] bezüglich LNMO//Graphit-Zellen zusammengefasst. Es ist deutlich erkennbar, dass die Beschichtung der Elektroden einen positiven Effekt auf die Zyklenstabilität hat (s. Abb. 6.22b). Interessant ist, dass in der Arbeit von Xiao et al. [74] das beste Ergebnis durch eine beschichtete Anode erreicht wird (s. Abb. 6.22a). Eine Beschichtung der Kathode zeigt in dieser Arbeit nur eine geringfügige Verbesserung gegenüber den unbeschichteten Elektroden. Als Grund für die Degradation wird hier vor allem eine Ablagerung von Mangan auf der Anode und eine damit verbundene Elektrolytdegradation genannt. Diese Ablagerung kann durch die Beschichtung verringert werden. Im Gegensatz dazu, zeigt die Arbeit von Park et al. [92], dass nahezu unabhängig von der beschichteten Elektrode ähnliche Verbesserungen erzielt werden können (s. Abb. 6.22b). Hier wird als Degradationsprozess ebenfalls die Ablagerung von Übergangsmetallen auf der Anode genannt, welche durch die Beschichtung verringert wird.

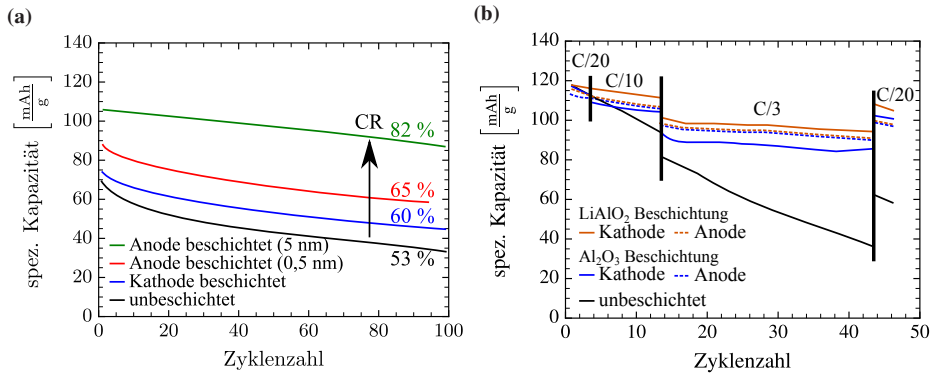


Abbildung 6.22: a: Zyklentest von LNMO//Graphit-Zellen bei einer C-Rate von $\sim C/15$ (10 mA g^{-1}) zwischen 3,4 und 4,8 V vs. Li/Li^+ aus Xiao et al. [74]. Die Elektroden wurden über das ALD-Verfahren mit Al_2O_3 beschichtet. b: Leistungstest von LNMO//Graphit-Zellen bei Raumtemperatur zwischen 3,5 und 4,9 V vs. Li/Li^+ aus Park et al. [92]. Der unbeschichtete LNMO-Spinell wird mit Elektroden verglichen, welche mittels ALD mit LiAlO_2 oder Al_2O_3 beschichtet wurden. (Die Grafiken wurden als Zeichnungen anhand der Daten aus den genannten Veröffentlichungen erstellt).

In beiden Arbeiten wird durch die Beschichtung eine etwas erhöhte Coulombsche Effizienz (ca. 97–99 %) gegenüber den unbeschichteten Materialien (CE ca. 95–97 %) gemessen. Die verbesserte CE zeigt, dass die Nebenreaktionen verringert werden. Beide Arbeiten identifizieren die Lösung von Übergangsmetallen als Hauptdegradationsprozess. In sich sind die Arbeiten jedoch nicht konsistent. Es ist nicht abschließend geklärt, ob eine Beschichtung der Anode oder der Kathode effektiver ist.

Dotierter LNMO-Spinell in LNMO//Graphit-Zellen

Neben der Beschichtung des Aktivmaterials bzw. der Elektroden wird auch eine Dotierung des Spinells als Möglichkeit für eine Verringerung des Kapazitätsverlustes in LNMO//Graphit-Zellen untersucht. Hier sind vor allem Arbeiten von Kim et al. [134–136] zu nennen (s. Abb. 6.23). Dotierungen mit Co, Fe, Cu, Ga, Mg oder Al brachten dabei keine signifikante Verbesserung gegenüber dem undotierten LNMO-Spinell [134]. Die CR lag in allen Fällen in einem Bereich von 45–53 % nach 100 Zyklen.

Eine Dotierung mit Titan ergab dagegen eine deutliche Steigerung der CR von 69 % auf 91 % nach 100 Zyklen bei einer Rate von $C/5$ [136]. Die Coulombsche Effizienz konnte durch die Dotierung von ca. 99 % auf über 99,5 % nach der Stabilisierung gesteigert werden. Außerdem wurden bei den dotierten Proben höhere mittlere Spannungen sowie

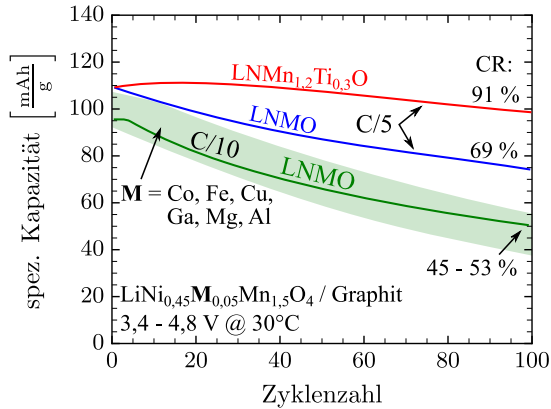


Abbildung 6.23: Zyklentest von unterschiedlich dotierten LNMO-Spinellen (undotierter Spinell: grüne Linie und dotierte Spinelle: hellgrüner Bereich) bei einer C-Rate von C/10 aus Kim et al. [134]. Weiterhin ist ein Zyklentest von einem Ti-dotierten Spinell (rote Linie) im Vergleich mit LNMO (blaue Linie) bei einer Rate von C/5 aus Kim et al. [136] eingezeichnet. (Die Grafik wurde als Zeichnung anhand der Daten aus den genannten Veröffentlichungen erstellt.)

eine niedrigere Polarisierung gemessen [135]. Die Verbesserung wird auf die Bildung einer Kathode-Elektrolyt-Zwischenphase [eng. cathode electrolyte interphase] (CEI) zurückgeführt zu der es während der Formierung kommt. Durch eine selektive Lösung von Mangan und Nickel entsteht eine Ti-O reiche Phase auf dem Aktivmaterial. Es bildet sich demnach während des Zyklierens eine Beschichtung. Diese Schicht verhindert eine weitere Lösung von Übergangsmetallen und der Verbrauch von Li^+ in der SEI wird verringert. So lässt sich die Verbesserung der Stabilität erklären und die Ergebnisse sind vergleichbar zu den Ergebnissen der ALD-Beschichtung von Xiao et al. [74]. In Kim et al. [135] wurde neben einer Graphitelektrode auch eine LTO-Kompositelektrode eingesetzt. Der Einsatz der LTO-Anode führte zu einer verbesserten CR von 93 % (LNMO vs. LTO) nach 100 Zyklen verglichen mit 69 % (LNMO vs. Graphit) bei der Graphitanode. Diese Verbesserung wird erreicht, da das Problem einer reduktiven Zersetzung aufgrund des höheren Anodenpotenzials verringert wird. Die dotierten Proben weisen wiederum bei einer LTO-Anode nur eine geringfügige Verbesserung der Stabilität auf. Obwohl in der Literatur sowohl durch die Beschichtung mittels ALD und durch die Dotierung mit Titan Verbesserungen der Zyklenstabilität erreicht werden konnten, kommt es bei den genannten Arbeiten weiterhin zu einem signifikanten Kapazitätsverlust. Der Kapazitätsverlust resultiert aus der Lösung von Übergangsmetallen, welche die SEI auf Seiten der Anode schädigen [74, 92, 136] sowie dem Verlust von zyklierbarem Lithium

in der SEI [118, 136]. Es stellt sich daher die Frage, ob eine Beschichtung des Spinells die richtige Methode darstellt, um Lithium verbrauchende Nebenreaktionen vollständig zu verhindern und so ein stabiles Zyklieren zu ermöglichen. Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte durch eine Beschichtung des LNMO-Spinells keine ausreichende Zyklenstabilität erreicht werden.

6.2.3 Alternative Lösungsansätze

LNMO//Graphit-Zellen ohne Dotierung oder Beschichtung

In zwei aktuellen Studien konnten Fang et al. [137] und Gabrielli et al. [138] sehr vielversprechende Ergebnisse für LNMO//Graphit-Zellen aufweisen. Über eine gezielte Einstellung der Partikelmorphologie und einer daraus resultierenden kleinen spezifischen Oberfläche $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ konnte die Zyklenstabilität signifikant verbessert werden. Fang et al. [137] konnten bei einer C-Rate von 1C initiale Kapazitäten von ca. 125 mAh g^{-1} und eine CR von 83 % nach 100 Zyklen erreichen. Bei Gabrielli et al. [138] ist die initiale Kapazität mit ca. 110 mAh g^{-1} (C/3) etwas geringer, dafür sind aber nach 100 Zyklen noch 93 % der Kapazität nutzbar. Eine CR von 83 % wird erst nach ca. 170 Zyklen erreicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass neben der Beschichtung und Dotierung des Aktivmaterials, weitere effektive Möglichkeiten bestehen den LNMO-Spinell bezüglich der Zyklenstabilität in LNMO/Graphit – Zellen zu verbessern.

Betrachtung der Inaktivmaterialien

Neben dem Aktivmaterial können auch die inaktiven Materialien einen Einfluss auf die Stabilität einer Zelle haben. Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben und auch die Ergebnisse von Gabrielli et al. [138] und Fang et al. [137] belegen, führt eine verringerte Oberfläche des Aktivmaterials zu einer Verringerung von Nebenreaktionen. Dies gilt jedoch nicht nur für die Aktivmaterialien. Guyomard und Tarascon [139] konnten zeigen, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Zersetzungsstrom des Elektrolyts und der Oberfläche der Elektrode gibt, und dass die Elektrolytoxidation hauptsächlich an der Oberfläche von Ruß stattfindet. Weitere Arbeiten von Demeaux et al. [127] und Hofmann et al. [140] zeigen, dass die Zersetzung des Elektrolyts unabhängig von dem verwendeten Aktivmaterial verläuft. Auch wenn der Zersetzungsstrom des Elektrolyts erst oberhalb von 5 V vs. Li/Li⁺ extreme Werte annimmt, zeigt sich bereits bei Spannungen unterhalb von 5 V ein deutlicher Stromfluss. Insgesamt ist davon auszugehen, dass die gesamte Elektrodenoberfläche eine entscheidende Rolle bei der Zersetzung des

Elektrolyts spielt. Durch eine Verringerung der Oberfläche des Aktivmaterials sowie der inaktiven Materialien könnte somit eine Verbesserung der Stabilität erreicht werden.

Austausch des Elektrolyts

Ein weiterer kritischer Aspekt ist die Wahl des Elektrolyts. Es ist bekannt, dass LP30 (1 Mol LiPF_6 in EC:DMC 1:1) nur in einem Spannungsbereich von ca. 1 - 4,5 V vs. Li/Li^+ stabil ist [24–26]. Auf der Anodenseite wird durch die SEI eine Schutzschicht aufgebaut, welche im Idealfall stabil ist und den Elektrolyt vor einer Reduktion schützt. Auf der Kathodenseite sind die Bemühungen eine Schutzschicht durch eine Beschichtung aufzubringen bisher nicht erfolgreich.

Die Wahl eines hochvoltstabilen Elektrolyts könnte eine Anwendung des LNMO-Spinell als Kathodenmaterial ermöglichen. Bisher stehen Elektrolyte, welche bei 5 V stabil sind jedoch nur eingeschränkt zur Verfügung. Wang et al. [141] konnten zeigen, dass LNMO//Graphit-Zellen durch die Nutzung konzentrierter Elektrolyte aus LiFSA [$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$] in DMC nach 100 Zyklen und einer Rate von C/5 bei einer Temperatur von 40°C, Kapazitäten von ca. 100 mAh g^{-1} bei Ausgangskapazitäten von 115 mAh g^{-1} nach der Formierung erreichen können.

Versuche mit verschiedenen Elektrolytmischungen^{||} zeigen vielversprechende Ergebnisse verglichen mit dem LP30 – Elektrolyt (s. Abb. 6.24). Die initiale Kapazität der Zellen liegt bei beiden untersuchten C-Raten (C/2 und C/5) bei ca. 125 mAh g^{-1} und ist damit höher als bei Zellen mit LP30. Nach einem Abfall der Kapazität stabilisiert sich diese und verläuft bei $\sim 90 \text{mAh g}^{-1}$ (C/2). Bei C/5 werden für ca. 50 Zyklen Kapazitäten von mehr als 100 mAh g^{-1} erreicht. In Abb. 6.24b ist gut zu erkennen, dass der verwendete Elektrolyt zu einer starken Polarisierung bei höheren C-Raten führt. Die schlechte Leistungsfähigkeit durch den Einsatz des Elektrolyts, sowie der bestehende Kapazitätsabfall verhindern weiterhin eine Anwendung des LNMO in Zellen mit Graphit-Anode. Dieser Versuch zeigt jedoch, dass durch eine Anpassung des Elektrolytsystems eine signifikante Erhöhung von sowohl der Kapazität als auch der Stabilität erreicht werden kann.

Die Arbeit von Wang et al. [141] und die eigenen Versuche mit verschiedenen Elektrolytmischungen zeigen einen größeren Einfluss auf die Stabilität der Zellen als die untersuchten Beschichtungen.

^{||} Zusammenarbeit mit A. Hofmann, KIT IAM-WK

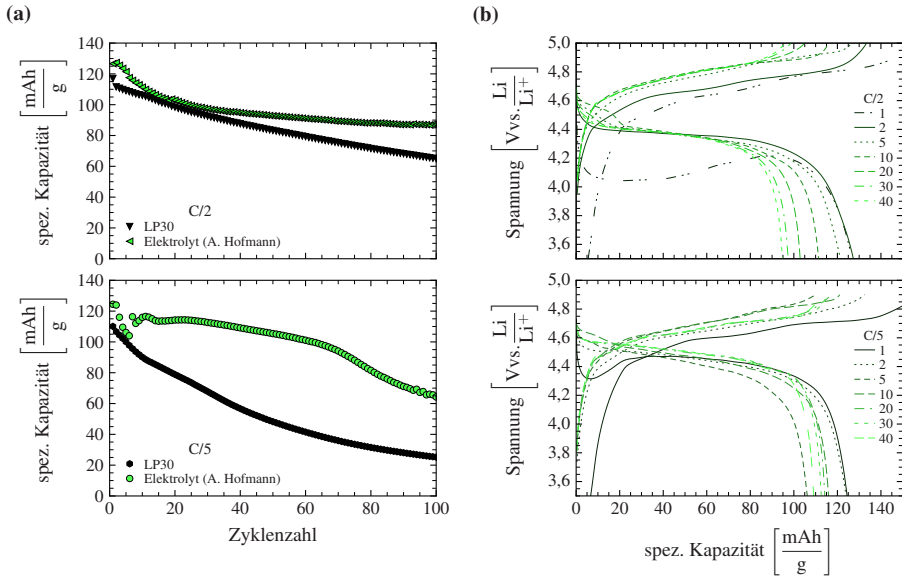


Abbildung 6.24: a: Zyklusstabilität von LNM RuTO HT//Graphit-Zellen in einer neuen Elektrolytmischung (von A. Hofmann, KIT IAM-WK) bei C/2 (oben) und C/5 (unten) im Vergleich zu Zellen mit LP30 (schwarz). b: Die Spannungskurven der Zellen mit dem neuen Elektrolyt.

6.3 Fazit: Kinetik und Beschichtung

Basierend auf einer bzw. mehrerer Reaktionen 0. Ordnung wurden Modelle der Reaktionskinetik aufgestellt. Wie an den abnehmenden Reaktionsraten erkennbar**, stellt eine Reaktion 0. Ordnung nicht in allen Fällen die beste Lösung dar. Dennoch wird der Kapazitätsverlust mithilfe der Modelle korrekt wiedergegeben. Die aufgestellten Modelle der Reaktionskinetik ermöglichen es daher, verschiedene Aussagen über die betrachteten Materialien zu treffen. Der einfache Ansatz kann genutzt werden um bereits nach einer geringen Zykluszahl verlässliche Aussagen über den Kapazitätsverlauf während des gesamten Batterietests treffen zu können. Es sind allerdings keine differenziertere Aussagen möglich. So ergeben sich basierend auf den Reaktionsraten k_{simple} für beide Materialien gleiche Aktivierungsenergien von ca. $35 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (s. Abb. D.9). Das erweiterte Modell ermöglicht dagegen differenziertere Aussagen über den Reaktionsverlauf. Es können auf diese Weise verschiedene Materialien genauer miteinander verglichen werden. Die geringere Aktivierungsenergie (E_A) und der verringerte präex-

** vgl. Abb. 6.2 und Abb. 6.4

ponentielle Faktor (A_p) zeigen die verbesserte Temperaturstabilität von LNMO-2,5ZF im Vergleich mit LNMO-ZF_{Ref}. Ein Vergleich der berechneten Aktivierungsenergie mit Literaturdaten deutet bei den untersuchten Materialien auf die SEI-Bildung als vorherrschenden Degradationsmechanismus hin. Bei LNMO-2,5ZF ist weiterhin erkennbar, dass es während des Zyklentests zu einer Änderung des vorherrschenden Degradationsmechanismus kommt. Dies zeigt sich anhand der abnehmenden Aktivierungsenergie. Durch die Berechnung der Reaktionsraten und Aktivierungsenergien ist es möglich eine Verbesserung, beispielsweise der Temperaturstabilität, anhand einer quantitativen Kennzahl zu erfassen.

Hinsichtlich der Stabilität von LNMO//Graphit-Zellen zeigen die eigenen Ergebnisse sowie Resultate aus anderen Studien, dass eine Beschichtung nur eine geringe Verbesserung der Stabilität erbringt. Eine Verbesserung der Stabilität wird zwar durch die Anwendung von ALD als Beschichtungsverfahren erreicht [74, 92], dieses Verfahren ist jedoch mit einem erheblichen Aufwand verbunden.

Eine Literaturstudie ergibt, dass andere Faktoren die Stabilität von LNMO//Graphit-Zellen effektiver und zum Teil mit deutlich geringerem Aufwand beeinflussen können. Allen voran steht die Wahl eines geeigneten Elektrolyts. Aber auch durch die Anpassung der Morphologie sowie einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche der Kathode können signifikante Verbesserungen erzielt werden.

7 Dotierte Lithium Nickel Mangan Oxy(fluori)de

Das Ziel der Erhöhung der nutzbaren Energie kann beim LNMO-Spinell abgesehen von der hohen Insertionsspannung durch den Einbau eines weiteren Lithiums erreicht werden. Das zusätzliche Lithium wird während der Tiefentladung in das Spinellgitter inseriert. Aufgrund einer auftretenden Phasenumwandlung von der kubischen in eine tetragonale Phase und weiteren Nebenreaktionen kommt es zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust. Dotierungen können wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, einen erheblichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten von Kathodenmaterialien haben. Neben der Verbesserung von allgemeinen Eigenschaften, wie der elektronischen oder ionischen Leitfähigkeit oder der Stabilisierung des Kristallgitters, wurden unterschiedliche Dotierungen verwendet, um den Einfluss auf die Tiefentladung zu charakterisieren. Ziel ist es, den auftretenden Kapazitätsverlust zu minimieren.

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Dotierungssysteme untersucht. Zum einen wurden Titan, Eisen und Fluor und zum anderen Ruthenium in Kombination mit Titan als Dotierungselemente untersucht.

7.1 Dotierung mit Titan, Eisen und Fluor

Dotierungen mit Titan und Eisen zeigten bereits in verschiedenen, vorangegangenen Untersuchungen einen positiven Einfluss auf das elektrochemische Verhalten des LNMO-Spinells [13, 105, 136, 142]. Allerdings weist LNMO dotiert mit Eisen und Titan bei der Tiefentladung eine sehr starke Degradation auf. In einem Patent konnten Binder et al. [16] zeigen, dass eine Anionen-Dotierung des Fe- und Ti- dotierten Spinells mit Fluor zu einer erheblichen Erhöhung der Stabilität führt.

Im Vergleich zu den vorhergehenden Arbeiten wurde hier gezielt der Einfluss unterschiedlicher Fluorgehalte auf das elektrochemische Verhalten des Fe- und Ti-dotierten Spinells untersucht. Dazu wurde im Rahmen einer Masterarbeit eine Gasphasenfluorierung des Spinells entwickelt (s. Abschnitt 5.2.3), um so den Fluorgehalt bei einem gleichbleibenden Ausgangsmaterial nachträglich variieren zu können [106].

7.1.1 Morphologie, Zusammensetzung und Struktur

Morphologie

In Abb. 7.1 ist ein Überblick über die Morphologie des hergestellten LNMF₀TO-n₀F Spinells anhand von REM Aufnahmen gegeben. Das Material liegt in den für die Synthese via Sprühtrocknung typischen Granulaten vor. Diese haben einen Durchmesser von $19 \pm 9 \mu\text{m}$ (bestimmt anhand von REM-Aufnahmen, s. Tab. 7.1) und eine spezifische Oberfläche von $2,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die primären Partikel weisen einen, nicht immer gut ausgeprägten, oktaedrischen Habitus auf. Es treten häufig {110}- und etwas seltener {100}-Flächen auf. Unterschiedlich große Partikel in Abb. 7.1 (mitte) weisen auf eine bimodale Verteilung der Primärpartikelgrößen hin. Die größeren Partikel befinden sich im Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ wobei der Großteil der Probe aus Partikeln im Bereich zwischen 50 und 200 nm besteht.

Durch die Fluorierung, welche bei Temperaturen zwischen 600 und 750 °C durchgeführt wurde, kommt es zu einer deutlichen Änderung der Partikelmorphologie (s. Abb. 7.2). Die Partikelgröße ändert sich zunächst nicht signifikant, wobei einzelne große Partikel bereits bei 700 °C erkennbar sind. Bei einer Fluorierungstemperatur von 750 °C nimmt die mittlere Partikelgröße im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial deutlich zu. Neben der Änderung der Partikelgrößen kommt es mit einer zunehmenden Fluorierungstemperatur auch zu einer verstärkten Partikelaggregation. Bei LNMF₀TO-F750 liegt der Großteil der Primärpartikel in Form von Aggregaten mehrerer Partikel vor. Eine erhöhte Fluorierungstemperatur hat auch einen zunehmenden Übergang von einem oktaedrischen Habitus der Primärpartikel zu einer Polyederform zur Folge. Die Polyeder entstehen durch eine verstärkte Ausprägung der {110}- und {100}-Flächen. Somit machen bei LNMF₀TO-F750 die {111}-Flächen nur ca. 50 % der Partikeloberfläche aus. Ein Partikelwachstum kann auch anhand der spezifischen Oberfläche abgeleitet werden. Diese nimmt bei LNMF₀TO-F750 verglichen mit den restlichen Proben (ca.

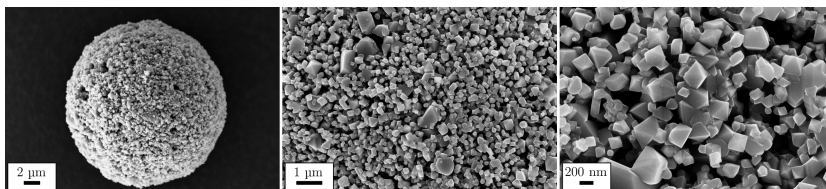


Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen des als Ausgangsmaterial dienenden unfluorierten Spinells in verschiedenen Vergrößerungen aus Höweling et al. [104].

Tabelle 7.1: Pulvereigenschaften der Eisen, Titan und Fluor dotierten Proben.

Material	A_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	d_{BET} [nm]	$d_{\text{REM,G}}$ [μm] ^a
LNMF ₂ FeTO-noF	2,8	493	19 ± 9
LNMF ₂ FeTO-noF700	2,7	511	17 ± 6
LNMF ₂ FeTO-noF750	2,9	478	20 ± 9
LNMF ₂ FeTO-F600	2,8	495	19 ± 9
LNMF ₂ FeTO-F700	2,7	516	18 ± 9
LNMF ₂ FeTO-F750	2,3	626	17 ± 10

^a Median des Durchmessers des Granulats bestimmt anhand von REM-Aufnahmen (N >100)

2,7 m^2g^{-1} , Tabelle 7.1) signifikant ab und erreicht Werte von 2,3 m^2g^{-1} . In einer Arbeit von Hagh und Amatucci [143] wurden ähnliche Beobachtungen bezüglich des Partikelwachstums und der spezifischen Oberfläche von fluorierten LNMO-Spinellen gemacht. Das Partikelwachstum wird auf LiF, welches als Flussmittel fungiert, zurückgeführt [143]. Die Fluorierung bzw. die nachträgliche Temperaturbehandlung hat keinen Einfluss auf die Größe der Granulate (s. Tab. 7.1).

Die beobachteten Veränderungen mit der Fluorierungstemperatur können anhand der Referenzproben LNMF₂FeTO-noF700 und LNMF₂FeTO-noF750 nicht nachvollzogen werden (vgl. Abb. D.10). Das verstärkte Partikelwachstum bzw. die Aggregation geht vermutlich auf die Bildung von Lithiumfluorid, bei hohen Fluorgehalten, als Fremdphase zurück (s. Abb. D.11). In dem Fall dient Lithiumfluorid als Flussmittel.

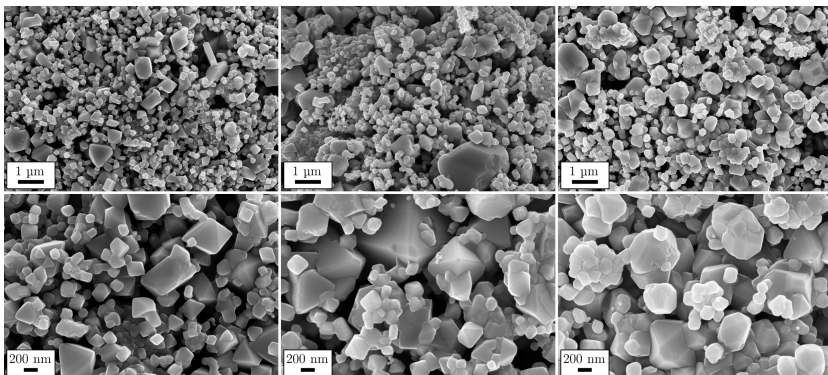


Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen der fluorierten LNMF₂FeTO-Spinelle. Von links nach rechts LNMF₂FeTO-F600, LNMF₂FeTO-F700 und LNMF₂FeTO-F750 (Abbildung aus Höweling et al. [104]).

Elementanalyse

Aus der chemischen Analyse wurde die Summenformel des Ausgangsspinells (LNMF₀FeTO-noF) zu $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_{0,49}\text{Mn}_{1,38}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{4-\delta}$ berechnet. Die berechnete Formel ist damit nah an der erwarteten Zusammensetzung. Die weiteren chemischen Analysen sind in Tabelle C.7 gegeben. Neben den gewünschten Elementen ergibt die chemische Analyse für die fluorierten Proben geringe Mengen von Cobalt. Die erwartete Zunahme des Fluorgehalts mit der Temperatur wird durch die Elementanalyse bestätigt. Es gibt jedoch keinen linearen Zusammenhang zwischen Fluorgehalt und Temperatur. So ist der Unterschied von LNMF₀FeTO-F600 (0,11 Mol Fluor) zu LNMF₀FeTO-F700 (0,15 Mol Fluor) gering. Bei LNMF₀FeTO-F750 steigt der Fluorgehalt mit einem Anteil von 0,31 Mol dagegen signifikant an.

Struktur

Eine strukturelle Analyse der Proben wurde mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. In Abb. 7.3 sind ein Ausschnitt sowie Detailvergrößerungen der Diffraktogramme gegeben. Im Ausgangsmaterial ist die häufig auftretende Steinsalz-Fremdphase [36, 144] gut erkennbar (s. Abb. 7.3a). Bei LNMF₀FeTO-F700 und LNMF₀FeTO-F750 und damit den höchsten Fluorierungstemperaturen tritt eine zweite Fremdphase auf. Diese kann als LiF identifiziert werden. Die XRD-Analyse zeigt jedoch keine CoF₃- bzw. CoO-Fremdphasen (s. Abb. 7.3). Diese könnten durch Cobalt bzw. CoF₃ entstehen, welches bei der thermischen Zersetzung von CoF₃ in die Gasphase gelangen kann [107], entstehen. Der Fluorgehalt im Spinell kann sich jedoch durch geringe, mittels XRD nicht nachweisbare, Anteile einer CoF₃-Fremdphase reduzieren.

Es wurde berechnet, welche Auswirkungen eine CoF₃-Fremdphase auf den Fluorgehalt im Spinell hätte. Der Fluor-Anteil der Spinelle würde sich auf 0,09 Mol (LNMF₀FeTO-F600), 0,11 Mol (LNMF₀FeTO-F700) und 0,30 Mol (LNMF₀FeTO-F750) reduzieren. Es zeigt sich ein geringer Einfluss auf den Fluor-Gehalt des Spinells. Der generelle Trend eines zunehmenden Fluorgehalts bleibt erhalten.

Durch die zunehmende Fluorierung ergeben sich zwei wesentliche Effekte. Es kommt zu einer **Verschiebung** der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten, sowie zu einer **Zunahme** der Intensität des 220 Reflexes.

Die **Verschiebung** der Reflexe ist gekoppelt mit einer Reflexverbreiterung (s. Abb. 7.3b). Dies ist sehr gut an den 440 und 531 Reflexen erkennbar. Zudem ist eine deutliche Asymmetrie der Reflexe in Form einer Schulter auf der Seite mit den niedrigeren 2θ -Winkeln erkennbar. Diese Asymmetrie existiert bereits im ursprünglichen Material und könnte aus einer zweiten Spinellphase mit größeren Gitterparametern resultieren.

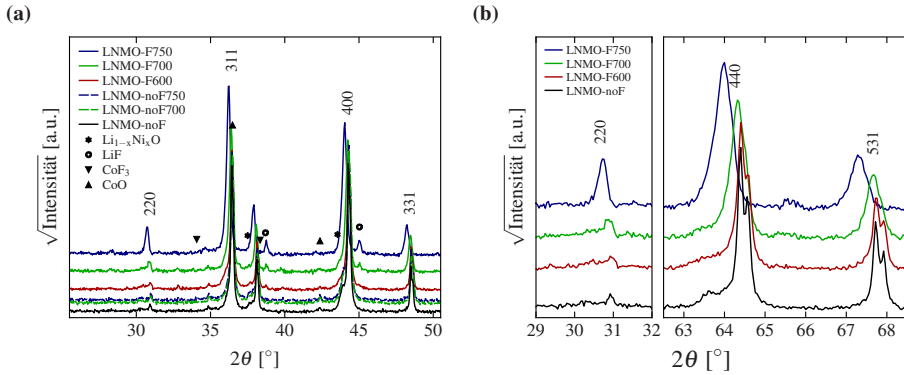
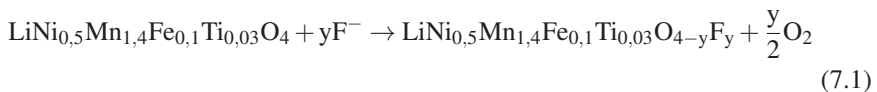


Abbildung 7.3: Röntgendiffraktogramme der fluorierten Proben und der unfluorierten Referenzproben (a). Sowie eine Detailansicht ausgewählter Diffraktogramme (b).

Es gibt mehrere Erklärungen für diese weitere Spinellphase. Im Ausgangsmaterial könnte es zu einer inhomogenen Dotierung mit Eisen und damit zu der Bildung eines mit Eisen angereicherten Spinells gekommen sein. Da Eisen einen größeren Ionenradius (Fe^{3+} : 65 pm) im Vergleich zu Mn^{4+} (53 pm) in oktaedrischer Koordination aufweist [97], führt eine inhomogene Dotierung zu größeren Gitterparametern in der eisenreichen Phase. Neben der Dotierung kann bei den fluorierten Materialien auch eine graduelle Fluorierung einen Einfluss auf die Gitterparameter haben. Dabei würde zunächst die Oberfläche des Materials bevorzugt fluoriert werden und mit zunehmender Temperatur wird durch eine Diffusion des Fluors eine homogenere Dotierung erreicht. Es bildet sich eine Core-Shell-Struktur, ähnlich einer Beschichtung.

Durch die Substitution von Sauerstoff mit Fluor nach Gl. 7.1 kommt es, aufgrund der Ladungsdifferenz, zu einer Reduktion von Mangan, um einen Ladungsausgleich zu gewährleisten. Ein höherer Mn^{+III} -Gehalt führt zu einem größeren Gitterparameter [103].



Shin et al. [13] haben bereits eine ähnliche Beobachtung von zwei Spinellphasen gemacht. Die Spinellphasen unterschieden sich in der Ordnung der Übergangsmetalle und damit in der Raumgruppe. Ein Teil des Spinells kristallisierte in der ungeordne-

ten Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und ein anderer Teil wies eine höhere Ordnung der Metalle auf und kristallisierte in der Raumgruppe $P4_332$.

Um genauere Informationen über die Ordnung der fluorierten Proben zu gewinnen, wurden FTIR-Spektren aufgenommen, wobei das Verhältnis der 588 cm^{-1} Bande zu der 620 cm^{-1} Bande als Indikator für die Ordnung des Spinells gilt [145–147]. Die Spektren sind in Abbildung 7.4 abgebildet. Die üblichen Spinellbanden sind erkennbar, jedoch nicht gut ausgeprägt und weisen gemeinsam mit einem niedrigen Verhältnis von 588-Bande zu der 620-Bande auf eine ungeordnete Kristallstruktur bezüglich der Übergangsmetalle hin.

Insgesamt sind nur wenige Unterschiede in den Spektren erkennbar. LNMFeTO-F600 bildet jedoch eine Ausnahme und weist deutliche Abweichungen zu den anderen Materialien auf. Da die IR-Banden besser definiert sind, weist das Material einen höheren Grad der Ordnung auf. Die höhere Ordnung der LNMFeTO-F600 Probe kann durch eine Aufnahme von Sauerstoff bei der Auslagerungstemperatur von 600 °C erklärt werden. Alle anderen Proben wurden bei einer Temperatur von 700 °C oder höher ausgelagert und somit bei bzw. über der Temperatur, die beim LNMO-Spinell zu einem Sauerstoffverlust führt [147]. Dieser Sauerstoffverlust kann bei hohen Kühlraten nicht komplett ausgeglichen werden [148] und es entsteht ein sauerstoffdefizitärer ungeordneter Spinell in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Dagegen wurde LNMFeTO-F600 unterhalb von 600 °C ausgelagert und der Spinell hat genügend Zeit, das Sauerstoffdefizit auszugleichen. Auch ein Vergleich der LNMFeTO-F700 und LNMFeTO-F750 Proben mit den jeweiligen unfluorierten Referenzproben zeigt nur eine geringe Änderung der Spektren. Hier fällt hauptsächlich eine Abnahme der IR-Bande bei 499 cm^{-1} bei den fluo-

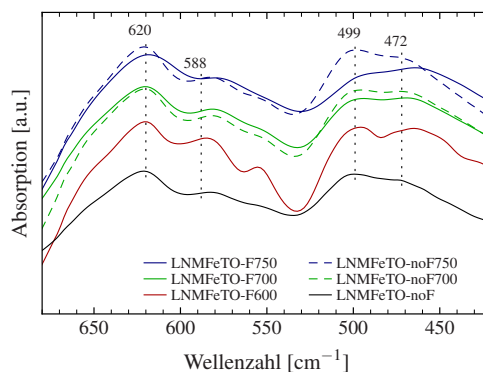


Abbildung 7.4: FTIR-Spektren der LNMFeTO-Pulver. Abbildung verändert nach Höweling et al. [104].

rierten Proben auf. Es handelt sich dabei um eine Ni-O Bande [145], dagegen zeigen die Ni-O Bande bei 588 cm^{-1} und die Mn-O Bande bei 620 cm^{-1} nur eine minimale Änderung mit der Fluorierung. Die geringen Änderungen in der Ordnung, welche durch die FTIR-Spektren erkennbar sind, reichen nicht aus, um die deutlichen Änderungen der Asymmetrie in den Röntgenreflexen zu erklären. Es wird daher davon ausgegangen, dass die zweite Spinellphase sich hauptsächlich in der Zusammensetzung und weniger in der Ordnung von der Hauptphase unterscheidet.

Der 220 Reflex zeigt eine deutliche **Zunahme** der Intensität mit zunehmender Fluorierungstemperatur und damit vom Fluorgehalt des Spinells (s. Abb. 7.3b). Der 220 Reflex reflektiert die Besetzung des 8a Tetraederplatzes und damit ist dieser Reflex bei einem LNMO-Spinell ein Indikator für die Besetzung der 8a Tetraederlücke mit Übergangsmetallionen (z.B. Mn^{3+} bzw. Fe^{3+}) [13, 115, 149]. Die Intensität nimmt ähnlich dem Fluorgehalt zunächst nur gering zu, zeigt aber bei LNMFETO-F750 einen sprunghaften Anstieg und deutet auf eine deutliche Änderung in der Besetzung der 8a Tetraederlücke hin.

Neben der qualitativen Analyse der Diffraktogramme wurde eine Rietveld-Analyse durchgeführt, um genauere Informationen zu den Beobachtungen zu gewinnen. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse (s. Abb. D.12) sind in Tabelle 7.2 gelistet. Die Verfeinerung mit einer Spinellphase ergab eine deutliche Differenz zwischen Messwerten und Berechnung auf der Seite der niedrigen 2θ -Werte der Spinellreflexe. Es wurde daher eine zweite Spinellphase für die Verfeinerung verwendet. Beide Phasen kristallisieren in der ungeordneten $\text{Fd}\bar{3}m$ Raumgruppe. Neben den Spinellphasen wurde eine $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (LNO) und bei den fluorierten Proben eine LiF-Fremdphase gefunden. Während der Anteil der LNO-Phase bei den fluorierten Proben mit der Temperatur abnimmt, steigt der Gehalt an LiF. Dies ist auf den steigenden Fluorgehalt zurückzuführen.

Tabelle 7.2: Phasenzusammensetzung der Eisen, Titan und Fluor dotierten Proben.

Material	LNMO 1	LNMO 2	$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ [Gew. %]	LiF
LNMFETO-noF	$83,5 \pm 0,9$	$14,0 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,3$	-
LNMFETO-noF700	$87,7 \pm 0,7$	$8,8 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,5$	-
LNMFETO-noF750	$87,9 \pm 0,7$	$8,4 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,5$	-
LNMFETO-F600	$72,6 \pm 1,1$	$26,7 \pm 1,1$	$1,1 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,1$
LNMFETO-F700	$54,3 \pm 1,4$	$44,2 \pm 1,4$	$1,4 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$
LNMFETO-F750	$33,8 \pm 0,7$	$62,5 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,2$

Tabelle 7.3: Gitterparameter und Besetzung der Tetraederlücke mit Übergangsmetallen bestimmt anhand der Ergebnisse der Rietveld-Analyse der Eisen, Titan und Fluor dotierten Proben.

Material	a_1	a_2 [Å]	a_x^\dagger	$M_{tet,1}$	$M_{tet,2}$ [mol]	$M_{tet,\bar{x}}^\dagger$
LNMFETO-noF	8,182(1)	8,229(3)	8,189(2)	0,031(3)	0,000(0)	0,027(2)
LNMFETO-noF700	8,180(1)	8,248(2)	8,186(2)	0,045(3)	0,000(0)	0,041(3)
LNMFETO-noF750	8,181(1)	8,245(1)	8,186(1)	0,040(3)	0,000(0)	0,037(3)
LNMFETO-F600	8,185(1)	8,226(2)	8,196(2)	0,031(3)	0,212(1)	0,079(2)
LNMFETO-F700	8,192(1)	8,213(2)	8,201(2)	0,042(5)	0,172(7)	0,100(6)
LNMFETO-F750	8,232(1)	8,250(1)	8,244(1)	0,100(1)	0,272(1)	0,212(1)

$^\dagger \bar{x}$: Anhand der Zusammensetzung aus Tabelle 7.2 gewichtetes Mittel

Wie beschrieben, gibt es für das Auftreten von zwei Spinellphasen mehrere Erklärungen. Im Ausgangsmaterial ist eine inhomogene Dotierung die wahrscheinlichste Variante. Mit der Fluorierung erscheint eine Core-Shell-Struktur mit einer zunächst stärkeren Fluorierung an der Partikeloberfläche am wahrscheinlichsten. Eine genaue Diskussion der verfeinerten Spinellphasen als getrennte Phasen erscheint daher wenig sinnvoll. In Tabelle 7.3 sind die Gitterparameter und die Besetzung der Tetraederlücke mit einem dreiwertigen Übergangsmetall (Mn^{3+} oder Fe^{3+}) der Spinellphasen, sowie die jeweiligen gemittelten Werte gegeben. Die gemittelten Werte ergeben den Trend, der bereits qualitativ an den Diffraktogrammen beobachtet wurde. Die Gitterparameter der unfluorierten Proben variieren nur minimal und mit zunehmender Fluorierungstemperatur kommt es zu einem deutlichen Anstieg. Gleichzeitig ändert sich die Besetzung der 8a Tetraederlücke signifikant. Bei den unfluorierten Materialien ist der Anteil von Übergangsmetallen auf der 8a Position gering, bei LNMFETO-F750 sind dagegen 20% der Position mit einem dreiwertigen Übergangsmetall besetzt.

7.1.2 Elektrochemie

Zyklusstabilität – 3,5- 5,0 V vs. Li/Li⁺

Um die elektrochemischen Eigenschaften des Materials zu untersuchen, wurden zunächst galvanostatische Zyklentests bei einer Rate von C/2 ausgeführt. Die Tests wurden mit zwei verschiedenen Spannungsfenstern durchgeführt, wobei das untere Entladeschlusskriterium von 3,5 V vs. Li/Li⁺ (s. Abb. 7.5a) auf 2,0 V vs. Li/Li⁺ (s. Abb. 7.5c) verringert wurde. Bei einer Zyklisierung zwischen 3,5 und 5,0 V vs. Li/Li⁺ ist die

Kapazität für alle Materialien mit einer CR > 98 % sehr stabil. Mit Ausnahme von LNMF₂FeTO-F750 mit einer spezifischen Kapazität von 75 mAh g⁻¹ erreichen die Proben unabhängig von der Fluorierung oder der Temperaturbehandlung eine spezifische Kapazität von ca. 110 - 120 mAh g⁻¹. Die erreichten Kapazitäten sind, verglichen mit Literaturdaten zu Titan- [52, 105] und Eisen-dotierten Spinellen [142], ca. 10-20 mAh g⁻¹ geringer. Die geringe Kapazität des unfluorierten Spinells lässt sich anhand der auftretenden Fremdphase erklären. Bei einem Phasenanteil von ca. 84 % des LNMO und einer theoretischen Kapazität von 146 mAh g⁻¹ ergibt sich eine Kapazität von ca. 122 mAh g⁻¹. Diese Kapazität stimmt gut mit der erreichten Kapazität überein. Es ist davon auszugehen, dass die zweite Spinellphase nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Das fluorierte Spinelle geringere Kapazitäten als unfluorierte Spinelle erreichen ist bereits aus Literaturdaten bekannt. Fluor-dotierte Spinelle aus einer Arbeit von Du et al. [150] zeigen bei einem Fluorgehalt von 0,1 - 0,15 Mol mit 110-120 mAh g⁻¹ vergleichbare Kapazitäten. Abgesehen von tendenziell geringeren Kapazitäten mit einer zunehmenden Fluorierung, ist der Einfluss auf die Zyklenstabilität in diesem Spannungsbereich gering. Betrachtet man die Spannungskurven in Abbildung 7.5b, zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Fluorgehalts auf die Spannungslagen.

Zyklenstabilität – 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li⁺

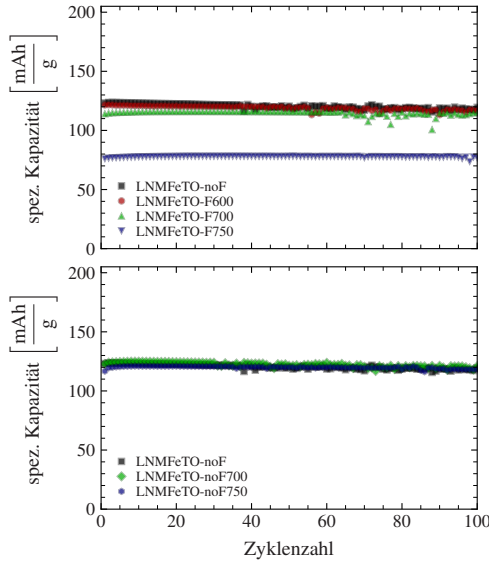
Wird das Spannungsfenster auf 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ ausgeweitet ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Materialien (s. Abb. 7.5c). Zunächst ist ein signifikanter Einfluss auf die initiale Kapazität erkennbar, während LNMF₂FeTO-noF eine Kapazität von 200 mAh g⁻¹ erreicht, wird bei LNMF₂FeTO-F750 lediglich eine Kapazität von 100 mAh g⁻¹ erreicht. Dagegen nimmt der Kapazitätsverlust sukzessive mit dem Fluorierungsgrad ab, von 40 % in 100 Zyklen bei LNMF₂FeTO-noF auf 8 % bei LNMF₂FeTO-F700 bzw. sogar nur 1 % bei LNMF₂FeTO-F750. Insgesamt werden die besten Ergebnisse bezogen auf Stabilität und Kapazität bei LNMF₂FeTO-F700, mit einer initialen Kapazität von 160 mAh g⁻¹ und einer CR von 92 % nach 100 Zyklen, erreicht. Die unfluorierten Referenzproben dagegen unterscheiden sich wie zuvor nicht von dem Ausgangsmaterial LNMF₂FeTO-noF.

Spannungsprofile

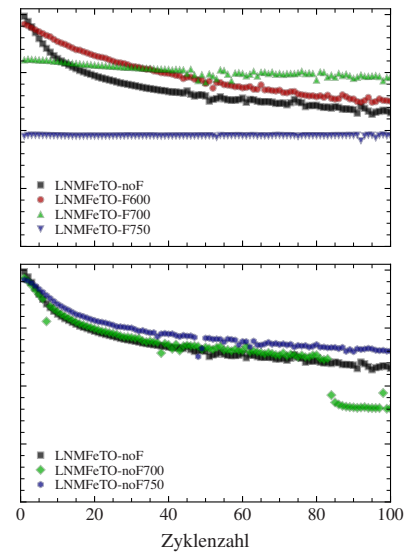
Neben der Kapazität beeinflusst die Fluorierung auch das Spannungsprofil (s. Abb. 7.5b und d). Das 4,6 - 4,7 V-Plateau wird deutlich kleiner und das 4,1 V-Plateau nimmt mit steigendem Fluor-Gehalt zu. Die Kapazität bei 4 V vs. Li/Li⁺ wird einer Reduktion von Mn⁴⁺ zu Mn³⁺ zugerechnet. Basierend auf den elektrochemischen Daten und der Ele-

mentanalyse wurde daher der Mn^{3+} -Gehalt sowie die Sauerstoffleerstellen, welche sich aufgrund der Ladungsneutralität ergeben, für den Spinell bei 3,5 V vs. Li/Li^+ berechnet (s. Tab. 7.4).

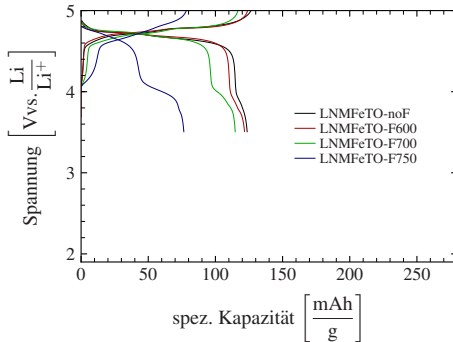
(a) Entladekapazitäten, 3,5 – 5,0 V



(c) Entladekapazitäten, 2,0 – 5,0 V



(b) Spannungskurven, 3,5 – 5,0 V



(d) Spannungskurven, 2,0 – 5,0 V

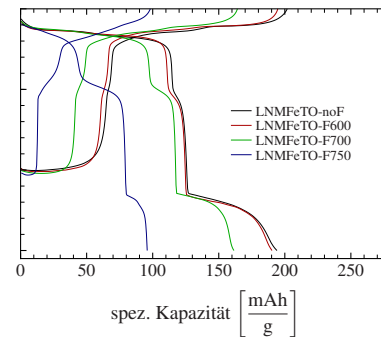


Abbildung 7.5: Entladekapazitäten der fluorierten Spinelle (a und c; oben) sowie der Referenzproben (a und c; unten). Zusätzlich ist das Ausgangsmaterials (LNMFeTO-noF) eingezeichnet. Sowie die Lade- und Entladekurven der fluorierten Proben (b und d). Zyklisiert wurde mit einer C-Rate von C/2 bezogen auf 1 Li in einem Spannungsfenster von 3,5 - 5,0 V vs. Li/Li^+ (a,b) und 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ (c,d).

Tabelle 7.4: Entladekapazität im 4 V-Bereich der verschiedenen LNMF₂O-Proben, sowie der berechnete Sauerstoffgehalt, die Ladung des Mangan sowie der Anteil von Mn³⁺ in Mol.

	LNMF ₂ O					
	noF	noF700	noF750	F600	F700	F750
Q_{Mn;3,5-5,0V} [mAh g⁻¹][†]	9,4	8,1	9,2	12,3	19,4	35,4
Q_{Mn;2,0-5,0V} [mAh g⁻¹][†]	9,0	8,6	9,5	11,2	18,6	34,0
O [mol][*]	3,92(10)	3,89(4)	3,87(4)	3,82(1)	3,76(2)	3,63(2)
δ [mol]^{*,§}	0,08(10)	0,11(4)	0,13(4)	0,08(1)	0,10(2)	0,06(2)
Mn Ladung[*]	3,955(2)	3,958(2)	3,953(1)	3,941(4)	3,905(3)	3,826(5)
Mn³⁺ [mol][*]	0,063(2)	0,057(3)	0,064(1)	0,080(5)	0,129(4)	0,236(7)

[†] Kapazität zwischen 4,2 und 3,5 V vs. Li/Li⁺

^{*} Berechnet basierend auf der Annahme der Ladungsneutralität, den Ergebnissen der chemischen Analyse (Tab. C.7) und den 4V Kapazitäten (bezogen auf die theoretische Kapazität bei der Zyklierung von 1 Li Äq.)

[§] Sauerstoffdefizit (4 - O [mol] - F [mol])

Für die drei unfluorierten Proben ist der Mn³⁺-Gehalt weitestgehend stabil und nimmt erst bei der Fluorierung mit zunehmendem Fluoranteil zu. Es ist davon auszugehen, dass der Spinell während der Auslagerung (unterhalb von 780 °C) keinen weiteren Sauerstoffverlust erfährt, da das Ausgangsmaterial bereits bei einer Temperatur von 780 °C hergestellt wurde. Neben einem Sauerstoffdefizit hat auch eine Substitution von Sauerstoff durch Fluor, nach Gl. 7.1, einen steigenden Gehalt an Mn³⁺ zur Folge. Mit zunehmender Fluorierung ändern sich die Sauerstoffleerstellen nur geringfügig. Bei LNMF₂O-F750 wird der geringste Anteil an Leerstellen berechnet. Hier wird allerdings ein Teil des fehlenden Sauerstoffs durch Fluor ersetzt. Somit sind die Sauerstoffpositionen nahezu voll besetzt. Ein Vergleich der fluorierten Proben mit den Referenzproben anhand der Zyklenstabilität und der 4 V-Kapazität zeigt, dass die Fluorierung und nicht der Sauerstoffverlust zu dem unterschiedlichen elektrochemischen Verhalten während der Tiefentladung führt.

Reduzierte Kapazitäten durch Fluor

Es bleibt die Frage, warum ein zunehmender Fluorgehalt zu verringerten Kapazitäten führt. Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Eine Möglichkeit ist, dass starke Li-F Bindungen eine Extraktion der Li⁺-Ionen verhindern [150]. Dieser Effekt könnte bei den kleineren Unterschieden der Kapazität der LNMF₂O-F600 und zum Teil der

LNMFeTO-F700 Proben eine Rolle spielen. Es ist jedoch anzunehmen, dass der starke Abfall der initialen Kapazität der LNMFeTO-F750 nicht durch diesen Effekt hervorgerufen wird. Wie die XRD-Daten zeigen, ist ein großer Teil der 8a Tetraederlücke der fluorierten Proben durch Übergangsmetalle besetzt (s. Tabelle 7.3). Gleichzeitig sollte ein Teil des Lithiums, das sich zuvor auf den 8a Tetraederplätzen befunden hat, auf die 16d Oktaederlücke gewechselt sein. Wenn diese Lithiumionen elektrochemisch nicht aktiv sind, reduziert sich die maximale theoretische Kapazität auf 142 (LNMFeTO-noF), ca. 132 (LNMFeTO-F600 und F700) und 116 mAh g⁻¹ (LNMFeTO-F750). Ein großer Teil der verringerten Kapazität kann durch diesen Effekt erklärt werden. Wie bereits diskutiert, ist davon auszugehen, dass die zweite Spinellphase beim Ausgangsmaterial (LNMFeTO-noF) nicht elektrochemisch aktiv ist. Für die fluorierten Proben ist anzunehmen, dass es zu einer Kopplung der beiden Effekte kommt.

Neben der erhöhten Stabilität ist ein positiver Effekt der Dotierung der erhöhte Gitterparameter, welcher die Diffusion der Lithiumionen verbessern sollte. Die Stabilität der Spinellstruktur wird zusätzlich durch starke M-F Bindungen positiv beeinflusst [150, 151].

Cyclovoltammetrie

Neben den Zyklentests wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Die üblichen Ladepeaks des Spinells sind gut erkennbar und liegen bei 4,1 V vs. Li/Li⁺ für den Mn³⁺/Mn⁴⁺ Übergang sowie 4,7 und 4,8 V vs. Li/Li⁺ für den Ni²⁺/Ni⁴⁺ Übergang (s. Abb. 7.6a). Die entsprechenden Entladepeaks liegen bei ca. 0,05 - 0,10 V geringeren Spannungen. Wie bereits diskutiert, nimmt der Mn³⁺/Mn⁴⁺ Übergang mit der Fluorierung deutlich zu während die Nickelübergänge abnehmen.

Wird eine Tiefentladung durchgeführt, so kommt es zu einem zusätzlichen Ladepeak bei 3,0 V vs. Li/Li⁺, welcher mit Entladepeaks bei 2,6 und 2,1 V vs. Li/Li⁺ assoziiert ist. Diese Peaks werden, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, in Verbindung mit einer weiteren Reduktion von vier- zu dreiwertigem Mangan und einer Lithiuminsertion in die 16c Oktaederlücken gebracht [53, 54]. Auch hier wird der Strom durch einen zunehmenden Fluorgehalt reduziert.

Neben den bekannten Redoxpeaks ist ein weiterer Peak bei ca. 3,8 V vs. Li/Li⁺ zu erkennen. Dieser Peak tritt nicht auf, wenn in dem Spannungsfenster von 3,5 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ zyklisiert wird (s. Abb. D.13). In der Literatur wurde eine ähnliche Beobachtung gemacht, wobei angenommen wird, dass es sich um die Oxidation von Mn³⁺ zu Mn⁴⁺ handelt und der Peak die Phasenumwandlung vom tetragonalen in das kubische Kristallsystem markiert [53].

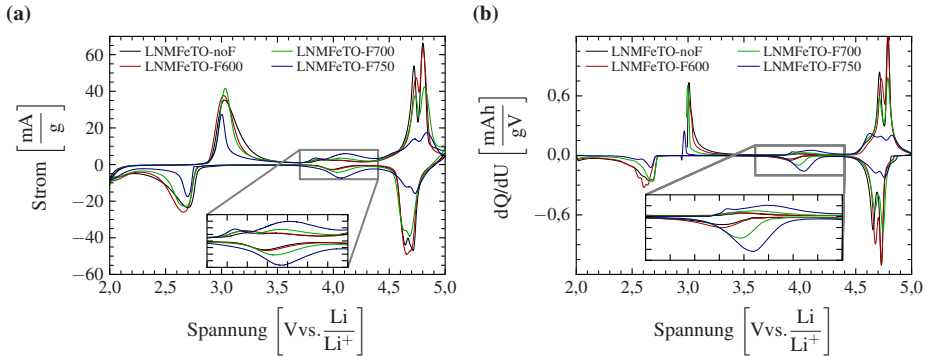


Abbildung 7.6: a: Cyclovoltammetrie der LNMFeTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li^+ . Die Spannungsvorschubrate beträgt $20 \mu\text{V s}^{-1}$. b: Abgeleitete Kapazität im gleichen Spannungsfenster bei einer C-Rate von C/2. Gezeigt ist jeweils der zweite Zyklus. Abbildung verändert nach Höweling et al. [104].

Zusätzlich zu den cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurde die differentielle Kapazität in Abb. 7.6b aufgetragen. Hier ist vor allem ein Phänomen interessant, welches in einer Vergrößerung des 4 V-Bereiches sehr gut zu erkennen ist. Der Entladepeak bei 4 V vs. Li/Li^+ ist deutlich größer als der entsprechende Ladepeak. Diese Asymmetrie impliziert, dass bei dem Entladen eine größere Menge von Mangan reduziert wird, als bei dem folgenden Laden oxidiert wird. Shin et al. [13] diskutieren ein ähnliches Phänomen für Eisen-dotierte Spinelle. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass im entladenen Zustand bei niedrigen Spannungen Mn^{2+} im Elektrolyt gelöst wird und somit für eine Oxidation während des Ladens nicht mehr zur Verfügung steht. Die Mangandisproportionierung ist als Prozess bekannt und spielt bei der Tiefentladung, bei welcher verstärkt Mn^{3+} auftritt, eine Rolle (s. Abschnitt 4.2.2 und [21, 22]). Der Anteil von Mangan, der im Elektrolyt gelöst wird, müsste jedoch sehr groß sein und das Aktivmaterial würde sehr schnell degradieren. Daher wird eine andere Erklärung gesucht, welche später diskutiert wird.

Kapazitätsplateaus

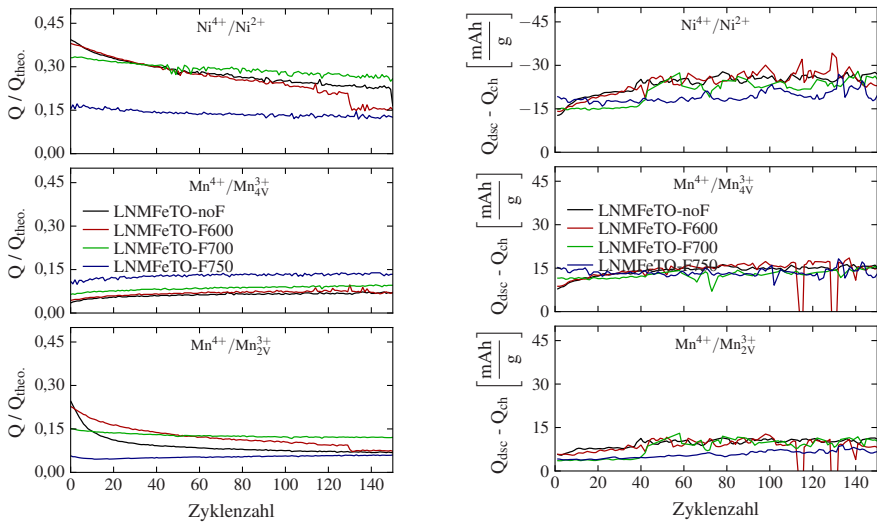
Da die Fluorierung nicht nur einen Einfluss auf die Kapazität und die Zyklenstabilität hat, sondern auch auf die elektrochemischen Reaktionen, ist es von großem Interesse, die einzelnen Redoxreaktionen bzw. die Kapazitätsplateaus genauer zu betrachten.

Um die einzelnen Kapazitätsplateaus voneinander zu trennen, müssen Spannungen als Grenzen zwischen den einzelnen Redoxreaktionen definiert werden. Die Übergänge zwischen den einzelnen Redoxreaktionen verschiedener Materialien können aufgrund

unterschiedlicher Polarisierung und auch während eines Zyklentests aufgrund von Degradation variieren. Daher werden keine konstanten Spannungen als Grenzen gesetzt, sondern die Grenze wird für jeden Zyklus neu berechnet. Hierfür wird die Spannung in jedem Zyklus über der differentiellen Spannung und somit der Spannungsänderung aufgetragen. Minima der Spannungsänderung markieren nun Wendepunkte in der Spannungskurve und werden als Übergänge für die Kapazitätsplateaus genutzt. In Abb. D.14 ist das Verfahren beispielhaft gezeigt. Wie zu erkennen ist, sind die Übergänge zeitlich relativ stabil. Für die LNMF₂FeTO-Spinelle wird die 2,6 V-Kapazität zwischen 2,0 und 3,0 ± 0,1 V; die 4 V-Plateaus bis zu einer Spannung von 4,2 ± 0,1 V und die 4,7 V-Plateaus bis 5,0 V berechnet. Die berechnete Kapazität wird anschließend in Bezug zu der theoretischen Kapazität gesetzt, um eine gute Vergleichbarkeit der Materialien zu erhalten.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7.7a aufgetragen. Es zeigt sich, dass die 4 V-Kapazität am stabilsten ist, nach einem leichten Anstieg in den ersten Zyklen bleibt diese konstant. Der Grund für diesen Anstieg ist bisher nicht geklärt. Wie sich zuvor bereits gezeigt hat, hängt der Anteil der 4 V-Kapazität an der Gesamtkapazität mit dem Fluorierungsgrad zusammen. Während die 4 V-Kapazität stabil ist, unterliegen sowohl das 4,7 V-Plateau als auch das 2,6 V-Plateau einer signifikanten Degradation. Hier zeigt sich auch der deutliche Einfluss des Fluors auf die initiale Kapazität aber auch auf die Stabilität. Im Bereich der Nickelredoxreaktion zeigt sich kein großer Einfluss durch geringe Fluorgehalte (LNMF₂FeTO-noF und LNMF₂FeTO-F600). Durch einen höheren Fluorgehalt verbessert sich die CR in diesem Bereich von 55 ± 4 % auf 77 ± 2 %. Es zeigt sich allerdings auch, dass ein zu hoher Fluorgehalt wie bei LNMF₂FeTO-F750 hier nur einen negativen Einfluss hat, da die Stabilität zwischen LNMF₂FeTO-F750 und F700 nahezu gleich ist und die Ausgangskapazität um 50 % reduziert wurde.

Im 2,6 V-Bereich, zeigt sich der größte Effekt. Ohne Fluor fällt die Kapazität bereits in 20 Zyklen um 35 % ab. Dagegen wird die Stabilität hier mit zunehmenden Fluorgehalt stetig verbessert. Bei LNMF₂FeTO-F750 steigt die Kapazität im Verlauf des Tests an und kann somit die Verbesserung der Gesamtstabilität gegenüber LNMF₂FeTO-F700 erklären. Weiteren Aufschluss über die asymmetrischen Lade- und Entladepeaks im 4 V-Bereich (s. Abb. 7.6b) kann die Differenz von Entlade- zu Ladekapazität geben (Abb. 7.7b). Es zeigt sich, dass über den gesamten Test für alle Proben im 4 V-Bereich ein Überschuss von 10 - 15 mAh g⁻¹ in der Entladekapazität besteht. Im Gegensatz dazu weisen der 2 V- und auch der 4,7 V-Bereich einen Überschuss an Ladekapazität auf. Zu Beginn des Zyklentests passt der Überschuss der Ladekapazität im 4,7 V-Bereich gut zu den 10 - 15 mAh g⁻¹, welche im 4 V-Bereich zu viel entladen werden.



(a) Stabilität der einzelnen Kapazitätsplateaus im Verhältnis zur Gesamtkapazität ($Q_{\text{theo.}} = 292 \text{ mAh g}^{-1}$). Die Berechnung erfolgte anhand von berechneten Spannungsgrenzen der einzelnen Kapazitätsplateaus ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{2\text{V}}^{3+}$: $2,0 - 3,0 \pm 0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$; $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{4\text{V}}^{3+}$: $3,0 \pm 0,1 - 4,2 \pm 0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ und $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$: $4,2 \pm 0,1 - 5,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$).

(b) Differenz zwischen Entlade- (Q_{dsc}) und Ladekapazität (Q_{ch}) der einzelnen Spannungsstufen im Verlauf des Zyklentests. Die Ladekapazität der einzelnen Plateaus wurde in den folgenden Bereichen berechnet: $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{2\text{V}}^{3+}$ von $2,0 - 3,7 \pm 0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$; $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{4\text{V}}^{3+}$: $3,7 \pm 0,1 - 4,3 \pm 0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ und $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$: $4,3 \pm 0,1 - 5,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

Abbildung 7.7: Stabilität der einzelnen Entladeplateaus (a) und Differenz der Kapazitäten (b) der LNMFeTO-Proben.

Ein zusätzliches Redoxpaar

Aus dieser Beobachtung und den dQdU-Daten kann gefolgert werden, dass ein zusätzliches Redoxpaar mit einer Polarisation von $\sim 0,25 \text{ V}$ existiert. Es kommt zu einer Oxidation bei $\sim 4,6 \text{ V vs. Li/Li}^+$, sichtbar als eine Schulter des unteren Nickelpeaks in Abb. 7.6b. Der 4 V Entladepeak bildet die Summe des bekannten $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ Redoxpaares als auch des zusätzlichen Redoxpaares. Ein genauer Blick auf die CV-Daten zeigt, dass auch hier ein weiterer Peak erkennbar ist. Eine Variation der Spannungsvorschubrate sowie der C-Rate zeigen einen Einfluss auf die Peakposition (s. Abb. 7.8a und b). Die Polarisation wird geringer und zeigt damit, dass sie durch eine langsamere Kinetik des zusätzlichen Redoxpaares beeinflusst wird.

Tarascon et al. [152] konnten mithilfe von Cyclovoltammetrie einen zusätzlichen Peak bei 4,5 V vs. Li/Li⁺ für den LiMn₂O₄-Spinell zeigen. Für den LNMO-Spinell wurde dieses Phänomen bisher allerdings nur in Höweling et al. [104] diskutiert. Lediglich Hinweise auf ein ähnliches elektrochemisches Verhalten lassen sich in Literaturdaten erkennen (vgl. z.B. Hagh et al. [143]). Es ist bisher nicht geklärt, welches Redoxpaar hier zusätzlich reagiert.

Theoretisch könnte eine CoF₂-Fremdphase vorliegen, die eine Ladekapazität im Bereich von 4,5 - 4,6 V vs. Li/Li⁺ aufweisen würde, allerdings findet die Reduktion bei einer Spannung von 2,8 V vs. Li/Li⁺ statt [153]. Neben der zu niedrigen Entladespannung handelt es sich um eine Konversionsreaktion, wodurch die Kapazität sehr schnell abnehmen sollte. Des Weiteren müsste der Anteil der Fremdphase größer sein als es der Kobaltgehalt in der Probe zulässt. Neben Kobalt könnte durch Eisen ein zusätzliches Redoxpaar in den Spinell eingebracht worden sein. Die Redoxreaktion von Eisen im Spinell findet allerdings bei Spannungen von ca. 4,9 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ statt [142, 149]. Es wird daher angenommen, dass es sich um ein Manganredoxpaar handelt. Durch eine unterschiedliche Umgebung von Manganionen auf den 8a Tetraederplätzen könnte sich die Spannungslage des Mn⁴⁺/Mn³⁺-Überganges verändern. Neben einer Änderung der Lage der Manganionen, kann auch durch die Fluorierung mit resultierenden Mn-F Bindungen eine Änderung des Redoxpotenzials hervorgerufen werden.

In Abbildung D.15 ist die Fläche des 4V-Entladepeaks über dem Fluorgehalt und über dem Anteil der Tetraederlücke, der mit Übergangsmetallionen besetzt ist ($M_{\text{tet},\bar{x}}$) aufge-

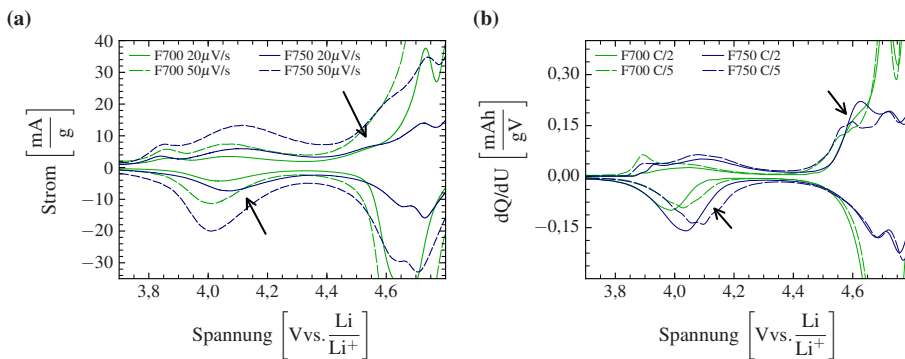


Abbildung 7.8: Ausschnitt der Cyclovoltammetrie der LNMFeTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li⁺ (a). Die Spannungsvorschubrate beträgt 20 µV s⁻¹. Ausschnitt der differentiellen Kapazität im gleichen Spannungsfenster bei einer C-Rate von C/2 (b). Gezeigt ist jeweils der zweite Zyklus. (Verändert nach Höweling et al. [104]).

tragen. Es zeigt sich eine direkte Korrelation der Fläche mit dem Fluorgehalt aber auch mit $M_{\text{tet},\bar{x}}$; die Daten von anderen Proben ohne Fluor liegen auch innerhalb des Konfidenzintervalls. Da dieses Phänomen auch bei nicht fluorierten Spinellen zu erkennen ist (vgl. Abb. D.16), ist davon auszugehen, dass es sich um Manganionen handelt, die sich auf den 8a Tetraederplätzen befinden. Die Dotierung mit Fluor führt somit zu einer Umordnung von Metallionen auf die 8a Tetraederplätze, die Metallionen wiederum weisen auf den 8a Plätzen ein anderes Redoxpotenzial auf. Die Ursache für das höhere Oxidationspotential der Manganionen auf den Tetraederplätzen ist in der stärkeren Kovalenz der Mn-O Bindungen in tetraedrischer Konfiguration zu suchen [152].

7.1.3 Zwischenfazit: Fluorierungsreihe

Die Eisen- und Titan-dotierten Spinelle weisen im Bereich der Tiefentladung eine vergleichsweise geringe Kapazität auf und zeigen einen deutlichen Kapazitätsverlust mit der Zyklenzahl. Die geringe Kapazität des Ausgangsmaterials lässt sich durch die auftretende zweite Spinellphase erklären. Im Gegensatz zu dem Kapazitätsverlust des LNMFeTO-noF können die fluorierten Spinelle über 100 Zyklen mit stabiler Kapazität in einem Spannungsbereich von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li⁺ zyklisiert werden. Neben der höheren Zyklenstabilität führt die Fluorierung jedoch auch zu einer verringerten initialen Kapazität. Diese werden von ca. 190 mAh g⁻¹ auf 160 mAh g⁻¹ (LNMFeTO-F700) bzw. 100 mAh g⁻¹ (LNMFeTO-F750) reduziert.

Im Fall des LNMFeTO-F750 ist somit trotz der sehr stabilen Kapazität ein deutlicher Energieverlust gegenüber dem unfluorierten Spinell zu verzeichnen. Dieser zeigt bei der Tiefentladung eine Energie von ca. 760 Wh kg⁻¹ und bei der normalen Entladung ca. 570 Wh kg⁻¹, jeweils bezogen auf das reine Aktivmaterial der Kathode. Dagegen weist der LNMFeTO-F750 schon bei der Tiefentladung nur eine Energie von 380 Wh kg⁻¹ auf. Ein Fluorgehalt von ca. 0,3 Mol wirkt sich somit negativ auf die elektrochemischen Eigenschaften des Spinells aus.

Eine Betrachtung der Elektrochemie im Zusammenhang mit der Partikelmorphologie kann weitere Aufschlüsse über den Effekt der Fluorierung geben. Durch die Dotierung mit Fluor nimmt die mittlere Partikelgröße zu (s. Abb.7.2, S. 91) und gleichzeitig werden bei höheren C-Raten deutlich verringerte Kapazitäten gegenüber dem unfluorierten Spinell erreicht (s. Abb. D.17). Diese verringerte Leistungsfähigkeit kann aus den größeren Partikelgrößen und damit längeren Lithiumdiffusionspfaden resultieren. Ein ähnliches Verhalten wurde von Du et al. [150] und Hagh und Amatucci [143] beobachtet.

Aufgrund der geringeren elektrochemischen Leistungsfähigkeit erreichen die fluorierten Proben bei einer gleichen C-Rate die beobachteten geringeren Kapazitäten. Dies bedeutet jedoch auch, dass das Material einer geringeren Belastung ausgesetzt ist. Mögliche Degradationsprozesse, welche in dem Bereich unterhalb von 3,5 V auftreten, wirken sich weniger stark aus. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um eine strukturelle Degradation durch mechanische Spannung und einer resultierenden Dekontaktierung oder um den Verlust von Mangan (nach Gl. 3.2) handelt. Eine Stabilisierung des Spinells bezüglich der Tiefentladung kann somit nicht eindeutig festgestellt werden, da es sich auch um einen kinetischen Effekt handeln kann.

Die fluorierten Spinelle weisen in CV- und dQdU-Daten zusätzliche Peaks auf, die auf ein weiteres Redoxpaar hindeuten. Dieses liegt bei einer Spannung von ca. 4,4 V vs. Li/Li⁺ und weist eine Polarisation von ca. 0,25 V auf. Die Intensität dieser Peaks nimmt mit einem zunehmenden Fluorgehalt zu. Theoretische Überlegungen und der Vergleich mit unfluorierten Proben deuten darauf hin, dass es sich um Mn³⁺-Ionen in tetraedrischer Koordination handelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Dotierung des Spinells zu einer verbesserten Stabilität während der Tiefentladung führen kann. Da die Kapazitäten im Fall der LNMFeTO-Spinelle allerdings vergleichsweise gering sind, wird ein anderes Dotierungssystem gesucht.

7.2 Ruthenium

Als Alternative für eine Dotierung mit Eisen wurde Ruthenium ausgewählt. Es wird erwartet, dass die Leitfähigkeit durch Ruthenium weiter verbessert werden kann, da Ruthenium* eine höhere Leitfähigkeit als Eisen aufweist [155]. Es sind bereits Untersuchungen an Spinellen, welche mit Ruthenium dotiert wurden, durchgeführt worden [108, 156, 157]. Diese Studien zeigen sehr gute Ergebnisse bezüglich der Elektrochemie und vor allem im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit des Materials.

Eine Dotierung des Spinells mit Ruthenium konnte, wie in Abschnitt 5.2.4 (s. S. 39), nicht über das generelle zweistufige Syntheschema erreicht werden. Das Ruthenium wurde nicht in den Spinell eingebaut und es bildet sich eine Rutheniumoxid-Fremdphase. Das Material, das anhand des geänderten Syntheschemas D.3 hergestellt wurde, weist keine Rutheniumoxid-Fremdphase auf. Der hergestellte Spinell wird als $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ bezeichnet.

7.2.1 Morphologie und Zusammensetzung

$\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$

Die Morphologie des $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ -Spinells ist geprägt von sehr homogenen Granulaten (s. Abb. 7.9, oben). Die Homogenität wird durch die geänderte Synthese erreicht. Dadurch erhöht sich auch die spezifische Oberfläche $A_{\text{BET}} = 4,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (s. Tab. C.9) verglichen mit den LNMFeTO -Spinellen aus der Fluor-Dotierungsreihe ($2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Die höhere spezifische Oberfläche lässt sich durch den zusätzlichen Mahlschritt in Kombination mit den kleineren Mahlkugeln erklären. Der d_{BET} liegt bei ca. 300 nm, allerdings zeigen die REM-Aufnahmen, dass die Größe der Primärpartikel zwischen ca. 50 - 400 nm liegt. Die Morphologie der Primärpartikel ist vergleichbar zu den LNMFeTO -Spinellen (s. Abb. 7.1). Die Oktaederform des Spinells ist gut erkennbar. Ein Großteil der Partikel weist allerdings abgeschnittene Kanten und somit neben den $\{111\}$ - auch deutliche $\{110\}$ -Flächen auf. Die $\{110\}$ -Flächen sind anfällig für die Lösung von Manganionen in Folge einer Mangandisproportionierung (s. Abschnitt 4.3). Dies kann gerade bei der Tiefentladung ein größeres Problem darstellen, da hier durch die Reduktion von Mn^{4+} vermehrt Mn^{3+} -Ionen vorliegen. Spinellpartikel ohne diese Flächen weisen potentiell eine geringe Degradation bei der Tiefentladung auf.

$\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$

Die in Folge der zusätzlichen Temperaturbehandlung geänderte Morphologie ist in

* RuO_2 weist beispielsweise eine metallische Leitfähigkeit von ca. 0,01-1 mal der von Ruthenium auf [154].

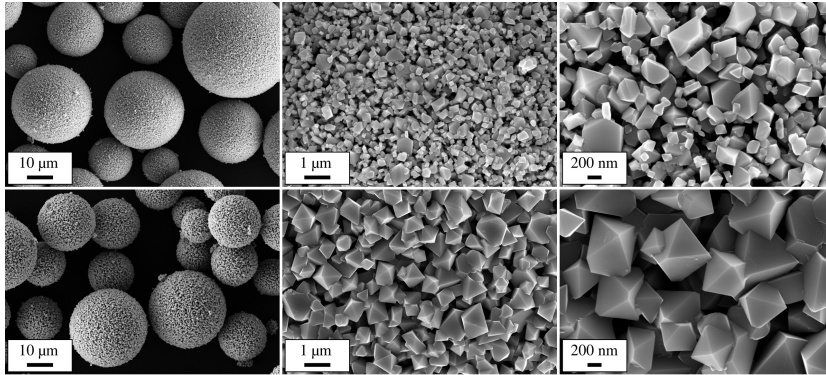


Abbildung 7.9: REM-Aufnahmen des LNMRuTO_{mod}- (oben) und des LNMRuTO_{HT}-Spinells (unten) in verschiedenen Vergrößerungen.

Abb. 7.9 (unten) zu erkennen. Die Pulvereigenschaften sind Tabelle C.9 zu entnehmen. Durch die erneute Temperaturbehandlung kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Partikelgröße. Damit einhergehend wird die spezifische Oberfläche von $4,5$ auf $1,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reduziert. Es zeigt sich außerdem, dass die Primärpartikel deutlich weniger abgeschnittene Kanten oder Spitzen aufweisen. Sie bestehen nahezu ausschließlich aus gut ausgeprägten Oktaedern mit $\{111\}$ -Flächen. Der d_{BET} liegt bei ca. 800 nm , wobei die tatsächliche Partikelgröße zwischen einigen hundert Nanometern und ca. $1 \mu\text{m}$ variiert. Das Material stellt aufgrund der reduzierten Oberfläche und der gut ausgeprägten Spinell-Oktaeder die potenziell stabilere Form bezüglich Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt (z.B. Mangandisproportionierung, Elektrolytoxidation) dar.

Neben der veränderten Partikelgröße und der Partikelform ändert sich auch die offene Porosität des Granulats deutlich. Der LNMRuTO_{mod} weist eine Porosität von ca. 55% auf. Dagegen zeigt der LNMRuTO_{HT} nur eine Porosität von 39% . Die hohe Temperatur führt zu einem zusätzlichen Sintereffekt, in Folge dessen sich die Porosität verringert und die Partikelgröße zunimmt.

Struktur

In beiden Fällen nimmt der Spinell eine bezüglich der Übergangsmetalle ungeordnete Struktur in der $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ -Raumgruppe an (s. Tab. 7.5). Eine $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}/\text{NiO}$ -Fremdphase ist mit ca. $2 \text{ Gew.}\%$ die einzige Fremdphase. Bei der Verfeinerung wurde zusätzlich Rutheniumoxid berücksichtigt, es ist aber aufgrund der geringen Menge zu vernachlässigen. Der Gitterparameter des dotierten Spinells ist mit $8,187(1) \text{ \AA}$ (LNMRuTO_{mod}) bzw.

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Rietveld-Analyse (s. Abb. D.18) der LNMRuTO-Spinelle.

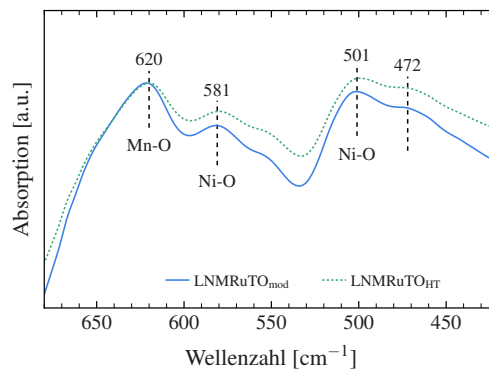
Material	LNMO [†] [%]	A _{LNMO} [Å]	M _{I_{et}}	LNO [%]	RuO [%]	Rwp
LNMRuTO _{mod}	98,0 ± 0,3	8,1866(1)	0,025(1)	1,8 ± 0,1	0,2 ± 0,1	5,9
LNMRuTO _{HT}	97,7 ± 0,3	8,1903(1)	0,032(1)	2,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	7,1

[†] Fd $\bar{3}m$ - Raumgruppe

8,190(1) Å (LNMRuTO_{HT}) gegenüber dem undotierten LNMO-Spinell (8,177 Å[145]) aufgeweitet. Eine Studie von Reddy et al. [156] an Ruthenium dotierten LMO zeigt, dass vierwertiges Ruthenium in den Spinell eingebaut wird. Der Einbau des größeren Ru⁴⁺ (r = 62 pm [97]) im Vergleich zu dem ersetzten Mangan (Mn⁴⁺: r = 53 pm [97]) erklärt die Aufweitung des Gitterparameters. Die größeren Gitterparameter des LNMRuTO_{HT} können durch einen leichten Sauerstoffverlust in Verbindung mit der Reduktion von Mn⁴⁺ → Mn³⁺ erklärt werden.

Neben der XRD-Analyse wurde eine FTIR-Analyse durchgeführt, um genauere Informationen über die relative Ordnung von Ni und Mn zu erhalten (s. Abb. 7.10). Bei LNMRuTO_{mod} sind die Banden ausgeprägter als bei LNMRuTO_{HT}, was für eine relativ gesehen höhere Ordnung spricht. Das Verhältnis zwischen der 581- und der 620-Bande deutet jedoch in beiden Fällen auf eine überwiegend ungeordnete Struktur hin.

Die chemische Analyse zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen LNMRuTO_{mod} und LNMRuTO_{HT} (s. Tab. C.8). Mit einer Summenformel von Li_{1,0}Ni_{0,51}Mn_{1,41}Ru_{0,09}Ti_{0,03}O_{4-δ} entspricht die Zusammensetzung weitestgehend der Erwarteten (Li_{1,0}Ni_{0,5}Mn_{1,37}Ru_{0,1}Ti_{0,03}O₄).

**Abbildung 7.10:** FTIR-Spektren der beiden Ru- und Ti-dotierten Spinelle.

7.2.2 Elektrochemie: Vergleich LNMRuTO-mod und HT

Impedanzanalyse Die Leitfähigkeit der unterschiedlich präparierten Spinelle wurde mithilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Hierfür wurden Pellets aus den Pulvern hergestellt, bevor diese der abschließenden Temperaturbehandlung unterzogen wurden. Die Messung der Impedanz wurde in einem Frequenzbereich von 4 MHz bis 5 mHz, bei Temperaturen von 100 °C bis 20 °C in 10 °C Schritten und einer Amplitude von 50 mV, durchgeführt. Für die Auswertung wird ein von Bauerle [158] entwickeltes Standardmodell für polykristalline Proben benutzt (s. Abb. 7.11). Auf die Verwendung von Elementen konstanter Phase (CPE) wurde verzichtet, da der Faktor n nahezu 1 ist und das CPE somit einem idealen Kondensator entspricht.

Die LNMRuTO_{HT}-Proben weisen nur einen Halbkreis auf, wogegen LNMRuTO_{mod} zwei Halbkreise aufweist (vgl. Abbildung D.19). Dies ist auf die deutlich niedrigere Temperatur bei der Herstellung der LNMRuTO_{mod} Pellets zurückzuführen. Die Dichte der Pellets ist geringer (vgl. Tab. C.11) und es ist davon auszugehen, dass die Korngrenzleitfähigkeit durch einen schlechteren Partikelkontakt deutlich geringer ist. Es ergeben sich zwei Halbkreise. Der erste Halbkreis ist der Bulk-Leitfähigkeit σ_b und der zweite Halbkreis der Korngrenzleitfähigkeit σ_{gb} zuzuordnen. Dagegen ist bei LNMRuTO_{HT} eine Trennung über die Impedanz nicht möglich, da sich nur ein Halbkreis ergibt. Hier wird somit eine Gesamtleitfähigkeit gemessen. Bei beiden Materialien kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Impedanz mit zunehmender Temperatur (s. Abb. D.20). Aus den gemessenen Impedanzdaten wurden über einen Fit, mit den in Abbildung D.19 eingezeichneten Ersatzschaltbildern, die entsprechenden Widerstände (R_b

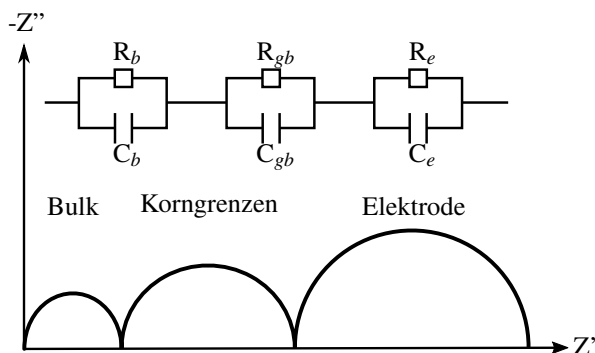


Abbildung 7.11: Einfaches Ersatzschaltbild für polykristalline Proben entwickelt von Bauerle [158] (Abbildung nach Li et al. [159]).

und R_{gb}) ermittelt. Aus diesen kann nach Gleichung 7.2 die scheinbare Leitfähigkeit der einzelnen Prozesse berechnet werden.

$$\sigma = \frac{h}{A \cdot R} \quad \begin{array}{l} h \text{ Höhe des Pellets} \\ A \text{ Fläche des Pellets} \end{array} \quad (7.2)$$

In Abb. 7.12 sind die logarithmierten Leitfähigkeiten über der inversen Temperatur aufgetragen. Die Gesamtleitfähigkeit von $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ liegt zwischen der Bulk- und Korngrenzleitfähigkeit von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$. Die Steigung einer Geraden an den natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit (Gl. 7.3) multipliziert mit der Boltzmann-Konstante nach Gl. 7.4 ergibt die Aktivierungsenergie.

$$\ln(\sigma) = a + m \cdot \frac{1000}{T} \quad \begin{array}{l} m \text{ Steigung } \left(\frac{E_a}{k_B} \right) \\ k_B \text{ Boltzmann-Konstante} \\ a \text{ Achsenabschnitt} \end{array} \quad (7.3)$$

$$E_a = -1000 \cdot m \cdot k_B \quad (7.4)$$

In Tabelle 7.6 sind die Leitfähigkeiten bei 20 °C sowie die berechneten Aktivierungsenergien aufgetragen. $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ weist mit 0,07 eV eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ auf. Die berechneten Leitfähigkeiten mit Werten von ca. $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$) und $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$) sind vergleichbar mit einer Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen von Wang et al. [102] an einem Ruthenium dotierten Spinell mit der Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_4$. Neben den Impedanzmessungen wurden bei 231 °C Polarisationsmessungen mit einem angelegten Potenzial von 100 mV durchgeführt. Anhand des mit der Zeit auf einen kon-

Tabelle 7.6: Leitfähigkeiten bei 20 °C und Aktivierungsenergien der LNMRuTO -Proben.

Material	$\sigma_{\text{EIS},1}^{\dagger}$	$\sigma_{\text{EIS},gb}$ [S cm ⁻¹]	σ_{pol}^*	$E_{a,1}^{\dagger}$	$E_{a,gb}$ [eV]
$\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$	$(3,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	0,24(1)	0,28(1)
$\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$	$(8,7 \pm 2,9) \cdot 10^{-5}$	-	$(8,1 \pm 2,3) \cdot 10^{-5}$	0,07(1)	-

[†] Bulk bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ bzw. Gesamt bei $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$

* Elektronische Leitfähigkeit, bestimmt über Polarisationsmessungen

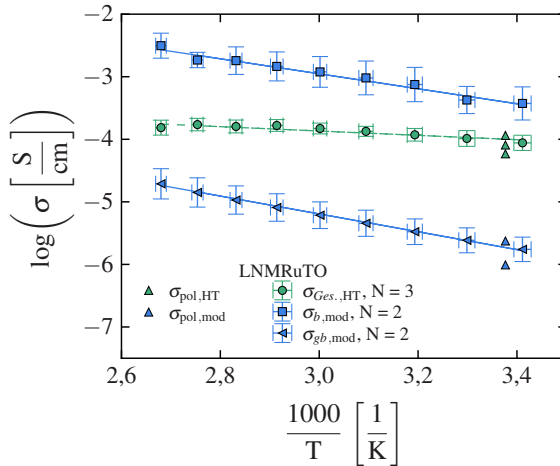


Abbildung 7.12: Arrheniusgraph der Leitfähigkeiten mit eingezeichneten Regressionsgeraden der beiden LNMRuTO-Materialien. Für LNMRuTO_{mod} wurden zwei Leitfähigkeiten (σ_b und σ_{gb}) bestimmt, wogegen für LNMRuTO_{HT} nur eine Gesamtleitfähigkeit anhand der Impedanzdaten bestimmt werden konnte (vgl. Abb. D.19). Zusätzlich sind über Polarisationsmessungen bei 23 °C bestimmte Leitfähigkeiten aufgetragen (σ_{pol}).

stanten Wert abklingenden Stroms kann die elektronische Leitfähigkeit bestimmt werden [145]. Diese macht ca. $96 \pm 1\%$ der Leitfähigkeit von LNMRuTO_{mod} und $82 \pm 5\%$ der Leitfähigkeit von LNMRuTO_{HT} aus. Kunduraci und Amatucci [145] haben bei einer Temperatur von 25 °C einen 85 - 90 % Anteil der elektronischen Leitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit von LNMO-Spinellen bestimmt. LNMRuTO_{HT} liegt demnach in diesem Bereich. Aufgrund dieser Berechnung ist anzunehmen, dass LNMRuTO_{HT} eine höhere ionische Leitfähigkeit aufweist. Eine genauere Diskussion der Aktivierungsenergien erfolgt im Vergleich mit Eisen- und Titan-dotierten Spinellen in Abschnitt 7.3.

Leistungstest

Die Leistungsfähigkeit der Materialien wurde durch eine Variation der C-Raten von C/20 bis zu 10C ermittelt. Hierfür wurde ab einer Entladerate von C/2 eine konstante Laderate von C/2 verwendet. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit zwischen den beiden Ru-Ti-Spinellen ist in Abbildung 7.13 aufgetragen. Es zeigt sich, dass bis zu einer C-Rate von C/2, beide Spinelle gleiche Kapazitäten aufweisen und diese zunehmen. Ab einer Rate von 1C weist der LNMRuTO_{HT} höhere Kapazitäten auf. Bei 10C liegt der Unterschied bei ca. 25 mAh g^{-1} und die erreichte Kapazität von 120 mAh g^{-1} ent-

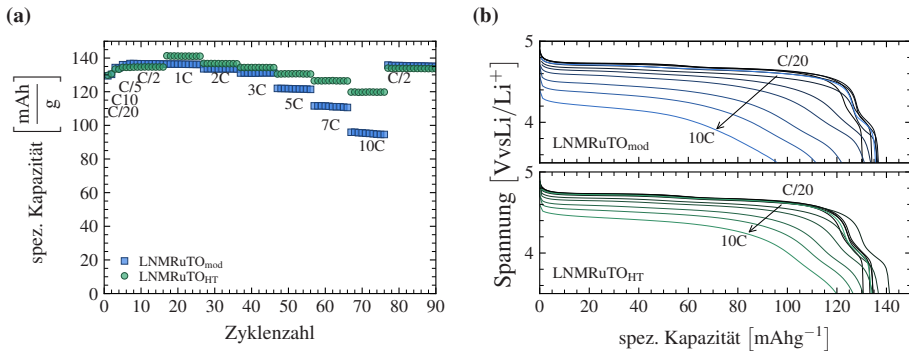


Abbildung 7.13: Leistungstest des LNMRuTO_{mod}- und des LNMRuTO_{HT}-Spinells zwischen C/20 und 10C (a). Bis zu einer C-Rate von C/2 entspricht die Laderate der Entladerate. Oberhalb von C/2 wurde durchgängig eine Laderate von C/2 verwendet. Sowie die Entladekurven jeweils im zweiten Zyklus nach dem Wechsel der C-Rate für LNMRuTO_{mod} in b (oben) und für LNMRuTO_{HT} in b (unten).

spricht 85 % der theoretischen Kapazität. Bei den hohen C-Raten weist LNMRuTO_{mod} zusätzlich zu den geringeren Kapazitäten einen deutlichen Kapazitätsverlust innerhalb einer C-Rate auf. Das Ergebnis ist vergleichbar mit Ergebnissen von Kiziltas-Yavuz et al. [108].

Der hochtemperierte Spinell zeigt eine deutlich erhöhte Leistungsfähigkeit gegenüber dem LNMRuTO_{mod}-Spinell. Interessant ist, dass diese hohe Leistungsfähigkeit trotz der großen Partikelgröße erreicht wird. Allerdings ist die scheinbare elektronische Leitfähigkeit bestimmt über die Polarisationsmessungen für LNMRuTO_{HT} größer als für LNMRuTO_{mod}. Des Weiteren weist LNMRuTO_{HT} im Vergleich größeren Gitterparameter auf, wodurch die Bulkleitfähigkeit beeinflusst werden kann. Die Diffusion von Lithiumionen wird vereinfacht [108] und eine bessere Materialausnutzung bei höheren C-Raten wird ermöglicht. Somit ist die höhere Leistungsfähigkeit von LNMRuTO_{HT} durch die höhere ionische Leitfähigkeit und die größeren Gitterparameter zu erklären. Dagegen reicht die Leitfähigkeit von LNMRuTO_{mod} nicht für eine ausreichende Verteilung der Ladungsträger aus und es werden geringere Kapazitäten durch einen früheren Spannungsabfall erreicht (s. Abb. 7.13b).

Cyclovoltammetrie

Die Potenziallage der ablaufenden Redoxreaktionen wurde anhand cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Ein direkter Vergleich der beiden Materialien ist in Abb. 7.14 zu finden. Die Untersuchungen wurden in den Spannungsfenstern von 3,5 -

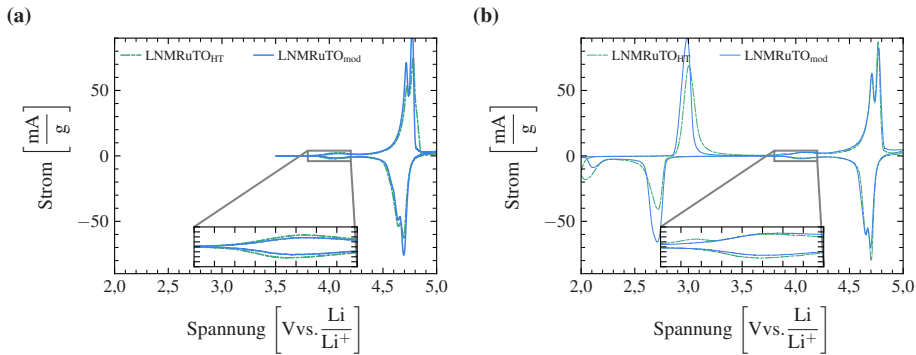


Abbildung 7.14: Vergleich der CV-Kurven im zweiten Zyklus von LNMRuTO_{mod} und LNMRuTO_{HT} zwischen 3,5 - 5,0 (a) sowie 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ (b). Die Spannungsvorschubrate betrug 20 $\mu\text{V s}^{-1}$.

5,0 V vs. Li/Li⁺ (Abb. 7.15a und c) und von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ (Abb. 7.15b) bei einer Spannungsvorschubrate von 20 $\mu\text{V s}^{-1}$ durchgeführt. In allen Fällen sind die zu erwartenden Lade- und Entladepeaks von Mn³⁺/Mn⁴⁺ bei ca. 4,1 V und von Ni²⁺/Ni⁴⁺ bei 4,6 und 4,7 V erkennbar. Bei der Tiefentladung sind zusätzlich zwei Mn-Reduktionspeaks bei 2,7 und 2,1 V sowie ein Oxidationspeak bei ca. 2,9 V zu sehen.

Bei der Messung oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ Verhalten sich beide Materialien stabil (s. Abb. 7.15). Mit zunehmender Zyklenzahl ist jedoch bei LNMRuTO_{HT} eine deutliche Flanke des Ni³⁺/Ni⁴⁺-Peaks beim Laden zu erkennen.

Betrachtet man die Tiefentladung, ist eine Abnahme der Peakhöhe gekoppelt mit der Ausbildung einer Flanke in Richtung der Spannungsvorschubrichtung mit der Zyklenzahl zu beobachten. Dieser Effekt ist bei LNMRuTO_{HT} stärker ausgeprägt.

Neben der Degradation zeigt die CV einen deutlichen Entladepeak bei 2,1 V vs. Li/Li⁺. Dieser Peak ist bei LNMRuTO_{HT} deutlich stärker ausgeprägt und liegt bei einer um ca. 0,1 V geringeren Spannung (s. Abb. 7.15b und d, sowie Abb. 7.14). Zusätzlich sind die Peaks im Bereich unterhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ bei LNMRuTO_{HT} breiter und weisen eine stärkere Spannungsdifferenz auf. Der 2,1 V-Peak ist, wie bei den LNMFETO-Proben, mit einem Ladepeak bei 3,85 V gekoppelt (vgl. Abb. 7.14 und Abb. 7.8). Die stärkere Spannungsdifferenz und die breiteren Peaks von LNMRuTO_{HT} weisen auf eine reduzierte Reaktionskinetik im Vergleich mit LNMRuTO_{mod} im Bereich der Tiefentladung hin.

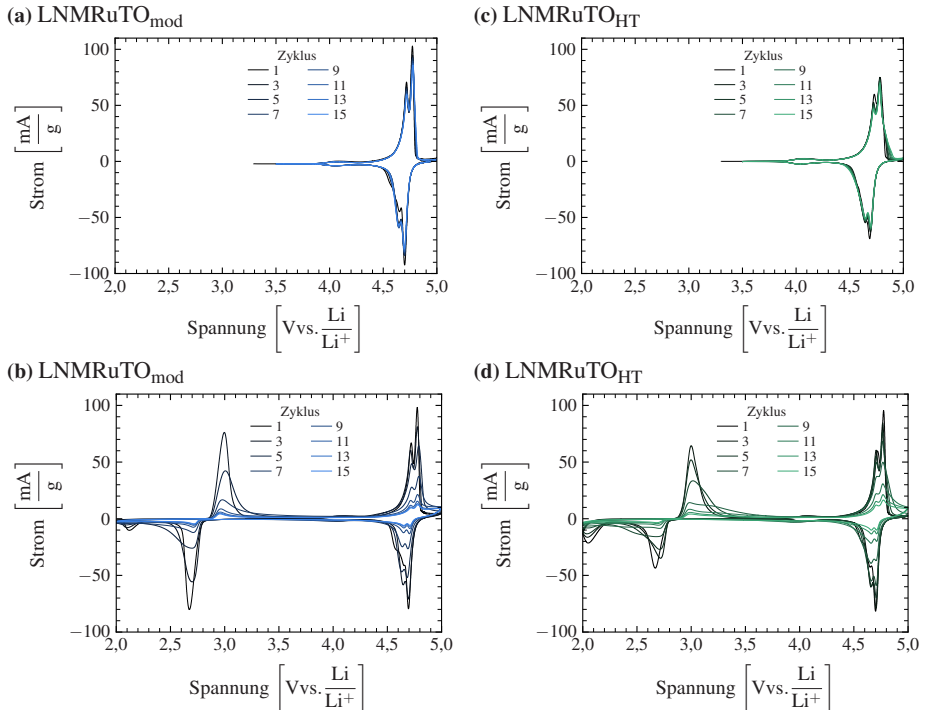


Abbildung 7.15: Cyclovoltammogramm von LNMRuTO_{mod} zwischen 3,5 und 5,0 V vs. Li/Li⁺ (a) und 2,0 und 5,0 V vs. Li/Li⁺ (b), sowie von LNMRuTO_{HT} bei den jeweiligen Spannungsgrenzen (c und d). Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug $20 \mu\text{V s}^{-1}$.

Zyklentest - C/2

Gegenüber den Eisen- und Titan-dotierten Spinellen fällt auf, dass die Ruthenium-dotierten Spinelle in dem Spannungsfenster von 3,5 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ bei einer Rate von C/2 mit 135 mAh g^{-1} eine höhere Kapazität erreichen (s. Abb. 7.16a). Die erreichte Kapazität entspricht 95 % der theoretischen Kapazität. In diesem Spannungsfenster sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Materialien erkennbar.

Bei der Tiefentladung verhalten sich die Proben sehr unterschiedlich (s. Abb. 7.17). Eckdaten der erreichten Kapazitäten sowie der spezifischen Energie sind in Tabelle 7.7 aufgelistet. Die Verwendung des erweiterten Spannungsfensters führt zu einer initialen Kapazität von 254 mAh g^{-1} bei LNMRuTO_{mod}. Damit werden 90 % der theoretischen Kapazität bei einer Rate von C/2 erreicht. Die initiale Kapazität von LNMRuTO_{HT} ist dagegen mit 186 mAh g^{-1} wesentlich geringer. Neben der Kapazität wird auch die

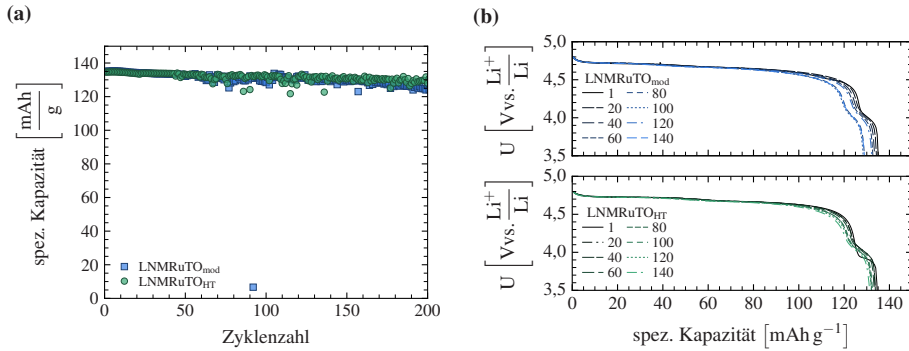


Abbildung 7.16: Zyklentest von LNMRuTO_{mod} (hellblaue Quadrate) und LNMRuTO_{HT} (türkise Kreise) bei einer C-Rate von C/2 in dem Spannungsfenster von 3,5 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ (a). Die entsprechenden Entladekurven (b).

Zyklusstabilität massiv durch die Temperaturbehandlung beeinflusst. Die CR nach 150 Zyklen steigt von 43 % bei LNMRuTO_{mod} auf 88 % bei LNMRuTO_{HT}.

In den ersten Zyklen zeigen die Entladekurven oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ bei beiden Proben ein ähnliches Verhalten (s. Abb. 7.17b). Dies ist vergleichbar mit der Zyklierung zwischen 3,5 und 5,0 V vs. Li/Li⁺ (s. Abb. 7.16b). Unterhalb von 3,5 V erreicht LNMRuTO_{mod} Kapazitäten von 123 mAh g^{-1} im Gegensatz zu lediglich 51 mAh g^{-1} bei LNMRuTO_{HT} (s. Tabelle 7.7). Durch diese große Differenz lässt sich die geringere initiale Kapazität von LNMRuTO_{HT} erklären. Im Verlauf des Zyklentests kommt es bei beiden Materialien zu Änderungen der Entladekurven. Es ist ersichtlich, dass der

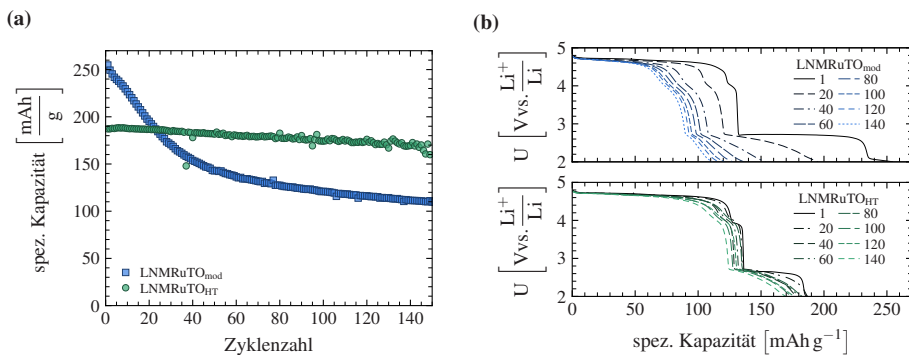


Abbildung 7.17: Zyklentest von LNMRuTO_{mod} (blaue Quadrate) und LNMRuTO_{HT} (türkise Sechsecke) bei einer C-Rate von C/2 in dem Spannungsfenster von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li⁺ (a). Die entsprechenden Entladekurven (b).

Tabelle 7.7: Elektrochemische Daten der LNMRuTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li⁺ bei einer Rate von C/2.

Material	$Q_{z=1}$	$Q_{z=1}^\dagger$	$Q_{z=150}^\dagger$	$CR_{z=150}$	$W_{z=1}$	$W_{z=150}$	$W_{z=150}/W_{z=1}$
		[mAh g ⁻¹]		[%]	[Wh kg ⁻¹]		[%]
LNMRuTO _{mod}	254	123	26	43	922	444	48
LNMRuTO _{HT}	186	51	49	88	759	639	84

z: Zyklenzahl

† Kapazität unterhalb von 3,5 V

Kapazitätsverlust bei LNMRuTO_{mod} zu einem großen Teil aus dem Verlust der Kapazität unterhalb von 3,5 V resultiert. Nach der Temperaturbehandlung ist diese Kapazität zwar geringer, aber wesentlich stabiler. Die Entladekurven von LNMRuTO_{HT} im 2 V-Bereich werden zunehmend flacher, wodurch die spezifische Energie geringer wird, aber die Kapazität bleibt sehr stabil (s. Tab. 7.7). Mit zunehmender Zyklenzahl kommt es bei beiden Materialien zu einem Verlust der Kapazität oberhalb von 3,5 V.

Zyklentest - verschiedene C-Raten

Die initialen Kapazitäten fallen bei einer Rate von C/2 sehr unterschiedlich aus und die CV-Messungen für LNMRuTO_{HT} weisen auf eine langsamere Kinetik in dem unteren Spannungsbereich hin (s. Abb. 7.15). Daher wurde der Einfluss der C-Rate auf die initiale Kapazität und die Zyklens stabilität anhand verschiedener C-Raten untersucht (s. Abb. 7.18).

Durch langsamere C-Raten steigt, insbesondere bei LNMRuTO_{HT}, die initiale Kapazität. Es werden Werte von 239 mAh g⁻¹ (C/5) und 260 mAh g⁻¹ (C/10) erreicht. Bei C/10 ist die initiale Kapazität nahezu vergleichbar zwischen LNMRuTO_{HT} und LNMRuTO_{mod}. Die Stabilität zeigt einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang mit der C-Rate. Eine langsamere C-Rate führt zu einem signifikant größerem Kapazitätsverlust mit der Zyklenzahl (s. Abb. 7.18, a und c). Dieser Effekt ist bei LNMRuTO_{mod} besonders stark ausgeprägt. Die spezifische Entladekapazität fällt bereits nach 10 (C/10) bzw. 20 Zyklen (C/5) unter 50 % der initialen Kapazität. LNMRuTO_{HT} weist den gleichen Trend bei insgesamt geringeren Verlusten auf. Die Materialien unterscheiden sich nicht nur in dem absoluten Kapazitätsverlust sondern auch in dem Verlauf der Kapazität mit der Zyklenzahl (vgl. Abb. 7.18, b und d).

Die Entladekurven weisen, wie bereits bei einer Rate von C/2 beobachtet (s. Abb. 7.17), auch bei Raten von C/5 und C/10 zu Beginn einen vergleichbaren Verlauf oberhalb

von 3,5 V vs. Li/Li^+ auf (s. Abb. 7.18, b und d). Dagegen unterscheidet sich der Bereich unterhalb von 3,5 V zwischen den einzelnen C-Raten signifikant voneinander. $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ weist generell höhere Kapazitäten auf, zeigt aber vor allem ein im Vergleich größeres 2,7 V-Plateau. Für C-Raten von C/5 und C/10 ist das Verhältnis des 2,7 V-Plateaus zu dem 2,1 V-Plateau bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ ca. 7 und bei $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ nur 1,5. Mit einer abnehmenden C-Rate werden bei beiden Materialien das 2,7 V- und das 2,1 V-Plateau größer. Hier wird die Ausnutzung der Kapazität offensichtlich stark

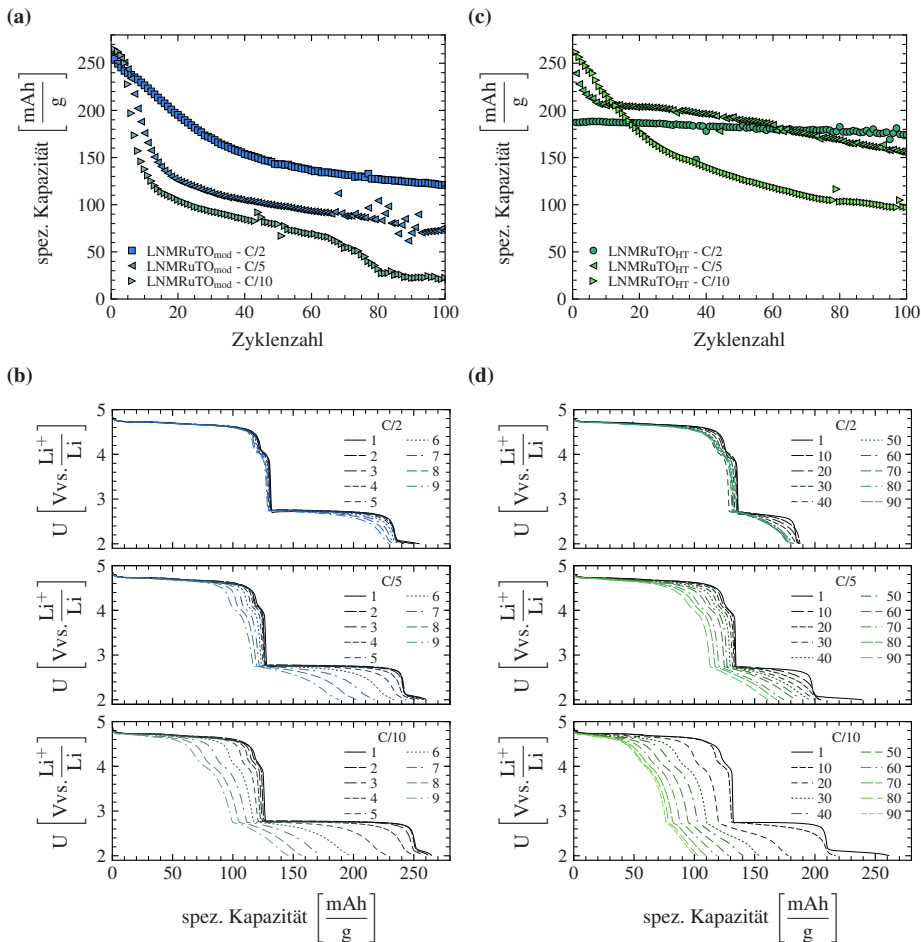


Abbildung 7.18: Zyklentest von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ (a und b) und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ (c und d) im Spannungsbereich von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li^+ bei verschiedenen C-Raten. Gegeben sind die Entladekapazitäten (a und c) und die entsprechenden Entladekurven (b und d) für die Raten C/2, C/5 und C/10.

durch kinetische Effekte beeinflusst. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der CV-Messungen überein, steht aber im Kontrast zu dem Ergebnis des Leistungstests. In diesem hat LNMRuTO_{HT} eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit gezeigt (s. Abb. 7.13). Allerdings wurde der Leistungstest nur im Bereich oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ durchgeführt. Wie auf Seite ?? beschrieben, ist bei hohen C-Raten der Transport der Lithiumionen ausschlaggebend für das elektrochemische Verhalten [160]. Bei den hier untersuchten langsamen C-Raten (C/5 und C/10) ist der Transport der Lithiumionen oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ ausreichend. Die Beobachtung der Leitfähigkeiten und Leistungsfähigkeit sind hier jedoch nur bedingt für Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten heranzuziehen. Die Impedanz ist abhängig von dem SOC [161]. Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte an Pellets des Ausgangsmaterials und somit bezogen auf 2 Li Äq. bei einem SOC von ca. 50%. Die elektrochemischen Bedingungen unterhalb von 3,5 V können davon grundlegend abweichen. Neben der Abhängigkeit der Impedanz von dem SOC kommt es wie beschrieben unterhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ zu einer Phasenumwandlung von der kubischen in die tetragonale Kristallstruktur. Diese Phasenumwandlung kann wiederum einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials haben [160]. Um genauere Aussagen über die stattfindenden Prozesse in diesem Bereich machen zu können, werden weitere Informationen benötigt.

Im Verlauf des Zyklentests kommt es zu einer Änderung der Entladekurven. Im Gegensatz zu dem absoluten Kapazitätsverlust, welcher sich bei den beiden Materialien unterscheidet, sind die Änderungen der Spannungskurven zwischen den Materialien vergleichbar. Die Degradation der Kapazität wird zunächst durch den Verlust des 2,1 V-Plateaus bestimmt (s. Abb. 7.18). Dies ist speziell bei einer Rate von C/5 gut erkennbar (Abb. 7.18c und d). Gleichzeitig geht das 2,7 V-Plateau in einen graduellen Abfall mit zunehmender Steigung über. Erst mit zunehmender Zyklenzahl kommt es zu einer Beeinflussung der Kapazität oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺. In diesem Bereich kommt es ebenfalls zu einem steigenden Abfall der ehemaligen Plateaus und gleichzeitig zu einer Abnahme der Kapazität.

Der Verlauf der Kapazitäten der verschiedenen Plateaus in Abhängigkeit von der Zyklenzahl ermöglicht eine genauere Beurteilung des Einflusses der Degradation auf die unterschiedlichen Redoxpaare. Dazu wurde in Abbildung 7.19 die tatsächliche Kapazität der einzelnen Spannungsstufen im Verhältnis zur spezifischen theoretischen Kapazität aufgetragen. Im Allgemeinen zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Fluorierungsreihe (vgl. Abb. 7.7).

Für eine genauere Diskussion wird zunächst der LNMRuTO_{mod} (Abb. 7.19a) betrachtet. Der Spinell zeigt zu Beginn bei allen C-Raten nahezu gleiche Kapazitätsanteile in

den Spannungsbereichen oberhalb von 3,5 V auf. Der Verlauf der Kapazität mit der Zyklenzahl ist bei $C/5$ und $C/10$ vergleichbar, während bei $C/2$ ein langsamerer Abfall der Kapazitäten zu beobachten ist. Gerade im Bereich der Hochvolt- und der 2 V-Kapazität verliert der Spinell deutlich an Kapazität. Allerdings ist der Grad des Kapazitätsverlustes im Hochvoltbereich mit 15 - 20 % der theoretischen spezifischen Kapazität im Vergleich zum 2 V-Bereich mit ca. 30 - 35 % niedriger. Im 4 V-Bereich bleibt die Kapazität nahezu stabil. Hier ist bei Raten von $C/5$ und $C/10$ ein Anstieg der Kapazität zu Beginn erkennbar. Allerdings ist es nicht auszuschließen, dass es sich um ein Artefakt der Berechnung handelt. Die Berechnung der Teilkapazitäten erfolgt, wie in Abbildung D.14 dargestellt, über die Wendepunkte der Spannungsänderung. Durch die Degradation kommt es allerdings, wie in Abbildung 7.18b erkennbar, zu einem Abflachen der Spannungskurven. Dieses Abflachen kann zu einer Verschiebung der berechneten Wendepunkte führen und so die Berechnung in diesem Bereich geringfügig verzerren. Der geringere Kapazitätsverlust von $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ ist anhand der Kapazitätsplateaus sehr gut erkennbar. Die $C/2$ Probe ist in allen Spannungsbereichen nahezu stabil. Dagegen zeigen die Proben bei $C/5$ und $C/10$ einen deutlichen Verlust zu Beginn des Zyklen-tests im Bereich unterhalb von 3 V, welcher bei $C/5$ nach ca. 10 Zyklen deutlich

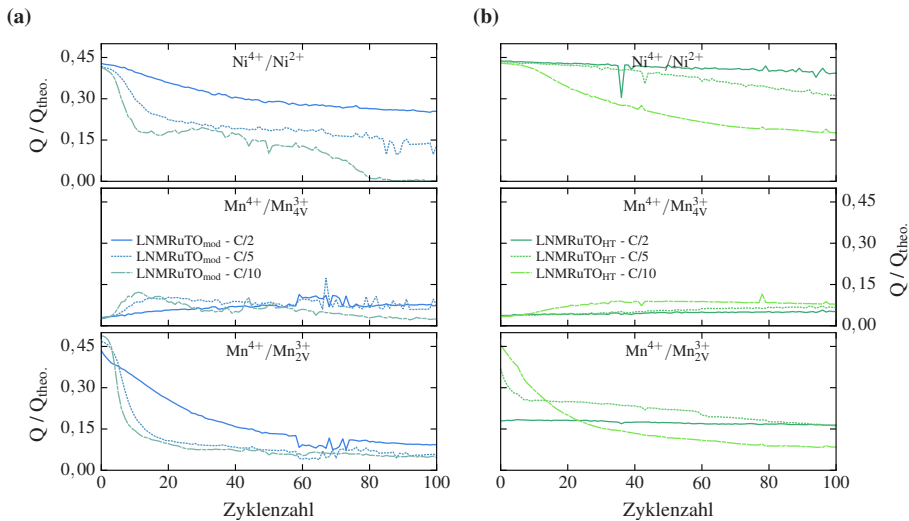


Abbildung 7.19: Das Verhältnis der Entladekapazität der einzelnen Redoxpaare und der theoretischen spezifischen Kapazität. Für den $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ (a) und den $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ (b) bei drei verschiedenen C-Raten. Zyklisiert wurde in einem Spannungsfenster von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ .

nachlässt. Bei C/10 zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ bei einer Rate von C/2. Der Verlust der 2 V-Kapazität zeigt bei diesem Material einen geringeren Einfluss auf die Hochvoltkapazität als bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$.

Aufgrund der Abnahme der Kapazität im Hochvoltbereich ist davon auszugehen, dass Teile des Materials elektrochemisch inaktiv werden. Dies kann beispielsweise durch starke Änderungen der Gitterparameter während der Phasenumwandlung in die tetragonale Phase (vgl. Abschnitt 4.2.2) und die dadurch resultierenden Spannungen in den Granulaten erfolgen. Da die Kapazitätsverluste zwischen den 4,7 V- und den 2 V-Plateaus allerdings nicht direkt korrelieren, sondern der Verlust im 2 V-Bereich stärker ausfällt, müssen noch andere Degradationseffekte auftreten.

Da sich der Hochvoltbereich der beiden Materialien zu Beginn nur geringfügig unterscheidet, ist die Betrachtung der Kapazitäten bei 2,7 und 2,1 V vs. Li/Li^+ von großem Interesse. Ein unterschiedliches Verhalten in diesem Spannungsbereich geht mit einem unterschiedlichen Degradationsverhalten einher. Im Folgenden wird daher besonders auf die Unterschiede der beiden Materialien in dem unteren Spannungsbereich eingegangen.

2,0 und 2,7 V Kapazität

Unterschiede zwischen den Kapazitäten im Bereich unterhalb von 3,5 V vs. Li/Li^+ werden anhand einer Rate von C/10 diskutiert (s. Abb. 7.20). Bei dieser Rate weisen beide Spinelle eine nahezu gleiche Kapazität auf, unterscheiden sich aber grundlegend in der Größe der 2,1 und 2,7 V-Plateaus. Es werden sowohl die Spannungskurven als auch die differentielle Kapazität betrachtet.

Neben den zuvor bereits diskutierten Lade- und Entladeplateaus bzw. -peaks, ist in der differentiellen Kapazität eine Schulter unterhalb des 4 V-Manganpeaks erkennbar. Dieser Peak ist bereits bei den LNMFeTO -Spinellen aufgetreten (Abschnitt 7.1) und auch in den CV-Messungen der LNMRuTO -Spinelle erkennbar (s. Abb. 7.14). Bisher ist die Ursache für diesen Peak nicht abschließend geklärt. Die Hypothese von Lee et al. [53], dass dieser Peak mit der abschließenden Phasenumwandlung vom tetragonalen in das kubische System einhergeht, kann anhand der elektrochemischen Daten nicht bestätigt aber auch nicht widerlegt werden.

Trifft man die Annahme, dass in diesem Bereich eine 100% Effizienz erreicht wird, so kann jedes Lithiumion, das in den Spinell interkaliert wird anschließend deinterkaliert werden. Daraus ergeben sich gleiche Kapazitäten beim Entladen und dem darauf folgendem Laden. Unter dieser Prämisse wurde die Kapazität im zweiten Zyklus unterhalb von 2,85 V bestimmt. Anhand dieser Kapazität wurde die Spannung beim Laden

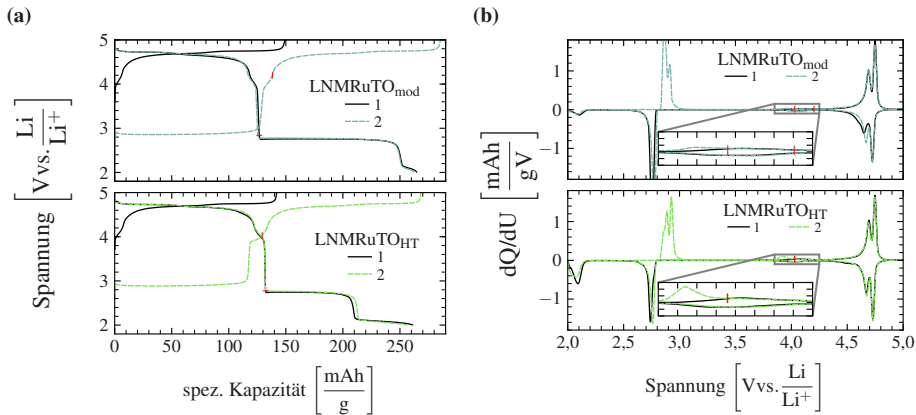


Abbildung 7.20: a: Lade- und Entladekurven der ersten beiden Zyklen von LNMRuTO_{mod} (oben) und LNMRuTO_{HT} (unten). b: Die entsprechenden differentiellen Kapazitäten der Zyklen aus a. Zyklisiert wurde mit einer C-Rate von C/10. Die eingezeichneten roten Linien markieren die Ladespannung, bei der die gleiche Kapazität geladen wurde, welche zuvor unterhalb von 2,85 V entladen wurde. Verändert nach [162].

berechnet, bei der das Material die gleiche Kapazität erreicht hat (s. Abb. 7.20). Dies ist der Fall bei Spannungen von ca. 4,0 V (LNMRuTO_{HT}) und 4,2 V (LNMRuTO_{mod}). Diese Spannungen liegen in bzw. über dem Bereich, bei dem der zusätzliche Ladepeak auftritt. Der Peak lässt sich eindeutig der Deinterkalation von Lithium, welches unterhalb von 3,5 V eingebaut wurde, zuordnen. Als aktives Redoxpaar fungiert weiterhin Mn³⁺/Mn⁴⁺. Mögliche, mit diesem Peak assoziierte, Phasenumwandlungen werden später im Zusammenhang mit *in situ* XRD Messungen diskutiert.

7.2.3 Degradationsprozesse

In diesem Abschnitt soll abgeschätzt werden, welcher der möglichen Degradationsprozesse aus Abschnitt 3.1 (S. 11) am wahrscheinlichsten für den beobachteten Kapazitätsverlust bei der Tiefentladung verantwortlich ist. Die bei hohen Spannungen auftretende Elektrolytzersetzung wird hier jedoch nicht genauer diskutiert, da innerhalb der untersuchten Testdauer bei einer Zyklisierung von LNMO gegen Lithium im Spannungsbereich oberhalb von 3,5 V nur ein geringer Kapazitätsverlust beobachtet wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass dieser Prozess nicht für den starken Kapazitätsverlust verantwortlich ist. Als mögliche Prozesse werden daher der Verlust des elektrischen Kontakts, irreversible Reaktionen und die Lösung von Aktivmaterial diskutiert.

Kontaktverlust

Mechanische Spannungen die während des Zyklierens auftreten, können potentiell zu einem mechanischen und einem damit verbundenen elektronischen Kontaktverlust führen. Dies kann beispielsweise durch einen Verlust der Anbindung von Ruß an das Aktivmaterial oder aber durch Risse innerhalb des Aktivmaterials geschehen. Im Fall der Tiefentladung und der damit verbundenen Phasenumwandlung der kubischen in die tetragonale Phase ist anzunehmen, dass die anisotrope Änderung der Gitterkonstanten zu mechanischen Spannungen und somit zu Kontaktverlust führen kann. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass der auftretende Kapazitätsverlust sich auf alle beteiligten Redoxpaare gleich stark auswirkt, da ein Teil des Materials nicht mehr reagieren kann. Abbildung 7.19 zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Die Kapazitätsplateaus, und damit die Redoxpaare, zeigen ein unterschiedliches Verhalten bezüglich des Kapazitätsverlustes. Es ist somit davon auszugehen, dass dieser Prozess nicht entscheidend für die beobachtete Degradation ist.

Irreversible Reaktionen

Reaktionen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt bzw. irreversible Phasenumwandlungen stellen einen möglichen Degradationsprozess dar. Irreversible Reaktionen mit dem Elektrolyt bei hohen Spannungen werden wie beschrieben als Degradationsprozess ausgeschlossen. Treten dennoch Reaktionen mit dem Elektrolyt auf, wie beispielsweise die Zersetzung des Leitsalzes durch Wasser, wodurch HF freigesetzt wird (s. Gl. 3.3), kann es auch zu einer Zersetzung des Aktivmaterials bzw. einer Passivierung mit binären Fluoriden (s. Gl. 3.4) kommen. Diese Prozesse würden aufgrund der sich bildenden passivierenden Schichten (z.B. SEI) zu einer Verlangsamung der Reaktionskinetik führen. Es ist zu erwarten, dass ein derartiger Prozess in einer größeren Polarisation resultiert. In Abb. 7.18 ist keine signifikante Verschiebung des 4,7 V-Plateaus zu erkennen. Allerdings weisen die 2,7 V-Plateaus einen zunehmenden Abfall auf. Eine Änderung der Reaktionskinetik kann nicht ausgeschlossen werden. Irreversible Phasenänderungen des Aktivmaterials würden ebenso wie der Kontaktverlust zu einem gleichmäßigen Kapazitätsabfall in allen Spannungsbereichen führen. Dies ist wie beschrieben nicht zu beobachten.

Lösung von Aktivmaterial

In dem untersuchten Spannungsbereich spielt bezüglich der Lösung von Aktivmaterial vor allem die Lösung von Mangan im Elektrolyt eine entscheidende Rolle. Dieser Prozess kann, wie in Abschnitt 6.1.6 (S. 68) beschrieben, die Kapazität des Spinells ef-

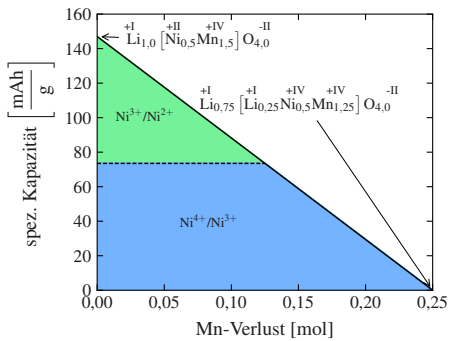
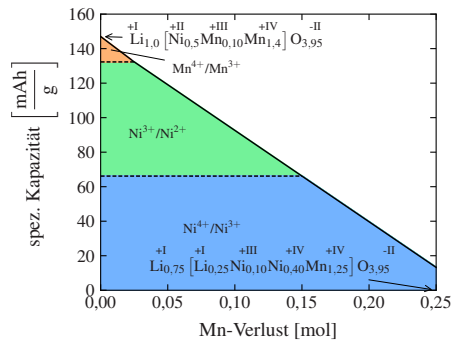
(a) LNMRuTO_{mod}(b) LNMRuTO_{HT}

Abbildung 7.21: Berechnung des theoretischen Kapazitätsverlustes durch einen Mangan-Verlust basierend auf einem einfachen Ladungsausgleich für den stöchiometrischen LNMO-Spinell (a) und für einen Mn^{3+} -haltigen nicht stöchiometrischen LNMO-Spinell (b) (blaue Fläche: $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ -Kapazität; grüne Fläche: $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ -Kapazität; orange Fläche: $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ -Kapazität; schwarze Linie: Gesamtkapazität).

fektiv reduzieren. In dem Spannungsbereich unterhalb von 3,5 V vs. Li/Li^+ wird dieses Phänomen aufgrund des hohen Mn^{3+} -Gehalts in Folge der Reduktion von Mn^{4+} relevanter. Unter der Annahme, dass der Manganverlust den einzigen Degradationsprozess darstellt, wurde in Abbildung 7.21 der Verlust der Kapazität in Abhängigkeit des Manganverlustes nach Gl. 3.2 unter Berücksichtigung des Ladungsausgleichs berechnet. Es wird deutlich, dass bereits kleine Mengen von gelöstem Mangan die Kapazität drastisch reduzieren können (s. Abb. 7.21a). Ist bereits Mn^{3+} im Spinell enthalten, würde zuerst diese Kapazität durch die Oxidation von Mn^{3+} zu Mn^{4+} verbraucht und somit die Nickelkapazität vorerst nicht verändert werden (s. Abb. 7.21b). Dieser Effekt wird verstärkt, wenn durch die Tiefentladung stetig neues Mn^{3+} nachgebildet wird. Nur ein Teil davon wird im Elektrolyt gelöst, der Rest steht für eine Oxidation zur Verfügung. Neben dem Mn-Verlust durch Lösung im Elektrolyt kann ein Platzwechsel des Mn^{3+} auf die 8a Tetraederlücke gleichzeitig mit einem Wechsel des Lithiums auf die 16d Oktaederlücke stattfinden. Wechselt Lithium auf die 16d Oktaederlücke, weist es mit einem Ionenradius von 75 pm [97] einen deutlich größeren Radius als Mn^{4+} bzw. Mn^{3+} auf (ca. 53 bzw. 60 pm, [97]) auf. Es ist somit davon auszugehen, dass es zu einer strukturellen Veränderung kommt, welche möglicherweise die Lithiumdiffusion verlangsamt.

Gleichzeitig würde Mangan auf den 8a Tetraederplätzen vergleichbar zu den fluorierten Spinellen (vgl. Abschnitt 7.1.2 auf S. 103) ein weiteres Redoxpaar in der LNMO-Struktur darstellen. Ein Hinweis darauf, dass dieses Phänomen eintritt, ist in Abb. D.21 zu sehen. Die Entladekapazität im 4 V-Bereich nimmt trotz einer abnehmenden Ladekapazität in diesem Bereich zu. Dazu deuten sich bei ca. 4,5 V zusätzliche Ladepeaks an. Dies deutet darauf hin, dass es im Fall der Ruthenium dotierten Spinelle während des Zyklirens zu einer teilweisen Umordnung von Mangan auf den 16d Plätzen auf die 8a Plätze kommen kann. Die Beobachtungen legen nahe, dass die Degradation des Materials durch den Verlust von Mangan sowie eine strukturelle Umordnung des LNMO-Spinells dominiert wird.

7.2.4 Stabiles Zyklieren durch Anpassen des Spannungsfensters

Da das Material durch die Zyklierung von mehr als einem Lithium degradiert, wurden unterschiedliche Entladeschlusskriterien getestet. So soll ermittelt werden, ob ein stabiles Zyklieren bei einer geringeren Ausnutzung der Kapazität im 2 V-Bereich erzielt werden kann. So kann beispielsweise die Bildung von Mn^{3+} -Ionen reduziert werden. Zunächst wurde eine Entladeschlussspannung von 2,3 V gewählt. Dadurch wird der Zyklientest im Übergang der beiden Spannungsplateaus beendet. Als weiteres Entladeschlusskriterium wird eine spezifische Kapazität gewählt. Diese Kapazität wird in Abhängigkeit von der C-Rate direkt vor dem Spannungsabfall gesetzt. Durch die Wahl der beiden Kriterien wird die nutzbare Kapazität verringert. Durch die verringerte Ausnutzung der Kapazität sollte die Stärke auftretender Degradationsmechanismen reduziert werden. Die erzielten Kapazitäten bei einer Rate von C/5 sind in Abb. 7.22 (a und c) und die Entladekurven in Abb. 7.22 (b und d) aufgetragen.

Die verschiedenen Entladeschlusskriterien haben bei den beiden Materialien unterschiedliche Auswirkungen. Da LNMRuTO_{HT} im Vergleich das größere 2,1 V-Plateau aufweist wird die initiale Kapazität deutlicher verringert.

Der Kapazitätsverlust für LNMRuTO_{mod} unterscheidet sich bei den gewählten Entladeschlussspannungen (2,0 und 2,3 V vs. Li/Li⁺) nur geringfügig (s. Abb. 7.22, a). Durch die geringere Ausnutzung der Kapazität wird die CR von ca. 28 % (bei der 2,0 V-Grenze) auf 44 % erhöht. Wird dagegen eine spezifische Kapazität als Entladeschlusskriterium gesetzt, kann für ca. 20 Zyklen bei einer stabilen Kapazität zyklert werden. Daraufhin ist aber ein ähnlich starker Kapazitätsverlust zu beobachten wie bei den anderen Kriterien. Die Entladekurven in Abb. 7.22b zeigen deutlich, dass hier nach den ersten 20 Zyklen die 2,0 V erreicht werden. Daraufhin gibt die Spannung von 2,0 V das

Ende des Entladevorgangs vor. Vergleichbar zu der Variation der C-Raten (vgl. Abb. 7.18) kann bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ durch eine Änderung der Entladeschlusskriterien keine zufriedenstellende Zyklenstabilität erreicht werden.

Im Vergleich dazu verhält sich der $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ anders. Bei einer C-Rate von C/5 werden bei einer Entladeschlussspannung von 2,3 V nach 100 Zyklen noch 190 mAh g^{-1}

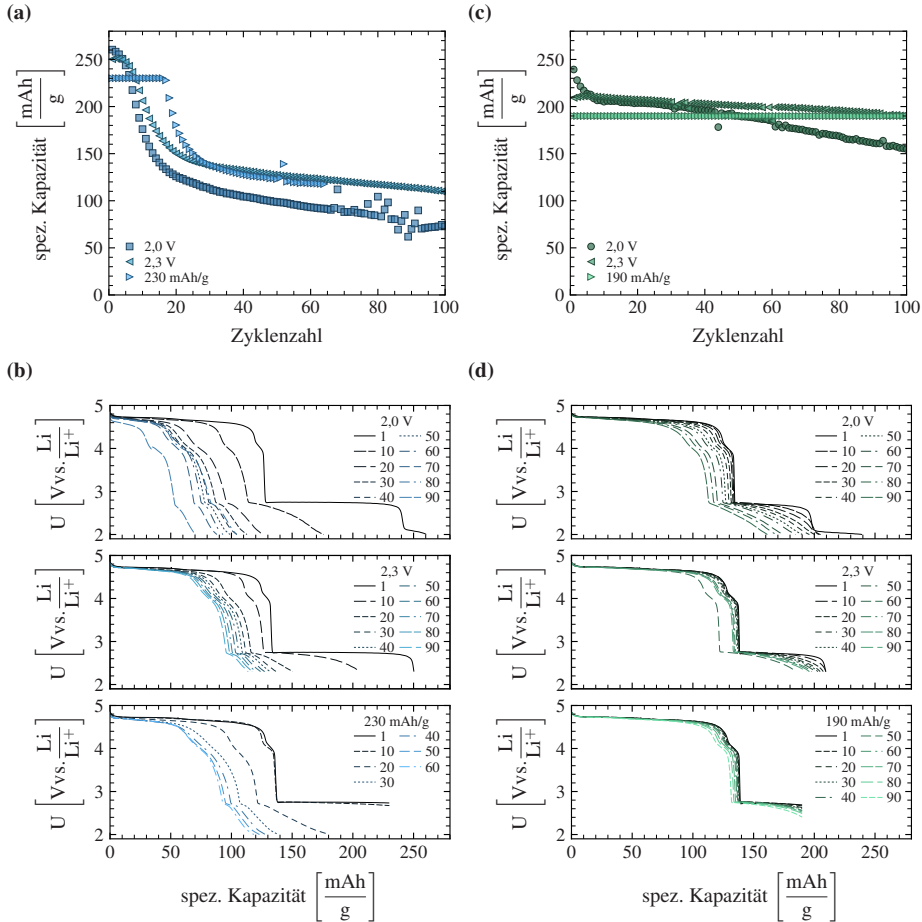


Abbildung 7.22: Zyklentest von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ (a und b) und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ (c und d) im Spannungsbereich von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li^+ . Zyklert wurde in allen Fällen mit einer Rate von C/5 bei 23 °C. Gegeben sind die Entladekapazitäten (a und c) und die entsprechenden Entladekurven (b und d) für die verschiedenen Entladeschlusskriterien (2,0 V; 2,3 V und das Kapazitätslimit von 230 mAh g^{-1} bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und 190 mAh g^{-1} bei $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$).

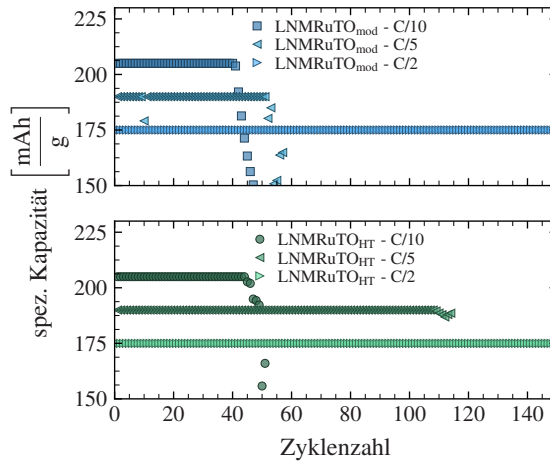


Abbildung 7.23: Zyklenstabilität von LNMRuTO_{mod} (rot) und LNMRuTO_{HT} (grün) bei verschiedenen C-Raten und einer definierten Entladekapazität in Abhängigkeit von der C-Rate (C/10: 205 mAh g⁻¹, C/5: 190 mAh g⁻¹ und C/2: 175 mAh g⁻¹).

erreicht (Abb. 7.22). Das entspricht 90 % der Ausgangskapazität. Wogegen bei einer Grenze von 2,0 V nach 100 Zyklen nur noch 150 mAh g⁻¹ erreicht werden, was einer CR von ~ 63 % entspricht. Insgesamt sind die Verluste aber deutlich geringer als bei LNMRuTO_{mod} und es lässt sich durch die Variation der Entladeschlusskriterien eine deutlich bessere Stabilität erzielen. Allerdings ist auch hier auf Dauer keine stabile Zyklierung zu erreichen. Ein Blick auf die Entladekurven zeigt, dass diese trotz einer geringen Änderung in der Kapazität deutliche Änderungen mit der Zyklenzahl aufweisen. Diese Änderungen weisen auf eine Degradation des Materials hin.

Für LNMRuTO_{HT} wurden die Entladeschlusskriterien auch bei Raten von C/10 und C/2 variiert (Abb. D.22). Die Tendenz ist gleichbleibend. Bei einer langsamen Zyklierung wird die Degradation verstärkt und die Auswirkung der Entladeschlusskriterien verringert sich. Es werden Kapazitäten von 220 mAh g⁻¹ (2,3 V-Grenze) bzw. 205 mAh g⁻¹ (Kapazitätsgrenze) erreicht und diese können über 30 bzw. 40 Zyklen stabil zyklisiert werden (Abb. D.22, a und b). Bei einer Rate von C/2 zeigt sich ebenfalls nur ein geringerer Effekt auf die Stabilität (Abb. D.22, c und d). Hier ist entscheidend, dass schon bei einer Grenze von 2,0 V vs. Li/Li⁺ kein Plateau bei 2,1 V erkennbar ist. Somit wird die Stabilität nicht bzw. nur minimal beeinflusst.

Bisher wurden für beide Materialien, aufgrund der unterschiedlichen Länge des 2,7 V-Plateaus, verschiedene Kapazitäten als Entladeschluss-Kriterien verwendet. Um den

Einfluss der höheren Kapazitäten bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ (230 statt 190 mAh g^{-1} bei einer Rate von C/5) auszuschließen, wurden für beide Materialien die gleichen Kapazitäten getestet (s. Abb. 7.23). Bei einer Rate von C/2 kann hier kein Unterschied festgestellt werden. Beide Materialien können über 150 Zyklen bei einer stabilen Entladekapazität zyklisiert werden. Bei einer Rate von C/5 ist $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ über eine längere Zeit stabil, wiederum bei einer Rate von C/10 ist kein signifikanter Unterschied erkennbar.

Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Degradation maßgeblich durch die Menge an interkaliertem Lithium in dem Spinell bestimmt wird. Dadurch, dass es bei $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ früher zu einem Verlust der 2,1 V-Kapazität kommt, wird die Belastung des Materials schnell reduziert. Im Gegensatz dazu liegt bei $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ der größte Teil der Kapazität unterhalb von 3,5 V bei 2,7 V. Es bleibt länger eine höhere Kapazität erhalten, wodurch das Material pro Zyklus einer größeren Belastung ausgesetzt ist. Es resultiert ein schnellerer Kapazitätsverlust.

7.2.5 Strukturelle Änderungen während der Zyklisierung

Da anhand der elektrochemischen Untersuchungen nur Vermutungen über ablaufende strukturelle Änderungen getroffen werden können, wurden *in situ* XRD Messungen an den beiden Materialien durchgeführt. Es wurde jeweils ein voller Zyklus und der darauffolgende Ladehalbzyklus gemessen. Ausgewählte Diffraktogramme sind in Abb. 7.24 dargestellt. Während des Ladevorgangs kommt es durch den Ausbau von Lithium und den resultierenden kleineren Gitterparametern zu der bekannten Verschiebung [145, 163] der kubischen Reflexe zu höheren Winkeln. Bei dem folgenden Entladen wird Lithium reversibel wieder eingebaut und die Gitterparameter werden wieder größer. Da der Bereich oberhalb von 3,5 V bereits in diversen Arbeiten anhand von *ex situ* XRD Messungen [36, 53, 55, 164, 165] sowie *in situ* XRD Messungen [145, 163, 166, 167] diskutiert wurde, soll hier nun näher auf den Bereich der Tiefentladung eingegangen werden.

Im Gegensatz zum Hochvoltbereich, in dem der Spinell immer in kubischer Modifikation auftritt, kommt es hier zu einer Phasenumwandlung in die tetragonale Struktur. Zunächst ist anhand der Gibbsschen Phasenregel davon auszugehen, dass es sich bei einem Plateau in der Spannungskurve um eine Zweiphasenreaktion handelt [50]. Daher wurden für eine qualitative Diskussion von den Plateaus jeweils Diffraktogramme zu Beginn und am Ende ausgewählt.

Zu Beginn des 2,7 V-Plateaus ist bei beiden Materialien nur die kubische Phase erkennbar. Das Ende des Plateaus wird bei $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ bei einer geringeren Kapazität

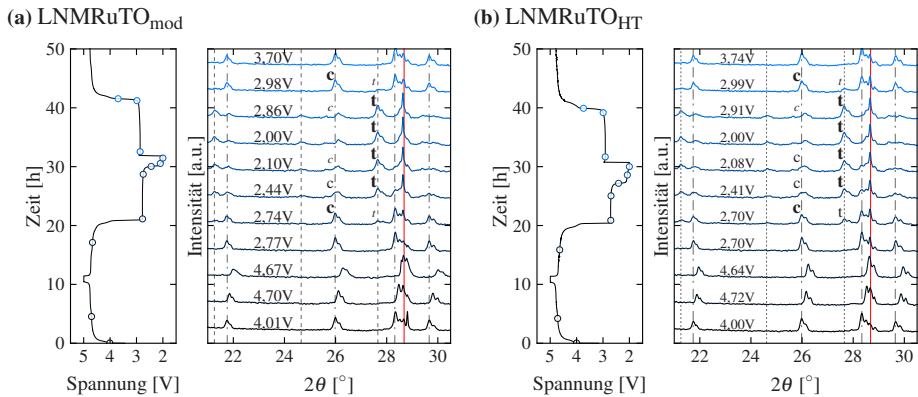


Abbildung 7.24: Spannungskurven (links) und ausgewählte XRD Diffraktogramme (rechts) für LNMRuTO_{mod} (a) und LNMRuTO_{HT} (b). Die in den Spannungskurven eingezeichneten Punkte markieren die Position der Diffraktogramme. Die Zellen wurden bei einer Rate von C/10 zyklert und die Messzeit eines Diffraktogramms beträgt 150 s, wobei die dargestellten Diffraktogramme die Summe von zwei aufeinander folgenden Messungen darstellen. Kubische Reflexe (c, strichpunktierte Linien), tetragonale Reflexe (t, gepunktete Linien) und Reflexe der Aluminium-Pouch und des Stromableiters (rote Linie) wurden in die XRD-Daten eingezeichnet. Anhand der Reflexintensität wurden qualitative Phasenanteile abgeschätzt und für die entsprechenden Phasen (c,t) eingetragen (fett: hoher Anteil, normal: mittlerer Anteil, kursiv: kleiner Anteil). Abbildung verändert nach Höweling et al. [162].

als bei LNMRuTO_{mod} erreicht. Beide Materialien weisen Reflexe auf, welche der tetragonalen Kristallstruktur zuzuordnen sind. Allerdings sind diese bei LNMRuTO_{HT} stärker ausgeprägt. Im darauf folgenden Spannungsabfall bei ca. 2,4 V weisen beide Materialien wiederum vergleichbare Diffraktogramme auf. Theoretisch betrachtet kann ein Spannungsabfall bei einer Zweiphasenreaktion durch den Verbrauch einer der beiden Phasen, die Besetzung einer anderen Position oder durch die Änderung des aktiven Redoxpaares resultieren. Eine Änderung des Redoxpaares wird ausgeschlossen. Als aktives Redoxpaar in dem Bereich fungiert $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Der Verbrauch einer Phase kann von der Bildung einer weiteren Phase gefolgt werden oder aber es folgt eine Mischkristallreaktion. Da bei 2,1 V kein Plateau sondern ein kontinuierlicher Abfall der Spannung beobachtet wird, ist von einer Mischkristallreaktion auszugehen [168]. Ein ähnliches Spannungsprofil wird beispielsweise im Li-Ti-O System im Bereich des Spinell-Mischkristalls beobachtet [168, 169]. In Abbildung 7.25 ist basierend auf der Gibbschen-Phasenregel und einer Abbildung aus Julien et al. [50] ein schematisches Phasendiagramm für den LNMO-Spinell in Abhängigkeit von dem Lithiumgehalt auf-

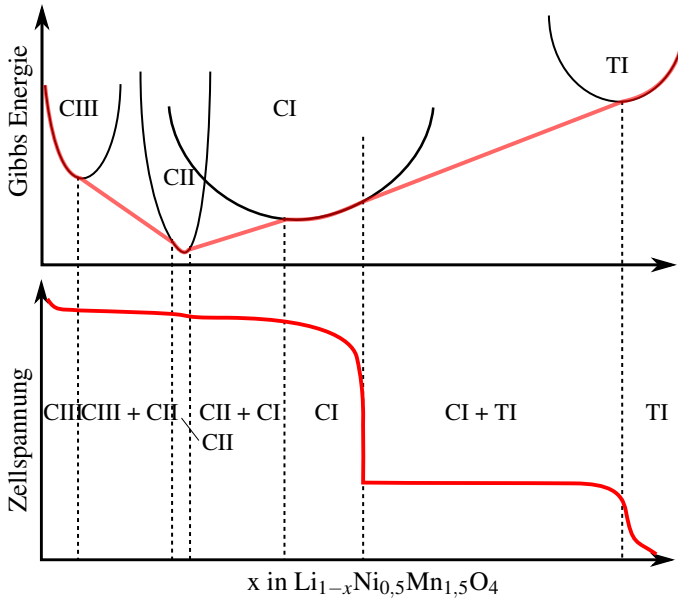


Abbildung 7.25: Schematische Darstellung der Gibbschen-Phasenregel (oben) und das Spannungsprofil in Abhängigkeit des Lithiumgehalts für den LNMO-Spinell basierend auf [50] und den elektrochemischen Daten. Es ergibt sich ein schematisches Phasendiagramm mit den drei kubischen Phasen (CI, CII, CIII) sowie der tetragonalen Phase (TI).

gezeichnet. Dieses beinhaltet neben den bekannten drei kubischen Phasen (CI, CII, CIII) im Hochvoltbereich [z.B. 55, 163], eine tetragonale Phase (TI) im Bereich unterhalb von 3,5 V.

Basierend auf den theoretischen Überlegungen dürfte nach dem Spannungsabfall auf 2,1 V nur noch eine Phase (TI, s. Abb. 7.25) vorhanden sein. Die tetragonale Phase macht unterhalb von 2,7 V den größten Phasenanteil aus, es sind jedoch in beiden Fällen weiterhin Reflexe erkennbar, welche der kubischen Phase zugeordnet werden können (z.B. bei ca. 26 und 28,3 ° 2 θ , siehe Abb. 7.24). Die Existenz von zwei Phasen widerspricht dem schematischen Phasendiagramm. Die Möglichkeit der Neubildung einer weiteren Phase wie von Lee et al. [53] und Wagemaker et al. [59] an *ex situ* Messungen beobachtet, kann anhand der *in situ* Messungen nicht nachvollzogen werden. In einer *in situ* ^7Li NMR Studie haben Shimoda et al. [170] die Tiefentladung von geordneten und ungeordneten LNMO-Spinellen untersucht. Im Fall der geordneten Struktur scheint die Existenz einer zweiten tetragonalen Phase denkbar, während bei der ungeordneten Phase eine Trennung der Signale für zwei tetragonale Phasen nicht möglich ist. Diese

Beobachtung steht im Widerspruch zu der Arbeit von Lee et al [53], in der die zweite tetragonale Phase nur bei dem ungeordneten Spinell beobachtet wird.

Es wird demnach in beiden Fällen eine Zweiphasenreaktion auf dem 2,7 V-Plateau beobachtet und im Bereich von 2,0 - 2,1 V, in dem nur eine Phase auftreten sollte, liegt weiterhin ein Teil des Materials (ca. 20 - 30 Gew.-% §) in kubischer Form vor. Während in den elektrochemischen Daten ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Materialien beobachtet wird, sind die qualitativen Unterschiede in den strukturellen Änderungen gering. Es bleibt die Frage, wie die unterschiedliche Länge der 2,7 V-Plateaus erklärt werden kann.

Core-Shell-Modell

Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten kann in einem Core-Shell-Modell gefunden werden. Dieses begründet sich auf den Beobachtungen eines kinetischen Effekts, den beide Materialien aufweisen. Die Länge des 2,7 V-Plateaus wird, im speziellen bei LNMRuTO_{HT}, durch die C-Rate beeinflusst (s. Abb. D.23). Neben der Partikelmorphologie unterscheiden sich die beiden Materialien vor allem in der Partikelgröße. LNMRuTO_{HT} weist mit Größen von $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ im Gegensatz zu $0,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (LNMRuTO_{mod}) die deutlich größeren Primärpartikel auf.

Es wird angenommen, dass die Größe der Partikel ausschlaggebend für den kinetischen Effekt ist. Während des Entladens bildet sich zunächst im äußeren Bereich der Partikel die tetragonale Phase, während das Innere weiterhin in der kubischen Phase vorliegt (s. Abb. 7.26). Diese Phasengrenze wandert mit einem zunehmenden Grad der Lithiierung weiter in das Partikelinnere. Durch die Lithiierung werden zunehmend 16c Oktaederlücken besetzt [53, 54]. Üblicherweise wird angenommen, dass Lithium über 8a Tetraederlücken und 16c Oktaederlücken diffundiert [171]. Xia et al. [171] haben den Einbau von 1 Äq. Li untersucht und konnten zeigen, dass der Lithiumdiffusionskoeffizient durch den Einbau von Lithium abnimmt. Es ist davon auszugehen, dass die Diffusion von Lithium weiter verlangsamt wird, wenn zusätzlich 16c Lücken besetzt werden. Wenn die tetragonale Phase stärker wird, nimmt somit die Lithiumdiffusion ab. Ab einer kritischen Dicke der tetragonalen Phase reicht die Diffusion der Lithiumionen nicht mehr aus um das Partikelinnere direkt zu erreichen. Die Spannung wird nun durch eine Mischkristallreaktion am Rand der Partikel dominiert. Es kommt zu einem Spannungsabfall. Im Partikelinneren läuft weiterhin die Umwandlung der kubischen in die tetragonale Phase ab (s. Abb. 7.26, rechts). Bei den kleineren Partikeln

§ Ergebnis der Rietveld-Auswertung, persönliche Kommunikation: A. Stoll, IAM-KWT

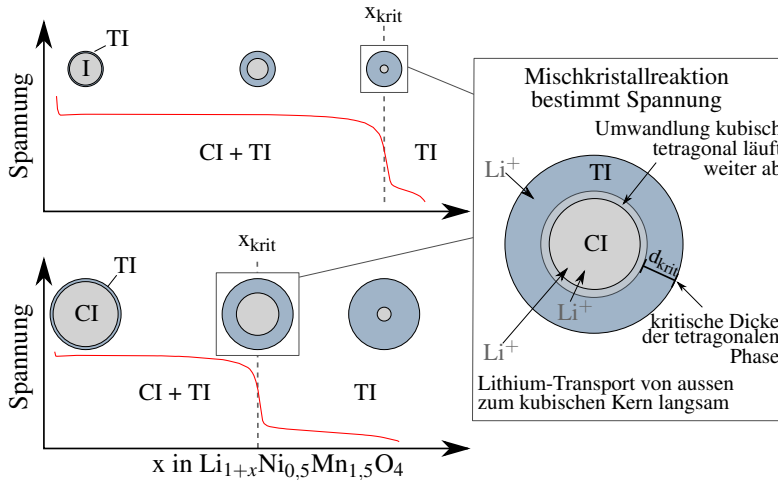


Abbildung 7.26: Schematische Darstellung des Core-Shell-Modells. Gezeigt ist der Einfluss der Umwandlung der kubischen Phase (CI) in die tetragonale Phase (TI) auf die Spannung für kleine Partikel (z.B. LNMRuTO_{mod}, oben) und große Partikel (z.B. LNMRuTO_{HT}, unten). Die dargestellten Phasenanteile sind jeweils 85 %, 35 % und 5 % der kubischen Phase (von links nach rechts).

von LNMRuTO_{mod} reicht die Diffusionsgeschwindigkeit der Lithiumionen aus und der größte Teil der kubischen Phase ist bereits zum Zeitpunkt des Spannungsabfalls umgewandelt. Die unterschiedliche Partikelgröße kann somit den kinetischen Effekt erklären. Die Bildung einer Core-Shell-Struktur kann nach Woodford et al. [172] zu einem sogenannten elektrochemischen Schock führen. Bei dem das Aktivmaterial durch Spannungen an der Phasengrenze bricht und die Zelle degradiert. Dieses Verhalten kann von der C-Rate und von der Partikelgröße abhängig sein. Bei LNMRuTO_{HT} wird zwar kein direktes Versagen, welches auf dieses Phänomen zurückgeführt werden kann beobachtet, allerdings könnten Spannungen an der Phasengrenze auch die Diffusion der Lithiumionen behindern und so den kinetischen Effekt hervorrufen.

Sobald ein Ladestrom angelegt wird, kommt es zu einem plötzlichen Spannungsanstieg einhergehend mit einem Spannungsüberschlag. Bei genauer Betrachtung zeigt sich auch beim Entladen ein kleiner Spannungsüberschlag sobald das 2,7 V-Plateau erreicht wird (s. Abb. D.23). Dieses Verhalten ist typisch für eine Zweiphasenreaktion [55, 60]. Quantitativ ist in den Diffraktogrammen nur die tetragonale Phase erkennbar, aber es ist davon auszugehen, dass bereits die kubische Phase vorliegt und die Rückreaktion von tetragonal zu kubisch an dieser Stelle beginnt. Am Ende des Plateaus bei ca. 3,0 V liegen weiterhin beide Phasen vor. Bei 3,7 V und damit vor dem Mn³⁺/Mn⁴⁺-

Plateau in der kubischen Phase, ist qualitativ betrachtet, die tetragonale Phase aufgebraucht. Dennoch zeigt sich ein unterschiedlich großes 4,0 V-Plateau in Abhängigkeit des 2,1 V-Plateaus, das aus den strukturellen Änderungen nicht nachvollzogen werden kann. An dieser Stelle kann ein zu dem Entladen umgekehrter Prozess stattfinden. Die kubische Phase entsteht am Äußeren der Partikel und die tetragonale Phase im Kern wird verbraucht. Die Spannung wird durch die kubische Phase dominiert während noch ein Teil des Materials in tetragonaler Form vorliegt. Die im Vergleich zum 2,1 V-Plateau geringere Ausprägung des zusätzlichen Plateaus bei 3,9 V lässt sich dadurch erklären, dass der Lithiumdiffusionskoeffizient in diesem Fall nicht ab, sondern zunimmt.

7.2.6 Fazit: Ruthenium-Dotierung

Ruthenium stellt sich als sehr vielversprechendes Dotierungselement heraus. Um den Einbau des Rutheniums in den Spinell zu gewährleisten wurde das Syntheseverfahren geändert. Das auf diese Weise dargestellte Material erreicht im Bereich oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li^+ mit 135 mAh g^{-1} 95 % der theoretischen Kapazität. Auch bei der Tiefentladung werden bei einer Rate von $C/2$ 92 % der theoretischen Kapazität erreicht. Allerdings kommt es zu einem deutlichen Kapazitätsverlust. Dieser Kapazitätsverlust kann durch eine erneute Temperaturbehandlung auf Kosten der hohen Kapazität verringert werden. Es werden 190 mAh g^{-1} mit einer CR von ca. 90 % bei einer C-Rate von $C/2$ erreicht. Basierend auf theoretischen Überlegungen und den elektrochemischen Daten kann eine Lösung von Mangan als wahrscheinlichster Degradationsprozess identifiziert werden.

Die unterschiedlichen Materialien ermöglichen die Untersuchung verschiedener Entladeverhalten im Bereich unterhalb von 3,5 V. Durch den Einsatz unterschiedlicher Entladeschlusskriterien kann der Kapazitätserhalt erhöht, jedoch die Degradation nicht langfristig verhindert werden. Anhand von *in situ* XRD-Messungen wurde ein Core-Shell-Modell aufgestellt, welches die Unterschiede in den Spannungskurven der beiden Materialien erklären kann. Bei 2,7 V kommt es zu der bekannten Zweiphasenreaktion der kubischen Phase in die tetragonale Phase. Die Spannung fällt in Abhängigkeit von der Partikelgröße auf ein Niveau von ca. 2,1 V ab, bei dem theoretisch eine Mischkristallreaktion der tetragonalen Phase stattfindet. Im Inneren der Partikel liegt weiterhin ein Teil des Materials in der kubischen Phase vor. Die Zweiphasenreaktionen bestimmen nun nicht mehr die Spannung. Es handelt sich um einen kinetisch bestimmten Prozess.

7.3 Vergleich zwischen Fe,Ti- und Ru,Ti-Dotierung

Die Ruthenium dotierten Spinelle sollen im Folgenden mit Eisen dotierten Spinellen verglichen werden. Hierfür wurden, wie in Abschnitt 5.2.4 (S. 39) beschrieben, die Eisen und Titan dotierte Spinelle $\text{LNMFeTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ über das gleiche Verfahren wie die Ruthenium und Titan dotierten Spinelle hergestellt.

7.3.1 Morphologie und Struktur

Die Morphologie der Eisen dotierten Materialien ist anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 7.27 erkennbar. Es zeigt sich ein zu den LNMRuTO -Spinellen vergleichbares Bild. Vor der Temperaturbehandlung sind die Primärpartikel unregelmäßig und weisen viele zusätzliche Kristallflächen auf. Nach der Temperaturbehandlung sind regelmäßige Oktaeder erkennbar, welche allerdings weiterhin $\{110\}$ -Flächen aufweisen. Wie bei den Ruthenium dotierten Spinellen beobachtet, kommt es auch bei einer Dotierung mit Eisen zu einer signifikanten Abnahme der spezifischen Oberfläche von $3,3$ auf $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Zunahme der Partikelgrößen von ca. $0,2$ auf $1,0 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ (s. Tab. C.9). Im Gegensatz zu den LNMRuTO -Materialien gibt es hier auch einen Einfluss des Temperaturprogramms auf die Größe der einzelnen Granulate.

In Abbildung 7.28 sind Diffraktogramme und FTIR-Spektren der vier Materialien dargestellt. Während sich die Diffraktogramme der jeweils gleich dotierten Materialien stark ähneln, sind zwischen den unterschiedlichen Dotierungen zwei Unterschiede erkennbar. Wie bereits bei der Fluorierungsreihe diskutiert (Abschnitt 7.1), weisen auch

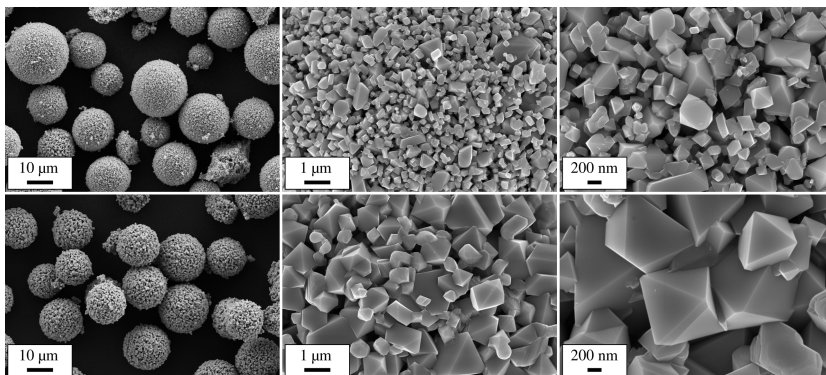


Abbildung 7.27: REM-Aufnahmen des $\text{LNMFeTO}_{\text{mod}}$ - (oben) und des $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ -Spinells (unten) in verschiedenen Vergrößerungen.

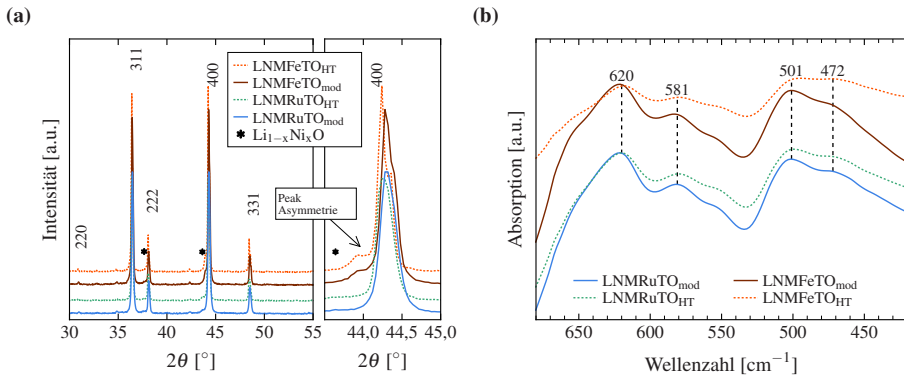


Abbildung 7.28: Vergleich der Strukturen der LNMFeTO- und LNM RuTO-Proben basierend auf XRD - Daten (a) und FTIR - Daten von 400 bis 700 cm^{-1} (b). (Verändert nach Höweling et al. [162].)

hier die Eisen dotierten Spinelle einen deutlichen 220 Reflex auf. Ebenso ist wie zuvor eine deutliche Asymmetrie der Spinellreflexe, besonders an dem 400 und dem 311 Reflex, erkennbar. Das FTIR-Spektrum des LNMFeTO_{mod}-Spinells ist vergleichbar mit seinem Ruthenium dotierten Äquivalent. Infolge der Temperaturbehandlung sind nur schwach ausgeprägte Banden erkennbar. Aufgrund dieser Beobachtung ist davon auszugehen, dass eine bezüglich der Übergangsmetalle Nickel und Mangan ungeordnete Struktur vorliegt. Durch die Temperaturbehandlung nimmt die Ordnung weiter ab. Der Spinell liegt wie zuvor in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ vor.

Die Rietveld-Analyse der Diffraktogramme bestätigt die Beobachtungen (s. Tab. 7.8). Im Vergleich mit den LNM RuTO-Spinellen ($M_{\text{tet}} \sim 0,030(4)$ mol) ist ein größerer Teil der 8a Tetraederplätze mit Übergangsmetallionen besetzt ($M_{\text{tet}} \sim 0,045(3)$ mol). Da Ni^{2+} -Ionen eine stärkere Tendenz zu der Besetzung der 16d Oktaederplätze aufweisen [115], handelt es sich im Fall von LNMFeTO mit hoher Wahrscheinlichkeit um Mn^{3+} oder Fe^{3+} . Bei der beobachteten Asymmetrie handelt es sich, wie zuvor bei der Fluorierungsreihe beobachtet, um eine Fremdphase, welche durch eine zusätzliche Spinellstruktur mit größerem Gitterparametern verfeinert werden kann. Aufgrund dieser zusätzlichen Phase sinkt der Anteil der primären Spinellphase auf ca. 80 %. Mit Gitterparametern von $8,1808(1)\text{ \AA}$ bei LNMFeTO_{mod} und $8,1879(1)\text{ \AA}$ bei LNMFeTO_{HT} werden im Vergleich mit einem reinen LNMO-Spinell ($8,177\text{ \AA}$, [145]) größere Gitterparameter beobachtet. Diese lassen sich über die Ionenradien von Eisen und Mangan erklären. Eisen liegt im Spinell in einer high spin Konfiguration mit einem Radius von 65 pm (Fe^{3+} , [97]) vor [149, 173]. Durch den im Vergleich größeren Radius

(Mn^{4+} : 53 pm, [97]) steigt der Gitterparameter. Dieses Verhalten wurde auch bei den Ruthenium dotierten Spinellen beobachtet. Obwohl Ruthenium verglichen mit Eisen den kleineren Radius (Ru^{4+} : 62 pm, [97]) aufweist, sind die Gitterparameter der LNMRuTO-Spinelle mit ca. 8,187 Å größer. Aufgrund dieser Beobachtung ist davon auszugehen, dass Eisen nicht homogen in dem Spinell eingebaut wird und sich in der zweiten Spinellphase anreichert. Dies erklärt den deutlich größeren Gitterparameter (8,223 Å) dieser Phase.

Die Messung der Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie ergibt ein ähnliches Bild wie bei den LNMRuTO-Proben. Für $\text{LNMFeTO}_{\text{mod}}$ werden zwei Halbkreise beobachtet, während für $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ nur ein Halbkreis erkennbar ist. Die ermittelten Werte sind in Abb. D.24 aufgetragen. Ein Auszug der Werte ist zudem in Tabelle 7.9 zusammen mit den Aktivierungsenergien angegeben. Mit Werten von $1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ liegen die Eisen-dotierten Proben jedoch circa eine Größenordnung unter den Ruthenium-dotierten Spinellen. Die ermittelten Werte sind vergleichbar mit Werten des reinen LNMO-Spinells [145]. Die elektronische Leitfähigkeit macht bei $\text{LNMFeTO}_{\text{mod}}$ ca. $99 \pm 1 \%$ und bei $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ $68 \pm 2 \%$ der Gesamtleitfähigkeit aus. Trägt man die Aktivierungsenergie ($E_{a,1}$) über den bestimmten Gitterparametern auf, so ergibt sich eine interessante Korrelation (s. Abb. 7.29). Mit Zunahme der Gitterparameter kommt es zu einem Abfall der Aktivierungsenergie. Dies wurde bereits in vorherigen Studien beobachtet [61, 145], allerdings nur an einem Material gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Temperaturbehandlung. Die Zunahme des Gitterparameters und Abnahme der Aktivierungsenergie kann demnach durch die Zunahme von Mn^{3+} im Spinell bei erhöhten Synthesetemperaturen erklärt werden. Die Leitfähigkeit des Materials nimmt zu, da das Electron-Hopping zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} vereinfacht wird [61, 145]. Dieser Prozess kann die abnehmende Aktivierungsenergie bei gleicher Zusammensetzung erklären. Der Mn^{3+} -Gehalt wurde anhand der ersten Entladekurve bestimmt und nimmt bei LNMFeTO von 7 auf 11 % und bei LNMRuTO von 7 auf 8 %

Tabelle 7.8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der LNMFeTO-Spinelle.

Material	LNMO₁	LNMO₂	LNO	a₁	a₂	M_{tet}
		[Gew. %]		[Å]		[mol]
$\text{LNMFeTO}_{\text{mod}}$	$84,7 \pm 0,3$	$12,8 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,4$	8,1808(1)	8,223(1)	0,040(2)
$\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$	$81,2 \pm 0,5$	$14,2 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,6$	8,1879(1)	8,227(2)	0,047(4)

Die Indizes 1 und 2 bezeichnen die zwei verschiedenen Spinellphasen

Tabelle 7.9: Leitfähigkeiten bei 20 °C und Aktivierungsenergien der LNMFeTO-Proben.

Material	$\sigma_{\text{EIS},1}^{\dagger}$	$\sigma_{\text{EIS,gb}}$ [S cm ⁻¹]	σ_{pol}^*	$E_{a,1}^{\dagger}$	$E_{a,gb}$
				[eV]	
LNMFeTO _{mod}	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(6,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-8}$	$(6,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-8}$	0,50(1)	0,38(1)
LNMFeTO _{HT}	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	-	$(8,7 \pm 2,7) \cdot 10^{-6}$	0,18(1)	-

[†] Bulk bei LNMFeTO_{mod} bzw. Gesamt bei LNMFeTO_{HT}

* Elektronische Leitfähigkeit, bestimmt über Polarisationsmessungen

der Kapazität zu. Es bleibt jedoch ungeklärt, warum alle Materialien auf der gleichen Geraden liegen. Es wird angenommen, dass es zu einem gekoppelten Effekt des Dotierungselements (Fe oder Ru) sowie der Mn³⁺-Gehalte kommt.

7.3.2 Elektrochemie

Der Vergleich der Zyklenstabilität wurde bei einer C-Rate von C/2 bezogen auf 1 Li Äq. durchgeführt. Im Speziellen wurde die Stabilität bei der Tiefentladung untersucht. Die Entladekapazität sowie die Lade- und Entladekurven des zweiten Zyklus sind in Abbildung 7.30 aufgetragen. Es wird deutlich, dass die LNMFeTO-Spinelle im Vergleich mit den LNM RuTO-Spinellen geringere Ausgangskapazitäten aufweisen (s. Abb. 7.30a). So werden bei LNMFeTO_{mod} mit einer Kapazität von 210 mAh g⁻¹ nur 80 % der Kapazität des analogen LNM RuTO_{mod} erreicht. Die erreichte Kapazität von LNMFeTO_{mod} ist mit der Kapazität des LNMFeTO-noF (Abb. 7.1) vergleichbar. Abgesehen von den

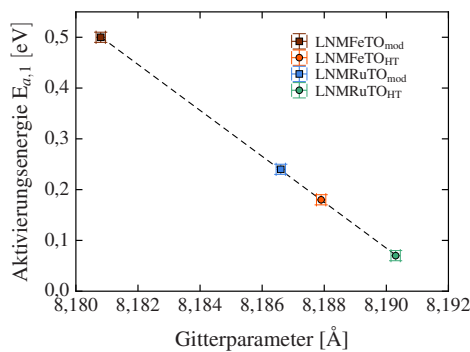


Abbildung 7.29: Änderung der Aktivierungsenergie ($E_{a,1}$) in Abhängigkeit des Gitterparameters der verschiedenen dotierten Proben. (Verändert nach Höweling et al. [162].)

absoluten Kapazitäten gibt es bezüglich der Stabilität nur geringe Unterschiede zwischen den Materialien. Der Kapazitätserhalt ($CR_{z=100}$) steigt bei beiden Dotierungen von 48 % (LNMRuTO_{mod}) und 68 % (LNMFeTO_{mod}) auf über 90 % nach der Temperaturbehandlung.

Anhand der Spannungskurven werden die Gründe für die geringeren Kapazitäten deutlich (s. Abb. 7.30b). Bereits im Bereich oberhalb von 3,5 V vs. Li/Li⁺ erreichen die Eisen-dotierten Spinelle nur eine geringere Kapazität. Dazu kommt, dass speziell im Bereich der Tiefentladung nur ein Bruchteil der theoretischen Kapazität erreicht wird (bei LNMFeTO_{HT} ca. 30 mAh g⁻¹). Hier tritt einerseits ein kinetischer Effekt auf, der dem bei LNMRuTO beobachteten Effekt vergleichbar ist. Andererseits werden bereits bei LNMFeTO_{mod} nur 80 mAh g⁻¹ der möglichen Kapazität in diesem Bereich genutzt. Betrachtet man die Ergebnisse der Rietveld-Analyse in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Elektrochemie, so lässt sich vermuten, dass die zweite Spinellphase nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Eine grobe Abschätzung anhand der Phasenanteile ergibt theoretische Kapazitäten im Bereich oberhalb von 3,5 V von 124 und 119 mAh g⁻¹ für LNMFeTO_{mod} und LNMFeTO_{HT}. Diese Werte liegen sehr nah an den experimentell ermittelten Werte von 127 und 121 mAh g⁻¹ und bestätigen somit die Annahme, dass die Fremdphase nicht elektrochemisch aktiv ist.

Basierend auf den beobachteten strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften ist eine Dotierung mit Ruthenium einer Dotierung des Spinells mit Eisen deutlich über-

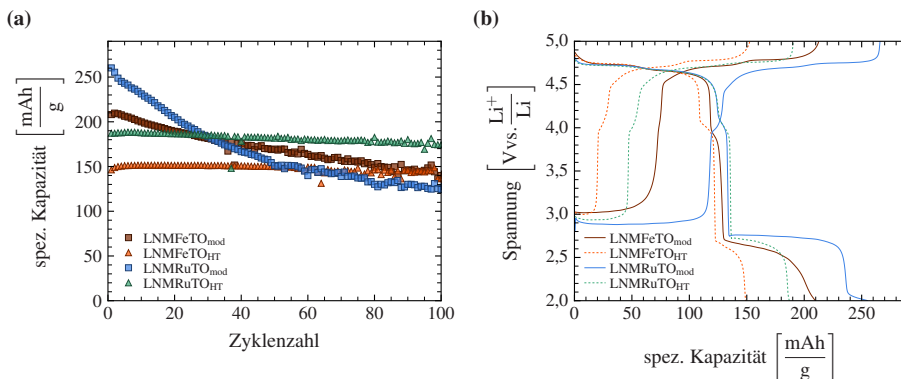


Abbildung 7.30: Zyklentest bei C/2 von den vier unterschiedlich dotierten bzw. behandelten Spinellen (LNMFeTO und LNMRuTO jeweils mod und HT). Die spezifische Entladekapazität ist in (a) und die Lade- und Entladekurve des jeweiligen zweiten Zyklus in (b) gegeben. Zyklisiert wurde in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li+/Li. (Verändert nach Höweling et al. [162].)

legen. So erreicht beispielsweise der $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ bei der Tiefentladung eine spezifische Energie von 629 Wh kg^{-1} , wogegen der sehr stabile $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ 759 Wh kg^{-1} erreicht. Bereits bei einer normalen Entladung bis 3,5 V kommen die Ruthenium-dotierten Spinelle auf eine Energie von 620 Wh kg^{-1} bei einer 96 % Effizienz, während die Effizienz des $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ bei 92 % liegt. Aufgrund der elektrochemischen Ergebnisse dieser Arbeit ist Ruthenium als Dotierungselement vorzuziehen.

8 Schlussbemerkung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der sogenannte Hochvoltspinell ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) ausführlich auf seine elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Der Spinell gilt trotz seiner im Vergleich mit kommerziellen Kathodenmaterialien eher niedrigen spezifischen Kapazität als aussichtsreiches Kathodenmaterial für zukünftige Lithiumionenbatterien. Grund hierfür ist die hohe Arbeitsspannung, welche trotz einer geringen spezifischen Kapazität eine hohe spezifische Energie ermöglichen. Die hohe Spannung führt jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt, und es kommt zu einem Kapazitätsabfall. Dieser Themenkomplex wurde im ersten Teil der Arbeit untersucht.

Neben der hohen Deinsertionsspannung kann die Struktur des Spinells zusätzliches Lithium einbauen. Hierdurch wird die theoretische Kapazität nahezu verdoppelt. Dies ist allerdings gekoppelt mit einer Phasenumwandlung, welche die strukturelle Stabilität des Materials senkt. Bei den niedrigen Insertionsspannungen während des Einbaus von zusätzlichem Lithium kann zudem die Lösung von Aktivmaterial zu einem signifikanten Verlust der Kapazität führen. Im zweiten Teil der Arbeit wurde dieser Aspekt des Materials genauer untersucht.

Es handelt sich somit bei dem Hochvoltspinell um ein Kathodenmaterial mit sehr positiven Eigenschaften, dessen Einsatz jedoch durch Nachteile in Form verschiedener Degradationsprozesse bisher verhindert wird. Ziel der Arbeit war es, diese Prozesse genauer zu beleuchten und mögliche Verbesserungen aufzuzeigen.

1. Teil

Untersuchungen haben gezeigt, dass der Verlust von aktivem Lithium die Hauptursache des Kapazitätsverlustes bei einer Zyklisierung des LNMO-Spinells mit einer Graphitanode ist. Das Aktivmaterial wird nicht bzw. nur geringfügig geschädigt. Anhand eines einfachen Modells können Reaktionsraten für den Verlust des Lithiums berechnet werden. So kann der Kapazitätsverlauf bereits nach relativ wenigen Zyklen genau vorhergesagt werden. Ein erweiterter Ansatz ermöglicht einen Vergleich der Zyklenstabilität verschiedener Materialien unter gleichen elektrochemischen Bedingungen. Hierfür wird eine Cluster-Analyse geeigneter Kennzahlen (CE und CR) durchgeführt. Diese

zeigt, dass die Reaktionsrate zeitlich nicht konstant ist. Die Berechnung ermöglicht es, eine Änderung des Degradationsmechanismus zu erkennen. Eine Berechnung der Aktivierungsenergie der Degradationsprozesse zeigt für die untersuchten Materialien jedoch keine signifikante Änderung. Ein Vergleich der berechneten Aktivierungsenergien der unbeschichteten Spinelle ($\text{LNMO-ZF}_{\text{Ref}}$, ca. $38 \pm 4 \text{ kJ Mol}^{-1}$) und der beschichteten Spinelle ($\text{LNMO-ZF}_{\text{Ref}}$, ca. $32 \pm 7 \text{ kJ Mol}^{-1}$) mit Literaturdaten deutet auf den Aufbau der SEI als vorherrschenden Degradationsmechanismus hin.

Um den Kapazitätsverlust bei der Verwendung von LNMO//Graphit-Zellen zu verringern, wurde eine Beschichtung des Aktivmaterials untersucht. Hierfür wurde beispielhaft eine Beschichtung des LNMO mit Zirkoniumfluorid durchgeführt. Die Zellen mit dem beschichteten LNMO weisen bei höheren Testtemperaturen einen geringeren Kapazitätsabfall als Zellen mit dem unbeschichteten LNMO auf. Allerdings ist der Kapazitätsverlust weiterhin signifikant. Es konnte somit im Rahmen der Arbeit keine stabile Zyklisierung von LNMO//Graphit-Zellen erreicht werden. Eine Literaturstudie zeigt, dass eine Beschichtung des Spinells, wie in dieser Arbeit durchgeführt, nur zu einer geringen Verbesserung der Stabilität führt. Anhand der Literaturstudie wurde die Anpassung der Partikelmorphologie im Hinblick auf beispielsweise eine Verringerung der spezifischen Oberfläche als vielversprechende Maßnahme für eine erhöhte Stabilität erkannt. Erste eigene Untersuchungen mit einem veränderten Elektrolytsystem zeigen ebenfalls aussichtsreiche Ergebnisse für den Betrieb einer LNMO//Graphit-Zelle.

2. Teil

Die Untersuchung der Zyklisierung von bis zu 2 Li pro Formeleinheit des Spinells war Gegenstand des zweiten Teils der Arbeit. Während diese Möglichkeit für die Erhöhung der spezifischen Energie bereits bekannt war, wurden bisher nur in geringem Umfang systematische Studien in Bezug auf die Degradation durchgeführt. In dieser Arbeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Dotierungen sowie der Testparameter bei elektrochemischen Untersuchungen auf die Stabilität untersucht. Hierfür wurden eine Fluorierungsreihe sowie unterschiedliche behandelte Ruthenium/Titan- bzw. Eisen/Titan-dotierte Spinelle untersucht.

Die theoretische Kapazität von ca. 290 mAh g^{-1} wird nur von den Ruthenium-dotierten Spinellen nahezu erreicht. Generell zeigt sich eine Korrelation von initialer Kapazität mit der Stärke des Kapazitätsverlustes. Sowohl durch eine Fluorierung als auch durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung wird die Stabilität auf Kosten der Kapazität erhöht. Eine weitere Möglichkeit für eine erhöhte Stabilität ist durch die Wahl geeigneter Parameter für den Zyklentest gegeben. Es konnten somit 190 mAh g^{-1} und ein

Kapazitätserhalt von 90 % nach 100 Zyklen bei einer Rate von $C/2$ erreicht werden. Als wahrscheinlichste Ursache für den Kapazitätsverlust wurde eine Lösung von Aktivmaterial identifiziert. Durch die Tiefentladung tritt vermehrt dreiwertiges Mangan auf, welches anfällig für eine Disproportionierung ist, gekoppelt mit der Lösung von zweiwertigem Mangan im Elektrolyt. Durch diesen Effekt wird die Kapazität des Spinells aufgrund der Ladungsneutralität verringert. Durch die ständige Neubildung von Mn^{3+} hat der Ladungsverlust zunächst nur einen geringen Einfluss auf die Kapazität des Nickelredoxpaares.

Neben den elektrochemischen Untersuchungen wurden speziell die strukturellen Änderungen während des Einbaus eines zusätzlichen Lithiums in die Spinellstruktur untersucht. In allen Fällen kann ein Core-Shell-Modell die elektrochemischen sowie strukturellen Änderungen erklären. Bei einer Zyklisierung im Bereich unterhalb von 3,5 V bildet sich die bekannte tetragonale Phase, welche bei 2,1 V als einzige Phase vorliegen sollte. Vor allem bei größeren Partikeln fällt die Spannung frühzeitig auf 2,1 V ab, obwohl *in situ* XRD-Messungen weiterhin auf eine kubische Phase hindeuten. Durch den Einbau des Lithiums im äußeren Bereich der Partikel wird die Lithiumdiffusion signifikant herabgesetzt. Es kommt zu einem Abfall der Spannung, da der Transport des Lithiums in das innere der Partikel zu langsam abläuft und eine Einphasenreaktion die Spannung bestimmt.

Die Eisen- und Titan-dotierten Spinelle weisen im Bereich der Tiefentladung eine vergleichsweise geringe Kapazität auf und zeigen einen deutlichen Kapazitätsverlust mit der Zyklenzahl. Die geringe Kapazität des Ausgangsmaterials lässt sich durch die auftretende zweite Spinellphase erklären. Im Gegensatz zu dem Kapazitätsverlust des LNMFeTO-noF können die fluorierten Spinelle über 100 Zyklen mit stabiler Kapazität in einem Spannungsbereich von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li^+ zyklisiert werden. Neben der höheren Zyklenstabilität führt die Fluorierung jedoch auch zu einer verringerten initialen Kapazität. Diese werden von ca. 190 mAh g^{-1} auf 160 mAh g^{-1} (LNMFeTO-F700) bzw. 100 mAh g^{-1} (LNMFeTO-F750) reduziert.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass sich eine Anpassung des verwendeten Elektrolytsystems vielversprechend in Bezug auf die Stabilität in einer LNMO//Graphit-Zelle auswirkt. Es ist daher von großem Interesse, die Untersuchungen mit verschiedenen Elektrolytsystemen fortzusetzen, um eine Anwendung des LNMO-Spinells mit Graphitanoden zu ermöglichen. Neben einer Änderung des Elektrolytsystems müssen weitere Degradationsmöglichkeiten, wie zum Beispiel zusätzliche Feuch-

tigkeit in der Zelle oder eine schlechte Haftung der Kompositschicht untersucht und ausgeschlossen werden. Erst dann kann eine genaue Beurteilung der Auswirkung von Beschichtungen oder Elektrolyt-Additiven auf die Zyklenstabilität durchgeführt werden. Durch eine Dotierung des LNMO-Spinells mit Ruthenium konnten aussichtsreiche Ergebnisse im Bereich der Tiefentladung erzielt werden. Es muss jedoch bedacht werden, dass der Rutheniumpräkursor circa das Fünzigfache des Eisenpräkursors kostet. Ein Einsatz von Ruthenium als Dotierung in kommerziellen Zellen ist nur in speziellen Fällen denkbar. Die Untersuchung anderer Dotierungssysteme ist daher ein wichtiges Thema für zukünftige Untersuchungen. Des Weiteren sollten genauere Untersuchungen der Degradationsprozesse im weiteren Verlauf eines Batterietests über *in situ* Methoden durchgeführt werden. Es ist weiterhin denkbar, die Tiefentladung als eine Art "Ersatz-Tank" zu nutzen. Dabei würde der LNMO-Spinell in einer Zelle mit Graphit- oder LTO-Anode in dem üblichen Spannungsfenster* betrieben werden. Die Tiefentladung würde nur in Fällen durchgeführt werden, in denen zusätzliche Kapazität benötigt wird. Hierfür müsste jedoch die Anode bzw. die Kathode vorlithiiert werden. Untersuchungen dieses Themas stellen einen interessanten Aspekt zukünftiger Forschungen dar.

* Für die Zyklierung von einem Lithium (3,5 - 4,9 V bei Graphit).

Literaturverzeichnis

- [1] R. Entner, “INTERNATIONAL COMPARISONS: THE HANDSET REPLACEMENT CYCLE,” 2011. [Online]. URL: <http://mobilefuture.org/wp-content/uploads/2013/02/mobile-future.publications.handset-replacement-cycle.pdf> (abgerufen am 2016-10-18).
- [2] Bundesregierung, “Mobilität der Zukunft – sauber und kostengünstig.” [Online]. URL: https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/mobilitaet_zukunft/_node.html (abgerufen am 2016-10-18).
- [3] J. Axsen, A. Burke, and K. Kurani, “Batteries for Plug-in Hybrid Electric Vehicles (PHEVs): Goals and the State of Technology circa 2008,” *Technology*, vol. 155, no. May, p. 26, 2008.
- [4] U.S. Advanced Battery Consortium, “EV Battery Goals,” 2014. [Online]. URL: http://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=85 (abgerufen am 2016-12-09).
- [5] BAFA, “Elektromobilität (Umweltbonus).” [Online]. URL: <http://www.bafa.de/bafa/de/wirtschaftsfoerderung/elektromobilitaet/> (abgerufen am 2016-11-18).
- [6] S. Voswinkel, “Kaufprämie für Elektroautos,” 2016. [Online]. URL: <http://www.autobild.de/artikel/kaufpraemie-fuer-elektroautos-update-8535657.html> (abgerufen am 2016-10-18).
- [7] A. Thielmann, A. Sauer, M. Schnell, R. Isenmann, and M. Wietschel, “Technologie-Roadmap Stationäre Energiespeicher 2030,” Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, Tech. Rep., 2015. [Online]. URL: http://www.isi.fraunhofer.de/isi-de/t/projekte/LIB_Broschueren/trm-sesroad.php
- [8] AEEnergy, “Northern Chile – AES Gener Angamos Power Plant.” [Online]. URL: <http://aesenergystorage.com/deployments/> (abgerufen am 2016-11-18).

- [9] M. M. Doeff, "Battery Cathodes," in *Encycl. Sustain. Sci. Technol.*, R. A. Meyers, Ed. New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 708–739.
- [10] M. Bettge, Y. Li, B. Sankaran, N. D. Rago, T. Spila, R. T. Haasch, I. Petrov, and D. P. Abraham, "Improving high-capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -based lithium-ion cells by modifying the positive electrode with alumina," *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 346–357, jul 2013.
- [11] D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood, and C. Daniel, "Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction," *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 239–248, 2013.
- [12] Y. Li, M. Bettge, B. Polzin, Y. Zhu, M. Balasubramanian, and D. P. Abraham, "Understanding Long-Term Cycling Performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -Graphite Lithium-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 5, pp. A3006–A3019, feb 2013.
- [13] D. W. Shin, C. A. Bridges, A. Huq, M. P. Paranthaman, and A. Manthiram, "Role of Cation Ordering and Surface Segregation in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Cr, Fe, and Ga) Cathodes for Lithium-Ion Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 19, pp. 3720–3731, 2012.
- [14] G. T. Fey, C.-Z. Lu, and T. P. Kumar, "Preparation and electrochemical properties of high-voltage cathode materials, $\text{LiM}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M=Fe, Cu, Al, Mg; $y=0.0-0.4$)," *J. Power Sources*, vol. 115, no. 2, pp. 332–345, apr 2003.
- [15] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, I.-H. Oh, and Y.-K. Sun, "Effect of Ti Substitution for Mn on the Structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and Their Electrochemical Properties as Lithium Insertion Material," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 11, pp. A1911–A1918, 2004.
- [16] J. Binder, S. Glatthaar, and M. Schroeder, "Dotierter Spinell, Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung und Lithium-Ionen Batterie," 2013. [Online]. URL: <http://www.google.com/patents/DE102012102831A1?cl=de>
- [17] J. Maier, "Fundamentals, Applications, and Perspectives of Solid-State Electrochemistry: A Synopsis," in *Solid State Electrochem. I*, V. V. Kharton, Ed. 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, pp. 1–12.

- [18] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, "Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 73, no. 5-6, pp. 51–65, may 2012.
- [19] J. Heinze, "Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers," *Angew. Chemie*, vol. 96, no. 11, pp. 823–840, nov 1984.
- [20] X. Lin, J. Park, L. Liu, Y. Lee, a. M. Sastry, and W. Lu, "A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. A1701–A1710, aug 2013.
- [21] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1-2, pp. 269–281, sep 2005.
- [22] R. Gummow, a. Dekock, and M. Thackeray, "Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells," *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 1, pp. 59–67, 1994.
- [23] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for Rechargeable Li Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 587–603, feb 2010.
- [24] X. Zhang, R. Kostecki, T. J. Richardson, J. K. Pugh, and P. N. Ross, "Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 12, p. A1341, 2001.
- [25] K. Hayashi, Y. Nemoto, S.-i. Tobishima, and J.-i. Yamaki, "Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells," *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 2337–2344, 1999.
- [26] N. MahootcheianAsl, J.-H. Kim, N. P. Pieczonka, Z. Liu, and Y. Kim, "Multilayer electrolyte cell: A new tool for identifying electrochemical performances of high voltage cathode materials," *Electrochem. commun.*, vol. 32, pp. 1–4, jul 2013.
- [27] H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, and P. Novák, "High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 2, p. A474, 2005.

- [28] S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, and T. R. Jow, "Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 12, p. A206, 2001.
- [29] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y.-T. Cheng, J. Wang, and P. Liu, "Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 10, pp. A1730–A1738, 2012.
- [30] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák, "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 725–763, jul 1998.
- [31] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghbi, and H. Groult, "Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries," *inorganics*, pp. 132–154, 2014.
- [32] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [33] A123, "Nanophosphate® Lithium Iron Phosphate Battery Technology." [Online]. URL: <http://www.a123systems.com/lithium-iron-phosphate-battery.htm> (abgerufen am 2016-05-30).
- [34] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, may 2010.
- [35] J. Yan, X. Liu, and B. Li, "Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 108, pp. 63 268–63 284, 2014.
- [36] K. R. Chemelewski, D. W. Shin, W. Li, and A. Manthiram, "Octahedral and truncated high-voltage spinel cathodes: the role of morphology and surface planes in electrochemical properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 10, pp. 3347–3354, 2013.
- [37] J. O. Besenhard and M. Winter, "Advances in battery technology: rechargeable magnesium batteries and novel negative-electrode materials for lithium ion batteries." *Chemphyschem*, vol. 3, no. 2, pp. 155–159, feb 2002.
- [38] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang, "Lithium metal anodes for rechargeable batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 513–537, 2014.

- [39] M. S. Whittingham, "History, Evolution, and Future Status of Energy Storage," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. Special Centennial Issue, pp. 1518–1534, may 2012.
- [40] D. Peramunage, "Preparation and Electrochemical Characterization of Overlithiated Spinel LiMn_2O_4 ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 4, p. 1131, 1998.
- [41] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [42] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, "Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 5, p. 1431, 1995.
- [43] W. Borchardt-Ott and H. Sowa, *Kristallographie*, ser. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [44] A. Manthiram, K. R. Chemelewski, and E.-S. Lee, "A perspective on the high-voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode for lithium-ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1339–1350, 2014.
- [45] J.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. Myung, J. Prakash, and Y.-K. Sun, "Phase Transitions in $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ during Cycling at 5 V," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, pp. A216–A220, 2004.
- [46] G. G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alfonse, and J.-M. Tarascon, "Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance," *Solid State Ionics*, vol. 104, no. 1-2, pp. 13–25, dec 1997.
- [47] G. Q. Liu, L. Wen, and Y. M. Liu, "Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, no. 12, pp. 2191–2202, apr 2010.
- [48] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. Cohen, H.-J. Kim, and M. Schmidt, "On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes:," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 27, pp. 4291–4306, oct 2002.
- [49] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, "Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 922–939, aug 2012.

- [50] C. M. Julien and A. Mauger, "Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends," *Ionics (Kiel)*, vol. 19, no. 7, pp. 951–988, may 2013.
- [51] D. Aurbach, B. Markovsky, Y. Talyossef, G. Salitra, H.-J. Kim, and S. Choi, "Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and carbon electrodes for lithium-ion 5-V cells," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 780–789, nov 2006.
- [52] A. Höweling, S. Glatthaar, D. Nötzel, and J. R. Binder, "Evidence of loss of active lithium in titanium-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /Graphite cells," *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 1267–1275, nov 2015.
- [53] E.-S. Lee, K.-W. Nam, E. Hu, and A. Manthiram, "Influence of Cation Ordering and Lattice Distortion on the Charge–Discharge Behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel between 5.0 and 2.0 V," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 18, pp. 3610–3620, sep 2012.
- [54] S. Park, S.-W. Oh, S. Kang, I. Belharouak, K. Amine, and Y.-K. Sun, "Comparative study of different crystallographic structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ cathodes with wide operation voltage (2.0–5.0V)," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 25, pp. 7226–7230, sep 2007.
- [55] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku, "Topotactic Two-Phase Reactions of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (P4₃32) in Nonaqueous Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, pp. A296–A303, feb 2004.
- [56] K. Amine, "A New Three-Volt Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 5, p. 1607, may 1996.
- [57] E.-S. Lee and A. Manthiram, "Influence of doping on the cation ordering and charge–discharge behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Cr, Fe, Co, and Ga) spinels between 5.0 and 2.0 V," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 9, p. 3118, feb 2013.
- [58] K. R. Chemelewski, E. S. Lee, W. Li, and A. Manthiram, "Factors influencing the electrochemical properties of high-voltage spinel cathodes: Relative impact of morphology and cation ordering," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2890–2897, 2013.

- [59] M. Wagemaker, F. G. B. Ooms, E. M. Kelder, J. Schoonman, and F. M. Mulder, "Extensive Migration of Ni and Mn by Lithiation of Ordered $\text{LiMg}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 41, pp. 13 526–13 533, oct 2004.
- [60] C. Daniel and J. O. Besenhard, Eds., *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, aug 2011.
- [61] H. Liu, J. Wang, X. Zhang, D. Zhou, X. Qi, B. Qiu, J. Fang, R. Kloepsch, G. Schumacher, Z. Liu, and J. Li, "Morphological Evolution of High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Critical Effects of Surface Orientations and Particle Size," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 7, pp. 4661–4675, feb 2016.
- [62] J. Cabana, H. Zheng, A. K. Shukla, C. Kim, V. S. Battaglia, and M. Kunduraci, "Comparison of the Performance of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ with Different Microstructures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 9, p. A997, 2011.
- [63] H. B. Lin, Y. M. Zhang, H. B. Rong, S. W. Mai, J. N. Hu, Y. H. Liao, L. D. Xing, M. Q. Xu, X. P. Li, and W. S. Li, "Crystallographic facet- and size-controllable synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent cyclic stability as cathode of high voltage lithium ion battery," *J. Mater. Chem. A*, no. 111, pp. 11 987–11 995, 2014.
- [64] M.-R. Huang, C.-W. Lin, and H.-Y. Lu, "Crystallographic faceting in solid-state reacted LiMn_2O_4 spinel powder," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 177, no. 1-2, pp. 103–113, jun 2001.
- [65] M. Hirayama, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, "Characterization of Electrode/Electrolyte Interface with X-Ray Reflectometry and Epitaxial-Film LiMn_2O_4 Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 11, p. A1065, 2007.
- [66] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, "Dynamic structural changes at LiMn_2O_4 /electrolyte interface during lithium battery reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 43, pp. 15 268–15 276, 2010.
- [67] Z. Wang, "Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 6, pp. 1153–1175, 2000.

- [68] J.-S. Kim, K. Kim, W. Cho, W. H. Shin, R. Kanno, and J. W. Choi, "A Truncated Manganese Spinel Cathode for Excellent Power and Lifetime in Lithium-Ion Batteries," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6358–6365, dec 2012.
- [69] W. Beckmann, "Mechanisms of Crystallization," *Cryst. Basic Concepts Ind. Appl.*, pp. 7–33, 2013.
- [70] K. R. Chemelewski, W. Li, A. Gutierrez, and A. Manthiram, "High-voltage spinel cathodes for lithium-ion batteries: controlling the growth of preferred crystallographic planes through cation doping," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 48, p. 15334, 2013.
- [71] K. M. Shaju and P. G. Bruce, "Nano-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel: a high power electrode for Li-ion batteries." *Dalton Trans.*, no. 40, pp. 5471–5, oct 2008.
- [72] Y.-K. Sun, Y.-S. Lee, M. Yoshio, and K. Amine, "Synthesis and Electrochemical Properties of ZnO-Coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel as 5 V Cathode Material for Lithium Secondary Batteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. A99–A102, may 2002.
- [73] J. Liu and A. Manthiram, "Understanding the Improvement in the Electrochemical Properties of Surface Modified 5 V LiMn_{1.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O₄ Spinel Cathodes in Lithium-ion Cells," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1695–1707, apr 2009.
- [74] X. Xiao, D. Ahn, Z. Liu, J.-H. Kim, and P. Lu, "Atomic layer coating to mitigate capacity fading associated with manganese dissolution in lithium ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 32, pp. 31–34, jul 2013.
- [75] Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, and Y.-K. Sun, "Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 36, pp. 7606–7612, aug 2010.
- [76] J. Gnanaraj, V. Pol, A. Gedanken, and D. Aurbach, "Improving the high-temperature performance of LiMn₂O₄ spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method," *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 11, pp. 940–945, 2003.
- [77] J. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, E. Rodríguez Castellón, and J. R. Ramos Barrado, "Effects of Coating with Gold on the Performance of Nanosized LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 3, p. A178, 2007.

- [78] Y. Bai, C. Wu, and F. Wu, "Microstructure and electrochemical performances of LiF-coated spinel LiMn_2O_4 ," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, pp. s892–s896, 2007.
- [79] D. Liu, Y. Bai, S. Zhao, and W. Zhang, "Improved cycling performance of 5 V spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ by amorphous FePO_4 coating," *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 333–338, dec 2012.
- [80] H.-B. Kang, S.-T. Myung, K. Amine, S.-M. Lee, and Y.-K. Sun, "Improved electrochemical properties of BiOF-coated 5V spinel $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 7, pp. 2023–2028, apr 2010.
- [81] J.-g. LI, X.-m. HE, and R.-s. ZHAO, "Electrochemical performance of SrF_2 -coated LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, no. 6, pp. 1324–1327, dec 2007.
- [82] Y. Kim, N. J. Dudney, M. Chi, S. K. Martha, J. Nanda, G. M. Veith, and C. Liang, "A Perspective on Coatings to Stabilize High-Voltage Cathodes: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ with Sub-Nanometer Lipon Cycled with LiPF_6 Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 5, pp. A3113–A3125, mar 2013.
- [83] W. Liu, M. Wang, X. long Gao, W. Zhang, J. Chen, H. Zhou, and X. Zhang, "Improvement of the high-temperature, high-voltage cycling performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode with TiO_2 coating," *J. Alloys Compd.*, vol. 543, pp. 181–188, dec 2012.
- [84] Q. Wu, Y. Yin, S. Sun, X. Zhang, N. Wan, and Y. Bai, "Novel AlF_3 surface modified spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries: performance characterization and mechanism exploration," *Electrochim. Acta*, vol. 158, pp. 73–80, mar 2015.
- [85] H. Wu, I. Belharouak, a. Abouimrane, Y.-K. Sun, and K. Amine, "Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2909–2913, may 2010.
- [86] H. Li and H. Zhou, "Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future." *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 48, no. 9, pp. 1201–17, jan 2012.

- [87] Q. Chen, Y. Wang, T. Zhang, W. Yin, J. Yang, and X. Wang, "Electrochemical performance of LaF_3 -coated LiMn_2O_4 cathode materials for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 83, pp. 65–72, nov 2012.
- [88] J. Zhang, Y. Xiang, Y. Yu, S. Xie, G. Jiang, and C. Chen, "Electrochemical evaluation and modification of commercial lithium cobalt oxide powders," *J. Power Sources*, vol. 132, no. 1-2, pp. 187–194, may 2004.
- [89] Y. Lee, T. Y. Kim, D.-W. Kim, J. K. Lee, and W. Choi, "Coating of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes with SnO_2 by an electron cyclotron resonance metal–organic chemical vapor deposition method for high-voltage applications in lithium ion batteries," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 736, pp. 16–21, jan 2015.
- [90] S. Zhao, Y. Bai, Q. Chang, Y. Yang, and W. Zhang, "Surface modification of spinel LiMn_2O_4 with FeF_3 for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 727–735, 2013.
- [91] J. Ying, C. Wan, and C. Jiang, "Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1-2, pp. 162–166, dec 2001.
- [92] J. S. Park, X. Meng, J. W. Elam, S. Hao, C. Wolverton, C. Kim, and J. Cabana, "Ultrathin lithium-ion conducting coatings for increased interfacial stability in high voltage lithium-ion batteries," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 3128–3134, 2014.
- [93] S.-H. Yun and Y.-J. Park, "Enhanced Electrochemical Property of Surface Modified $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ by ZrF_x Coating," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 31, no. 2, pp. 355–359, 2010.
- [94] W. Choi, A. Benayard, J.-H. Park, J. Park, S.-G. Doo, and J. Mun, "Versatile Coating of Lithium Conductive Li_2TiF_6 on Over-lithiated Layered Oxide in Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 117, pp. 492–497, 2014.
- [95] C. Li, H. Zhang, L. Fu, H. Liu, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Wu, "Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 19, pp. 3872–3883, may 2006.
- [96] G. Lieser, C. Dräger, M. Schroeder, S. Indris, L. de Biasi, H. Geßwein, S. Glatthaar, H. Ehrenberg, and J. R. Binder, "Sol-Gel Based Synthesis of

- LiNiFeF₆ and Its Electrochemical Characterization,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 6, pp. A1071–A1077, may 2014.
- [97] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr.*, vol. A32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [98] M.-L.-P. Le, P. Strobel, F. Alloin, and T. Pagnier, “Influence of the tetravalent cation on the high-voltage electrochemical activity of LiNi_{0.5}M_{1.5}O₄ spinel cathode materials,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 592–599, dec 2010.
- [99] R. Santhanam and B. Rambabu, “Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5442–5451, sep 2010.
- [100] S. H. Oh, K. Y. Chung, S. H. Jeon, C. S. Kim, W. I. Cho, and B. W. Cho, “Structural and electrochemical investigations on the LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5-y}M_{x+y}O₄ (M = Cr, Al, Zr) compound for 5 V cathode material,” *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1-2, pp. 244–250, 2009.
- [101] J. W. Fergus, “Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 939–954, feb 2010.
- [102] H. Wang, T. A. Tan, P. Yang, M. O. Lai, and L. Lu, “High-Rate Performances of the Ru-Doped Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄: Effects of Doping and Particle Size,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 6102–6110, 2011.
- [103] G.-H. Kim, J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, “Improvement of High-Voltage Cycling Behavior of Surface-Modified Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ Cathodes by Fluorine Substitution for Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 9, pp. A1707–A1713, 2005.
- [104] A. Höweling, D. Stenzel, H. Gesswein, M. Kaus, S. Indris, T. Bergfeldt, and J. R. Binder, “Variations in structure and electrochemistry of iron- and titanium-doped lithium nickel manganese oxyfluoride spinels,” *J. Power Sources*, vol. 315, pp. 269–276, 2016.
- [105] M. Schroeder, S. Glatthaar, H. Geßwein, V. Winkler, M. Bruns, T. Scherer, V. S. K. Chakravadhanula, and J. R. Binder, “Post-doping via spray-drying: a novel sol–gel process for the batch synthesis of doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel material,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 3404–3414, jan 2013.

- [106] D. Stenzel, "Auswirkungen des Fluorgehalts auf die elektrochemischen Eigenschaften titan- und eisendotierter Oxifluorid-Spinelle," Masterthesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [107] J. V. Rau, N. S. Chilingarov, M. S. Leskiv, V. F. Sukhoverkhov, V. Rossi Albertini, and L. N. Sidorov, "Transition and rare earth metal fluorides as thermal sources of atomic and molecular fluorine," *Le J. Phys. IV*, vol. 11, no. PR3, pp. 109–113, aug 2001.
- [108] N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, D. Dixon, M. Yavuz, K. Nikolowski, L. Lu, R.-A. Eichel, and H. Ehrenberg, "Improving the rate capability of high voltage lithium-ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ruthenium doping," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 533–541, dec 2014.
- [109] Arbin Instruments, "Arbin-010 MITS Pro 4.0 BT 2000 User Manual," pp. 4–40, 2010.
- [110] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, feb 1938.
- [111] A. J. Smith, J. C. Burns, D. Xiong, and J. R. Dahn, "Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 10, p. A1136, 2011.
- [112] J. W. Kim, D. H. Kim, D. Y. Oh, H. Lee, J. H. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Jung, "Surface chemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles coated by Al_2O_3 using atomic layer deposition for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 1254–1262, jan 2015.
- [113] A. J. Smith, J. C. Burns, and J. R. Dahn, "A High Precision Study of the Coulombic Efficiency of Li-Ion Batteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 13, no. 12, pp. A177–A179, 2010.
- [114] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, and J. R. Dahn, "Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 2, pp. A196–A202, 2010.

- [115] J. C. Arrebola, A. Caballero, M. Cruz, L. Hernán, J. Morales, and E. R. Castellón, “Crystallinity control of a nanostructured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel via polymer-assisted synthesis: A method for improving its rate capability and performance in 5 V lithium batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 1904–1912, 2006.
- [116] X. Zhang, F. Cheng, J. Yang, and J. Chen, “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Porous Nanorods as High-Rate and Long-Life Cathodes for Li-Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2822–2825, jun 2013.
- [117] Y. Qian, Y. Deng, Z. Shi, Y. Zhou, Q. Zhuang, and G. Chen, “Sub-micrometer-sized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spheres as high rate cathode materials for long-life lithium ion batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 27, no. 3, pp. 92–95, feb 2013.
- [118] J.-H. Kim, N. P. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris, and B. R. Powell, “Understanding the capacity fading mechanism in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 90, pp. 556–562, feb 2013.
- [119] K. Schwister and V. Leven, “Kinetik chemischer Reaktionen,” in *Verfahrenstechnik für Ingenieure*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, jan 2013, pp. 102–121.
- [120] S. K. Upadhyay, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.
- [121] A. J. Smith, J. C. Burns, X. Zhao, D. Xiong, and J. R. Dahn, “A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, p. A447, may 2011.
- [122] H. Duncan, D. Duguay, Y. Abu-Lebdeh, and I. J. Davidson, “Study of the $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ /Electrolyte Interface at Room Temperature and 60°C ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, pp. A537–A545, 2011.
- [123] T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, and M. Ue, *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, 2014, vol. 58, no. 5.
- [124] S. P. Lloyd, “Least Squares Quantization in PCM,” *IEEE Trans. Inf. Theory*, vol. 28, no. 2, pp. 129–137, 1982.
- [125] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and J. Garche, “Aging mechanisms of lithium cathode materials,” *J. Power Sources*, vol. 127, no. 1-2, pp. 58–64, mar 2004.

- [126] Y. Gao and J. R. Dahn, "Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials," *Solid State Ionics*, vol. 84, no. 1-2, pp. 33–40, mar 1996.
- [127] J. Demeaux, D. Lemordant, M. Caillon-Caravanier, H. Galiano, and B. Claude-Montigny, "New insights into a high potential spinel and alkylcarbonate-based electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 163–172, feb 2013.
- [128] Q. Zhang and R. E. White, "Capacity fade analysis of a lithium ion cell," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 793–798, may 2008.
- [129] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.-C. Panitz, D. Alliata, R. Kötz, and O. Haas, "The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 97-98, pp. 39–46, jul 2001.
- [130] R. M. Spotnitz, "Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 72–80, 2003.
- [131] C.-H. Lu and S.-W. Lin, "Dissolution Kinetics of Spinel Lithium Manganate and its Relation to Capacity Fading in Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 06, pp. 1476–1481, 2002.
- [132] S. H. Yun, K.-S. Park, and Y. J. Park, "The electrochemical property of ZrFx-coated $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 6108–6115, sep 2010.
- [133] S. M. George, "Atomic layer deposition: an overview," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–31, jan 2010.
- [134] J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, and L. Yang, "Challenges and approaches for high-voltage spinel lithium-ion batteries," *Chemphyschem*, vol. 15, no. 10, pp. 1940–1954, jul 2014.
- [135] J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, Y.-K. Sun, and B. R. Powell, "Improved lithium-ion battery performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ high voltage spinel in full-cells paired with graphite and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative electrodes," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 62–71, sep 2014.
- [136] J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, P. Lu, Z. Liu, R. Qiao, W. Yang, M. M. Tessema, Y.-K. Sun, and B. R. Powell, "In Situ Formation of a Cathode-Electrolyte

- Interface with Enhanced Stability by Titanium Substitution for High Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Mater. Interfaces*, pp. n/a–n/a, 2015.
- [137] J. C. Fang, Y. F. Xu, G. L. Xu, S. Y. Shen, J. T. Li, L. Huang, and S. G. Sun, “Fabrication of densely packed $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material with excellent long-term cycleability for high-voltage lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 304, pp. 15–23, 2016.
- [138] G. Gabrielli, P. Axmann, T. Diemant, R. J. Behm, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Combining Optimized Particle Morphology with a Niobium-Based Coating for Long Cycling-Life, High-Voltage Lithium-Ion Batteries,” *ChemSusChem*, pp. 1670–1679, 2016.
- [139] D. Guyomard and J. M. Tarascon, “The carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system,” *Solid State Ionics*, vol. 69, pp. 222–237, 1994.
- [140] A. Hofmann, F. Werth, A. Ho weling, and T. Hanemann, “Investigation of the Oxidative Stability of Li-Ion Battery Electrolytes Using Cathode Materials,” *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. A141–A144, oct 2015.
- [141] J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C. H. Chiang, Y. Tateyama, and A. Yamada, “Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, p. 12032, 2016.
- [142] J. Liu and A. Manthiram, “Understanding the Improved Electrochemical Performances of Fe-Substituted 5 V Spinel Cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 33, pp. 15 073–15 079, aug 2009.
- [143] N. M. Hagh and G. G. Amatucci, “Effect of cation and anion doping on microstructure and electrochemical properties of the $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ spinel,” *J. Power Sources*, vol. 256, pp. 457–469, 2014.
- [144] Q. Zhong, “Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,” pp. 205–213, jan 1997. [Online]. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/144/1/205.abstract><http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837386>
- [145] M. Kunduraci and G. G. Amatucci, “Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinels for High-Power Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 7, pp. A1345–A1352, 2006.

- [146] M. Kunduraci, J. Al-Sharab, and G. Amatucci, "High-Power Nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials;," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 3585–3592, 2006.
- [147] Y.-C. Jin, C.-Y. Lin, and J.-G. Duh, "Improving rate capability of high potential $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$ cathode materials via increasing oxygen non-stoichiometries," *Electrochim. Acta*, vol. 69, pp. 45–50, may 2012.
- [148] F. M. Vitucci, A. Paolone, O. Palumbo, G. Greco, L. Lombardo, M. Köntje, A. Latini, S. Panero, and S. Brutti, "High-Temperature Structural Evolution of the Disordered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 5, pp. 1815–1822, 2016.
- [149] T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Takeda, and Y. Sakai, "Synthesis and characterization of 5 V insertion material of $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 15, pp. 2327–2336, apr 2001.
- [150] G. Du, Y. NuLi, J. Yang, and J. Wang, "Fluorine-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for 5V cathode materials of lithium-ion battery," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 12, pp. 3607–3613, dec 2008.
- [151] H. Li, Y. Luo, J. Xie, Q. Zhang, and L. Yan, "Effect of lithium and fluorine doping on the electrochemical and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material," *J. Alloys Compd.*, vol. 639, pp. 346–351, aug 2015.
- [152] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. Bowmer, G. G. Amatucci, and D. Guyomard, "Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 6, p. 1421, jun 1994.
- [153] M. J. Armstrong, A. Panneerselvam, C. O'Regan, M. A. Morris, and J. D. Holmes, "Supercritical-fluid synthesis of FeF_2 and CoF_2 Li-ion conversion materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 36, pp. 10667–10676, 2013.
- [154] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York: Wiley, 1972.
- [155] R. Jones, "Kaye and Laby Tables of Physical and Chemical Constants Title." [Online]. URL: http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_1.html (abgerufen am 2017-02-09).

- [156] M. V. Reddy, S. S. Manoharan, J. John, B. Singh, G. V. S. Rao, and B. V. R. Chowdari, "Synthesis, Characterization, and Electrochemical Cycling Behavior of the Ru-Doped Spinel, $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x]\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, \text{ and } 0.25$)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 8, p. A652, 2009.
- [157] B. Krutzsch, B. Mössner, and S. Kemmler-Sack, "Spinellphasen in den systemen $\text{Li}_{1-x}\text{MnRuO}_4$ und $\text{Li}_{1-x}\text{FeRuO}_4$," *J. Less Common Met.*, vol. 118, no. 1, pp. 123–134, apr 1986.
- [158] J. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method," *Solid State Commun.*, vol. 7, no. 15, p. ii, 1969.
- [159] T. Li, W. Ju, and J. Zhang, "FREQUENCY DEPENDENCE OF THE GRAIN-BOUNDARY CONDUCTIVITY IN (Y_2O_3 , CaO)-STABILIZED ZrO_2 ," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 25, no. 01, pp. 131–142, jan 2011.
- [160] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, dec 2010.
- [161] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, and a. K. Shukla, "AC impedance and state-of-charge analysis of a sealed lithium-ion rechargeable battery," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 3, no. 7-8, pp. 397–405, 1999.
- [162] A. Höweling, A. Stoll, D. O. Schmidt, H. Geßwein, U. Simon, and J. R. Binder, "Influence of Synthesis, Dopants and Cycling Conditions on the Cycling Stability of Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinels," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6349–A6358, jan 2017.
- [163] L. Wang, H. Li, X. Huang, and E. Baudrin, "A comparative study of Fd-3m and P4332 " $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ " ," *Solid State Ionics*, vol. 193, no. 1, pp. 32–38, jun 2011.
- [164] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, and J. L. Tirado, "Optimizing preparation conditions for 5 V electrode performance, and structural changes in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 11, pp. 1829–1835, 2002.
- [165] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, and Y.-K. Sun, "Comparative Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes Having

- Two Crystallographic Structures: Fd-3m and P4₃32,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 906–914, 2004.
- [166] A. Singer, A. Ulvestad, H.-m. Cho, J. W. Kim, J. Maser, R. Harder, Y. S. Meng, and O. G. Shpyrko, “Nonequilibrium Structural Dynamics of Nanoparticles in LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ Cathode under Operando Conditions,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 5295–5300, 2014.
- [167] J. Xiao, X. Yu, J. Zheng, Y. Zhou, F. Gao, X. Chen, J. Bai, X.-Q. Yang, and J.-G. Zhang, “Interplay between two-phase and solid solution reactions in high voltage spinel cathode material for lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 242, pp. 736–741, nov 2013.
- [168] R. A. Huggins, *Advanced Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [169] B. E. Liebert, W. Weppner, and R. A. Huggins, “No Title,” in *Proceeding Symp. Electrode Mater. Process. Energy Convers. Storage*, J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan, and F. G. Will, Eds. Princeton, NJ: Electrochemical Society, 1977, p. 821.
- [170] K. Shimoda, M. Murakami, H. Komatsu, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, “Delithiation/Lithiation Behavior of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Studied by In Situ and Ex Situ ^{6,7}Li NMR Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 24, pp. 13 472–13 480, 2015.
- [171] H. Xia, Y. S. Meng, L. Lu, and G. Ceder, “Electrochemical Properties of Nonstoichiometric LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, p. A737, 2007.
- [172] W. H. Woodford, Y.-M. Chiang, and W. C. Carter, “Electrochemical Shock in Ion-Intercalation Materials with Limited Solid-Solubility,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. A1286–A1292, 2013.
- [173] M. Yavuz, N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, M. Scheuermann, S. Indris, F. Fauth, M. Knapp, and H. Ehrenberg, “Influence of Iron on the Structural Evolution of LiNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{1.4}O₄ during Electrochemical Cycling Investigated by in situ Powder Diffraction and Spectroscopic Methods,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 640, no. 15, pp. 3118–3126, dec 2014.

- [174] C. Bühler, "Entwicklung von ZrF₄- und Li₂ZrF₆-beschichteter LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Hochvoltspinelle für Lithium-Ionen Batterien," Bachelor Thesis, Karlsruhe Institute of Technology, 2014.
- [175] E. Wiberg, *Die chemische Affinität*, 2nd ed. Berlin [u.a.] : De Gruyter, 1972.
- [176] J. F. Rohan, M. Hasan, S. Patil, D. P. Casey, and T. Clancy, "Energy Storage : Battery Materials and Architectures at the Nanoscale," *ICT - Energy - Concepts Towar. Zero - Power Inf. Commun. Technol.*, pp. 107–138, 2014.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich verschiedener Energiespeichersysteme in einem Ragone-Diagramm	2
1.2	Typische Entladekurve des LNMO-Spinells bei einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs Li/Li ⁺ mit eingezeichneten Vorteilen (Hochvoltplateau und Tiefentladung).	3
2.1	Grundlegender Aufbau einer elektrochemischen Zelle	6
3.1	Mögliche Degradationsmechanismen bei Lithiumionenbatterien modifiziert nach Lin et al. [20].	12
3.2	Schematische Darstellung des Elektrolytfensters (E_g) modifiziert nach Goodenough et al. [23]. Φ_A und Φ_K stellen die Austrittsarbeit der Anode und der Kathode dar.	14
3.3	Struktur einer Graphitanode	17
4.1	Spinellstruktur in der Raumgruppe $P4_332$ und in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$.	19
4.2	Typische Röntgendiffraktogramme und Lade- und Entladekurve von LNMO in der Raumgruppe $P4_332$ und der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$	20
4.3	Spezifische Energie unterschiedlicher Kathodenmaterialien	22
4.4	Anodenaustausch einer LNMO//Graphit-Zelle nach 200 Zyklen	23
4.5	Tetragonale Kristallstruktur des LNMO, die bei der Tiefentladung entsteht	25
4.6	Spannungslage bei der Tiefentladung	26
4.7	Einige mögliche Kristallformen des LNMO-Spinells.	28
4.8	Schematische Verteilung der Atome auf den unterschiedlichen Kristallflächen (111), (110) und (100). In der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$.	29
4.9	Schematische Darstellung unterschiedlicher Coating Typen nach Chen et al. [75].	31
5.1	Genereller zweistufiger Syntheseprozess.	36
5.2	Röntgendiffraktogramme von LNMRuTO _{std} und LNMRuTO _{mod}	40
5.3	Schematischer Aufbau von Lithiumionenzellen im Swagelok-Typ.	41

6.1	Vergleich von CE und Kapazitätsverlust für LNMO mit Graphit- bzw. Lithiumanode	49
6.2	Entladekapazitäten von 3-Elektrodenzellen mit unterschiedlich vorbehandelten Graphitanoden.	50
6.3	Spannungsprofile von 3-Elektrodenzellen mit unterschiedlich vorbehandelten Graphitanoden.	52
6.4	Zyklentest von LNMTO//Graphit-Zellen bei verschiedenen C-Raten.	53
6.5	Kapazitätsverlust bei verschiedenen C-Raten von LNMTO//Graphit-Zellen gegenüber der Zyklierungszeit.	54
6.6	Vergleich der experimentellen und berechneten Kapazitäten gegenüber der Zyklenzahl für LNMTO//Graphit-Zellen.	55
6.7	Entladekapazität sowie Fit der Kapazität für Reaktionen 0. und 1. Ordnung über der Zeit für eine LNMTO//Graphit-Zelle getestet bei einer Rate von C/5.	57
6.8	Kapazitätsverlauf sowie ein Fit mit bis zu drei Reaktionen 0. Ordnung für verschiedene C-Raten (C/5, C/2 und 5C) in Abhängigkeit von der Zeit.	58
6.9	CE- und CR-Wertepaare für LNMTO//Graphit-Zellen bei C/5, C/2 und 5C.	60
6.10	Schematische Darstellung der Clusterbildung	61
6.11	Berechnung der Reaktionsabschnitte anhand von CE-CR Clustern für eine LNMO-ZF _{Ref} //Graphit-Zelle bei C/5 und 40°C.	63
6.12	Beispiel der CE-IR-Limitierung.	65
6.13	Berechnung des Kapazitätsverlustes basierend auf bestimmten Clusterzentren bei verschiedenen C-Raten von LNMTO//Graphit-Zellen.	66
6.14	Berechneter sowie bestimmter Kapazitätsverlust von LNMO-ZF _{Ref} //Graphit-Zellen bei verschiedenen Umgebungstemperaturen als Funktion der Zeit.	71
6.15	Berechnete Aktivierungsenergie basierend auf Daten von LNMO-ZF _{Ref} //Graphit-Zellen, welche mit C/2 (Kreise) und C/5 (Dreiecke) bei 23, 40 und 55 °C zyklert wurden. Angegeben sind weiterhin die Aktivierungsenergien der Reaktionsabschnitte I ($E_A(k_0)$), II ($E_A(k_1)$) und III ($E_A(k_2)$).	71
6.16	REM-Aufnahmen von LNMO-ZF _{Ref} und von LNMO-2,5ZF beschichteten Spinells.	74
6.17	Röntgendiffraktogramme von LNMO-2,5ZF und der Referenz (LNMO-ZF _{Ref}).	75
6.18	Zyklusstabilität und Kapazitätsverlust von LNMO-ZF _{Ref} und LNMO-2,5ZF bei C/5 und C/2	76
6.19	Differentielle Kapazität von von LNMO-ZF _{Ref} und LNMO-2,5ZF bei C/5 und C/2 und verschiedenen Temperaturen.	78

6.20	Berechneter und tatsächlicher Kapazitätsverlust von LNMO-2,5ZF//Graphit-Zellen bei 23, 40 und 55 °C	79
6.21	Berechnete Aktivierungsenergie basierend auf Daten der LNMO-2,5ZF – Zellen	80
6.22	Literaturdaten: Zyklenstabilität von beschichteten LNMO//Graphit-Zellen .	83
6.23	Literaturdaten: Zyklenstabilität von dotierten LNMO/Graphit – Zellen . . .	84
6.24	Zyklenstabilität von LNMRuTO _{HT} //Graphit-Zellen mit LP30 sowie einer neuen Elektrolytmischung (von A. Hofmann, KIT IAM-WK).	87
7.1	REM-Aufnahmen des als Ausgangsmaterial dienenden unfluorierten Spinells	90
7.2	REM-Aufnahmen der fluorierten LNMF ₂ FeTO-Spinelle (F600, F700 und F750).	91
7.3	Röntgendiffraktogramme der fluorierten Proben und der unfluorierten Referenzproben	93
7.4	FTIR-Spektren der LNMF ₂ FeTO-Pulver	94
7.5	Entladekapazitäten der fluorierten Spinelle, der Referenzproben und des Ausgangsmaterials (LNMF ₂ FeTO-noF). Sowie die Lade- und Entladekurven der fluorierten Proben.	98
7.6	Cyclovoltammetrie und differentielle Kapazitäten der LNMF ₂ FeTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li ⁺	101
7.7	Stabilität der einzelnen Entladeplateaus (a) und Differenz der Kapazitäten (b) der LNMF ₂ FeTO-Proben.	103
7.8	Ausschnitt der Cyclovoltammetrie und differentiellen Kapazitäten der LNMF ₂ FeTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li ⁺	104
7.9	REM-Aufnahmen des LNMRuTO _{mod} - und des LNMRuTO _{HT} -Spinells. . .	108
7.10	FTIR-Spektren der beiden Ru- und Ti-dotierten Spinelle.	109
7.11	Einfaches Ersatzschaltbild für polykristalline Proben entwickelt von Bauerle [158] (Abbildung nach Li et al. [159]).	110
7.12	Arrheniusgraph der Leitfähigkeiten mit eingezeichneten Regressionsgeraden der beiden LNMRuTO-Materialien.	112
7.13	Leistungstest von LNMRuTO _{mod} und LNMRuTO _{HT} zwischen C/20 und 10C sowie die Entladekurven des jeweils zweiten Zyklus einer C-Rate. . . .	113
7.14	Vergleich der CV-Kurven im zweiten Zyklus von LNMRuTO _{mod} und LNMRuTO _{HT} in verschiedenen Spannungsbereichen	114
7.15	Cyclovoltammogramm von LNMRuTO _{mod} und von LNMRuTO _{HT} zwischen 3,5 und 5,0 V vs. Li/Li ⁺ und 2,0 und 5,0 V vs. Li/Li ⁺	115

7.16	Zyklentest von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ bei einer C-Rate von C/2 (3,5 - 5,0 V vs. Li/Li^+). Sowie die entsprechenden Entladekurven	116
7.17	Zyklentest von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ bei einer C-Rate von C/2 (2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+). Sowie die entsprechenden Entladekurven.	116
7.18	Zyklentest von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ bei verschiedenen C-Raten (C/2, C/5 und C/10) im Bereich von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ . Sowie die entsprechenden Entladekurven.	118
7.19	Das Verhältnis der Entladekapazität der einzelnen Redoxpaare und der theoretischen spezifischen Kapazität von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$	120
7.20	Lade- und Entladekurven der ersten beiden Zyklen bei C/10, sowie die entsprechenden differentiellen Kapazitäten für $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$	122
7.21	Berechnung des theoretischen Kapazitätsverlustes durch einen Mangan-Verlust basierend auf einem einfachen Ladungsausgleich.	124
7.22	Spezifische Entladekapazitäten sowie Spannungskurven von Zyklentests von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ bei verschiedenen Entladeschlusskriterien.	126
7.23	Zyklusstabilität von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$ bei verschiedenen C-Raten und einer definierten Entladekapazität in Abhängigkeit von der C-Rate.	127
7.24	<i>in-situ</i> XRD-Messungen von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$. Gegeben sind die Spannungskurven sowie ausgewählte Diffraktogramme.	129
7.25	Schematisches Phasendiagramm des LNMO-Spinels in Abhängigkeit von der Spannung basierend auf der Gibbschen-Phasenregel.	130
7.26	Schematische Darstellung des Core-Shell-Modells basierend auf den Entladekurven von $\text{LNMRuTO}_{\text{mod}}$ und $\text{LNMRuTO}_{\text{HT}}$	132
7.27	REM-Aufnahmen des $\text{LNMFeTO}_{\text{mod}}$ - und des $\text{LNMFeTO}_{\text{HT}}$ -Spinells.	134
7.28	Vergleich der Strukturen der LNMFeTO - und LNMRuTO -Proben basierend auf XRD - Daten und FTIR - Daten.	135
7.29	Änderung der Aktivierungsenergie ($E_{a,1}$) in Abhängigkeit des Gitterparameters der verschiedenen dotierten Proben.	137
7.30	Zyklentest bei C/2 von den vier unterschiedlich dotierten bzw. behandelten Spinellen (LNMFeTO und LNMRuTO jeweils mod und HT).	138
A.1	Schematische Darstellung der Zellspannung in Abhängigkeit des Stroms	175

D.1	Vergleich zwischen der differentiellen Kapazität über einfache Differenzen (+) und der geglätteten differentiellen Kapazität (durchgehende Linien). . .	191
D.2	Vergleich des gemessenen und berechneten inneren Widerstands einer LN-MTO/Graphit – Zelle	191
D.3	Geändertes Syntheschema für die Darstellung Ruthenium- und Titan-dotierter Spinelle	192
D.4	Kapazitätsverlust bei verschiedenen C-Raten von Spinell/Graphit – Zellen gegenüber der Zyklierungszeit	192
D.5	Zyklenstabilität und Spannungskurven eines mit 2,5 Gew.% ZrF ₄ beschichteten LNMO-Spinells bei einer Rate von C/2 und einer Temperatur von 40°C aus C. Buhler [174]	193
D.6	Ergebnis der Rietveld-Auswertung der Röntgendiffraktogramme LNMO-ZF _{Ref} und LNMO-2,5ZF.	193
D.7	Ergebnis der Berechnung des Kapazitätsverlusts für LNMO-ZF _{Ref} über den einfachen Ansatz bei 23°C, 40°C und 55°C.	194
D.8	Ergebnis der Berechnung des Kapazitätsverlusts für LNMO-2,5ZF über den einfachen Ansatz bei 23°C, 40°C und 55°C.	195
D.9	Berechnete Aktivierungsenergie für LNMO-ZF _{Ref} (rot) und LNMO-2,5ZF (grün) basierend auf Daten von Zellen, welche mit C/2 (Kreise) und C/5 (Dreiecke) bei 23, 40 und 55 °C zyklisiert wurden. Die Berechnung basiert auf den Reaktionsraten k_{simple} , die über den einfachen Ansatz (s. Abschnitt) berechnet wurden.	196
D.10	REM-Aufnahmen von LNMF _{0.9} FeTO-noF700 und LNMF _{0.9} FeTO-noF750.	196
D.11	REM-Aufnahmen von LNMF _{0.9} FeTO-F750 mit LiF-Fremdphase	196
D.12	Diffraktogramme und Ergebnisse der Rietveld-Auswertung der LNMF _{0.9} FeTO-Dotierungsreihe.	197
D.13	Cyclovoltammetrie und differentielle Kapazität der LNMF _{0.9} FeTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 3,5 bis 5,0 V vs. Li/Li ⁺	198
D.14	Berechnung der von der Zyklenzahl abhängigen Spannungsgrenzen für die Berechnung der Kapazitätsanteile.	198

D.15 Korrelation der Besetzung der Tetraederlücke der LNMF _e TO-Spinelle durch Übergangsmetalle ($M_{tet,\bar{x}}$, s. Tab. 7.3) mit dem Fluorgehalt (links, s. Tab. C.7), außerdem ist der Anstieg des dQdU-Entladepeaks ($dQdU_{area}$ (aus Abb. 7.6b und Abb. D.13b) in Abhängigkeit des Fluorgehalts (mitte) und $M_{tet,\bar{x}}$ (rechts) gegeben. In der rechten Abbildung sind zusätzlich noch Datenpunkte von LNMF _e TO-noF700, LNMRuTO _{mod} und LNMRuTO _{HT} eingetragen (graue Dreiecke).	199
D.16 Differenzielle Kapazitäten von LNMF _e TO-noF700, LNMRuTO _{mod} sowie von LNMRuTO _{HT} im zweiten Zyklus bei einer C-Rate von C/2.	199
D.17 Lade- und Entladekurven der ersten beiden Zyklen von LNMF _e TO-noF und LNMF _e TO-F700 bei einer Rate von C/5 und 2C.	200
D.18 Diffraktogramme und Ergebnisse der Rietveld-Auswertung der LNMRuTO-Dotierungsreihe.	200
D.19 Impedanz-Daten und Fit von LNMRuTO _{mod} und LNMRuTO _{HT} bei 20°C.	201
D.20 Nyquist-Diagramme der Impedanz-Messungen an Pellets der LNMRuTO-Spinelle und der LNMF _e TO-Spinelle.	202
D.21 Differentielle Kapazitäten von LNMRuTO _{HT} -Zellen, die mit C/10 und C/20 zwischen 2,0 und 5,0 V zyklisiert wurden.	203
D.22 Zyklenstabilität von LNMRuTO _{HT} in Abhängigkeit von verschiedenen Entladeschlusskriterien bei C-Raten von C/10 und C/2	204
D.23 Lade- und Entladekurve des zweiten Zyklus von LNMRuTO _{mod} und LNMRuTO _{HT} bei verschiedenen C-Raten (C/10,C/5,C/2).	205
D.24 Arrheniusgraph der Leitfähigkeiten mit eingezeichneten Regressionsgeraden der beiden LNMF _e TO-Materialien.	205

Tabellenverzeichnis

4.1	Elektrochemische Eigenschaften unterschiedlicher Kathodenmaterialien. . .	21
4.2	Eine Auswahl von aus der Literatur bekannten Beschichtungen.	31
5.1	Liste der verwendeten Proben.	37
5.2	Standardparameter der Batterietests.	43
6.1	Reaktionsraten und Interzeptzeiten. Vergleich zwischen den beiden Ansätzen für den LNMTO-Spinell.	67
6.2	Temperaturabhängige Reaktionsraten von LNMO-ZF _{Ref} bei verschiedenen C-Raten.	70
6.3	Ergebnis der Rietveld-Analyse von LNMO-2,5ZF und LNMO-ZF _{Ref}	75
6.4	Temperaturabhängige Reaktionsraten von LNMO-2,5ZF bei verschiedenen C-Raten.	79
7.1	Pulvereigenschaften der Eisen, Titan und Fluor dotierten Proben.	91
7.2	Phasenzusammensetzung der Eisen, Titan und Fluor dotierten Proben. . . .	95
7.3	Gitterparameter und Besetzung der Tetraederlücke mit Übergangsmetallen bestimmt anhand der Ergebnisse der Rietveld-Analyse der Eisen, Titan und Fluor dotierten Proben.	96
7.4	Entladekapazität im 4 V-Bereich der verschiedenen LNMFeTO-Proben, sowie der berechnete Sauerstoffgehalt, die Ladung des Mangan sowie der Anteil von Mn ³⁺ in Mol.	99
7.5	Ergebnisse der Rietveld-Analyse (s. Abb. D.18) der LNMRuTO-Spinelle. .	109
7.6	Leitfähigkeiten bei 20 °C und Aktivierungsenergien der LNMRuTO-Proben.	111
7.7	Elektrochemische Daten der LNMRuTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 2,0 bis 5,0 V vs. Li/Li ⁺ bei einer Rate von C/2.	117
7.8	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der LNMFeTO-Spinelle.	136
7.9	Leitfähigkeiten bei 20 °C und Aktivierungsenergien der LNMFeTO-Proben.	137
C.1	Liste der verwendeten Chemikalien.	185
C.2	Liste der verwendeten Batteriematerialien.	185

C.3	Chemische Potentiale [175] sowie die Elektrodenpotenziale gegen eine Standard Wasserstoffelektrode (NHE) und theoretischen Kapazität ausgewählter Elemente.	186
C.4	Flächenbeladung der verwendeten Elektrodenschichten.	187
C.5	Ergebnisse der Elementanalyse von LNMO-2,5ZF sowie der Referenz (LNMO-ZF _{Ref}) [†]	187
C.6	Pulvereigenschaften der Beschichteten Proben.	187
C.7	Ergebnisse der Elementanalyse der LNMF _{Fe} TO Spinelle aus der Fluorierungsreihe.	188
C.8	Ergebnisse der Elementanalyse der mit Ruthenium und Titan dotierten Proben [†]	188
C.9	Pulvereigenschaften der LNMRuTO- und LNMF _{Fe} TO-Proben.	188
C.10	Ergebnisse der Elementanalyse der mit Eisen und Titan dotierten Proben.	188
C.11	Abmessungen der Pellets für die Impedanzmessung.	189

A Definitionen und Formeln

A.1 Elektrochemische Größen

Strom

Der elektrische Strom (I) ist gegeben durch die Änderung der elektrischen Ladung (Q) pro Zeit (t). Die SI-Einheit des elektrischen Stroms ist Ampere ($1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$).

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{A.1})$$

elektrische Ladung bzw. Kapazität

Die elektrische Ladung ist das Integral über den Strom in Abhängigkeit von der Zeit.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot dt \quad (\text{A.2})$$

In der Batterieforschung wird der Begriff der „Kapazität“ als Synonym für die maximale elektrische Ladungsmenge verwendet, welche in der Batterie gespeichert werden kann. Im Allgemeinen wird die Kapazität in Amperestunden (Ah) angegeben.

spezifische Kapazität

Da es sich bei der Kapazität um eine materialabhängige Größe handelt, wird diese zur Vereinheitlichung als spezifische Kapazität angegeben. Hierbei handelt es sich um eine masseunabhängige Größe.

$$q = \frac{Q}{m} \quad (\text{A.3})$$

Um verschiedene Materialien miteinander vergleichen zu können wird die theoretische spezifische Kapazität q_{th} verwendet (s. Gl. A.4). Diese gibt die maximale spezifische Kapazität an, welche ein Material erreichen kann. Ausschlaggebende Größen sind hier

die molare Masse des AM sowie die Anzahl der Elektronen, die während der elektrochemischen Reaktion transportiert werden.

$$q_{th} = \frac{n \cdot F}{\sum_i m_i} \quad \begin{array}{l} n \text{ Anzahl der Elektronen} \\ F \text{ Faradaykonstante} \\ m \text{ Masse der einzelnen Komponenten} \\ \text{(i.Allg. Molgewicht des Aktivmaterials)} \end{array} \quad (\text{A.4})$$

Potenzial und Zellspannung

Die Spannung (U) einer Zelle ergibt sich aus der Differenz der einzelnen Potenziale (φ_i) der verwendeten Elektroden.

$$\Delta U = \varphi_{An} - \varphi_{Kat} \quad (\text{A.5})$$

Die Potenziale der Elektroden ergeben sich wiederum aus den chemischen Potenzialen (μ_i) des verwendeten Materials. In Tabelle C.3 sind die chemischen Potenziale sowie die Elektrodenpotenziale gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode einiger Elemente aufgelistet.

$$\varphi_i = \frac{\mu_i}{F} \quad (\text{A.6})$$

Es wird zwischen verschiedenen Spannungen unterschieden. Zunächst ist die Leerlaufspannung [engl. open-circuit voltage, U_{OC}] (OCV) zu nennen. Die OCV ist die Spannung die zwischen beiden Elektroden gemessen wird ohne einen Verbraucher oder eine Stromquelle anzuschließen bzw. die Spannung, bei der das System im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Die Arbeitsspannung ist die eigentliche Spannung, bei welcher die elektrochemischen Reaktionen während des Betriebs der Batterie stattfinden. Das Spannungsfenster gibt den Bereich an, in welchem die Zelle betrieben wird. Zusätzlich gibt es eine Differenz zwischen der Lade- und der Entladespannung, da sowohl das Lade- als auch das Entladepotenzial φ gegenüber dem eigentlichen elektrochemischen Potenzial der Reaktion U_{OC} verschoben sind. Diese Verschiebung nennt man Polarisation. Die Polarisation setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen (s. Abb. A.1). Diese sind beispielsweise durch den Widerstand (ohmsche Polarisation, iR drop), den

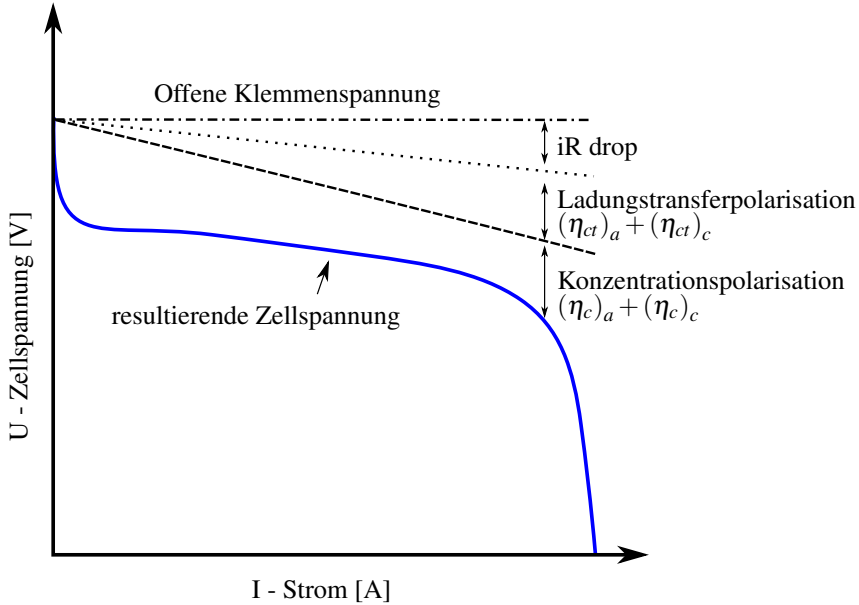


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Zellspannung in Abhängigkeit des Stroms. Die Indizes stehen für Anode (a) und Kathode (c). Nach Rohan et al. [176] und Daniel und Besenhard [60].

Ladungstransfer (η_{ct}) oder durch die Konzentration der Reaktanden (η_c) bedingt. Die tatsächliche Zellspannung U ergibt sich daher nach Gl. A.7 [176].

$$U = U_{OC} - [(\eta_{ct}) + (\eta_c)]_{(a,c)} - iR_i \quad (\text{A.7})$$

U_{OC}	Leerlaufspannung
(η_{ct})	Ladungstransferpolarisation
(η_c)	Konzentrationspolarisation
a, c	Anode bzw. Kathode
i	Strom
R	innerer Widerstand

Energie

Die Energie ist das Produkt von Ladung und Zellspannung bzw. das Integral der Zellspannung über der Ladung bei nicht konstanter Zellspannung.

$$W = \int_{Q_0}^{Q_n} U(Q) dQ \quad (\text{A.8})$$

Es ist zwischen der **spezifischen Energie** (massebezogen) und der **Energiedichte** (volumenbezogen) zu unterscheiden.

Energiedichte

Für die Bestimmung der Energiedichte ist das Volumen der Zelle bzw. in einem vereinfachten Fall das molare Volumen der Aktivmaterialien ausschlaggebend. Sie berechnet sich nach Gleichung A.9.

$$\omega_{\text{vol}} = \frac{z \cdot F}{V_{m,K} + V_{m,A}} \cdot \Delta U \quad \begin{array}{l} V_{m,K} \text{ Molares Volumen Kathodenmaterial} \\ V_{m,A} \text{ Molares Volumen Anodenmaterial} \end{array} \quad (\text{A.9})$$

Spezifische Energie

Die spezifische Energie ist abhängig von dem verwendeten Kathoden- und Anodenmaterial. Somit muss bei der Angabe der spez. Energie eindeutig angegeben werden, welche Aktivmaterialien verwendet werden. Es gilt:

$$\omega_{\text{h}} = \frac{z \cdot F}{m_K + m_A} \cdot \Delta U \quad \begin{array}{l} m_K \text{ Molgewicht Kathodenmaterial} \\ m_A \text{ Molgewicht Anodenmaterial} \end{array} \quad (\text{A.10})$$

Die spezifische Energie wird, wenn nicht anders angegeben, nur auf die Masse der Aktivmaterialien auf Kathoden- und Anodenseite bezogen. Für die Bestimmung der Energie einer Batterie müssten zusätzlich die Inaktivmaterialien sowie der Elektrolyt, Separator, Stromableiter und das Gehäuse der Batterie berücksichtigt werden.

C-Rate

Die C-Rate dient der Vereinheitlichung von Batterietests. Durch sie wird definiert, wie viel Strom zum Laden und Entladen einer Batterie angewandt wird. Die Angabe der C-Rate ist jedoch unabhängig von dem tatsächlich angelegten Strom. Sie bezieht sich

vielmehr auf die Zeit, welche die Zelle benötigt, um einen Halbzyklus (Laden oder Entladen) abzuschließen. Eine C-Rate von 0,5 bedeutet, dass die Zelle innerhalb von 2 h geladen bzw. entladen wird. Somit kann für jede Zelle anhand der theoretischen Kapazität der Strom für jede beliebige C-Rate berechnet werden. Damit ist gewährleistet, dass der Strom pro Masse (sofern das gleiche Material verwendet wird) konstant ist. Wenn nicht anders angegeben, sind Lade- und Entladerate gleich.

Coulombsche Effizienz

Die CE ist das Verhältnis zwischen der Ladung der Zelle beim Entladen ($Q_{entladen}$) und beim Laden (Q_{laden}). Bei einer CE von 1 kann also die gesamte Ladung aus der Zelle verwendet werden. Im Allgemeinen finden aber elektrochemische Nebenreaktionen statt, sodass die CE kleiner 1 ist.

$$CE = \frac{Q_{entladen}}{Q_{laden}} \quad (\text{A.11})$$

Kapazitätserhalt

Der CR gibt an, wie viel der ursprünglichen Kapazität nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen z erhalten bleibt. Dies kann relativ zum ersten Zyklus $x = 1$ bzw. zum vorherigen Zyklus $x = z-1$ berechnet werden.

$$CR = \frac{Q_{entladen,z}}{Q_{entladen,(x=1,z-1)}} \quad (\text{A.12})$$

A.2 Modell: Kapazitätsverlust

A.2.1 Berechnung der Reaktionsrate k

Als Grundbedingung des Modells gilt Gl. A.13.

$$n_{Li,0} = n_{Li,aktiv}(t) + n_{Li,inaktiv}(t) \quad (\text{A.13})$$

Wobei $n_{Li,0}$ das Gesamte in der Zelle zyklisierbare („aktive“) Lithium nach der Formierung darstellt ($t = 0$). Mit zunehmender Zeit t des Batterietests nimmt das aktive Lithium $n_{Li,aktiv}$ ab und Nebenreaktionen führen zu einem zunehmenden Anteil an inaktivem Lithium $n_{Li,inaktiv}$.

Es wird eine Reaktion 0. Ordnung angenommen.

$$\frac{dn_{Li,inaktiv}(t)}{dt} = k \quad (\text{A.14})$$

Wobei k die Reaktionsrate des Lithiumverlustes in $\text{mol}_{Li} \text{ mol}_{\text{Spinell}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ darstellt. Die Einheit ergibt sich somit zu h^{-1} .

Durch Integration ergibt sich

$$n_{Li,inaktiv}(t) = kt + n_{Li,inaktiv}(t = 0) \quad (\text{A.15})$$

mit der Randbedingung das $n_{Li,inaktiv}(t = 0) = 0$.

Für eine Berechnung des Lithiumverlustes muss dieser zunächst mit den experimentellen Daten und damit mit der Abnahme der Kapazität korreliert werden. Hierfür wird die Annahme getroffen, dass es sich um eine elektrochemische Reaktion handelt. Somit gilt

$$\frac{\Delta Q_{\text{Verlust}}(t)}{\Delta t} = z_{Li}F \frac{dn_{Li,inaktiv}(t)}{dt} = z_{Li}Fk \quad (\text{A.16})$$

Über Gleichung A.16 ist der Kapazitätsverlust mit der Reaktionsrate k verbunden. Um k aus einfachen experimentell ermittelbaren Daten bestimmen zu können, bedarf es noch einiger Definitionen und Umformungen. Der Kapazitätsverlust für einen Zyklus x mit einer Zyklendauer Δt_x wird definiert als

$$\Delta Q_{\text{Verlust}}(t = \Delta t_x) = Q_{dsc,x} - Q_{dsc,x+1} = Q_{dsc,x}(1 - CR) \quad (\text{A.17})$$

Die Zyklendauer kann aus der entsprechenden Lade- (Q_{ch}) und Entladekapazität (Q_{dsc}) des Zyklus x berechnet werden.

$$\Delta t_x = (Q_{ch,x} + Q_{dsc,x})/|I| = (Q_{ch,x}/|I|) \cdot (1 + CE) \quad (\text{A.18})$$

Setzt man nun Gleichung A.17 und A.18 in Gleichung A.16 ein und löst nach k auf, ergibt sich

$$k = \frac{|I|}{z_{Li}F} \frac{1 - CR}{1 + CE} CE \quad (\text{A.19})$$

A.2.2 Exponentieller Verlust

Es wird ein exponentieller Verlust der Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl x angenommen.

$$n_{Li,aktiv}(x) = n_{Li,0} e^{-bx} \quad (\text{A.20})$$

Wobei b die exponentielle Zerfallsrate darstellt. Da die Zyklenzahl x und die Zeit t nicht linear miteinander korrelieren, muss eine Verbindung zwischen dem zeitabhängigen Lithiumverlust nach Gl. A.15 und dem exponentiellen Verlauf von $n_{Li,aktiv}$ in Abhängigkeit der Zyklenzahl hergestellt werden.

Diese Verbindung kann hergestellt werden, wenn nur der erste Zyklus betrachtet wird. Es folgt

$$n_{Li,aktiv}(x = 1) = n_{Li,0} e^{-bx} = n_{Li,0} - kt_{x=1} \quad (\text{A.21})$$

Die Dauer des ersten Zyklus $t_{x=1}$ kann zu

$$t_{x=1} = \frac{Q_{ch}}{|I|} (1 + CE) \quad (\text{A.22})$$

bestimmt werden.

Somit ergibt sich für die exponentielle Verlustrate b

$$b = -\ln \left[1 - \frac{k}{n_{Li,0}} \left(\frac{Q_{ch}}{|I|} (1 + CE) \right)_{x=1} \right] \quad (\text{A.23})$$

B Symbole und Abkürzungen

A_p	präexponentieller Faktor bei der Berechnung von E_A
A	Fläche
D_{Li}	Diffusionskoeffizient von Lithium
E_A	Aktivierungsenergie [kJ mol^{-1}] bzw. [eV]
F	Faradaykonstante ($96485,332 \text{ C mol}^{-1}$)
R_G	Gaskonstante
R_b	Bulk-Widerstand
R_{gb}	Kornrenz-widerstand
R	Ohmscher Widerstand
T	Temperatur in [K]
U_{OC}	offene Klemmenspannung
U	elektrische Spannung
Z	Impedanz bzw. Wechselstromwiderstand
dQ/dU	differentielle Kapazität
η_{ct}	Ladungstransferpolarisation
η_c	Konzentrationspolarisation
γ	Oberflächenenergie
h	Höhe
I	elektrischer Strom
μ	chemisches Potential (μ_K der Kathode und μ_A der Anode)
m	Masse
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit [V s^{-1}]
n	Anzahl der Elektronen in einer Elektrodenreaktion
Φ	Austrittsarbeit der Anode (Φ_A) und der Kathode (Φ_K)
σ_b	Bulk-Leitfähigkeit
Q_{ch}	Ladekapazität [engl. charge capacity]

Q_{dsc}	Entladekapazität [engl. discharge capacity]
σ_{gb}	Korngrenzleitfähigkeit
q_{th}	theoretische spezifische Kapazität [mAh g^{-1}]
ρ	Dichte
t	Zeit
x	Zyklenzahl
Äq.	Äquivalent
Abb.	Abbildung
ALD	Atomlagenabscheidung [engl. Atomic-Layer-Deposition]
AM	Aktivmaterial
CE	Coulombsche Effizienz
CEI	Kathode-Elektrolyt-Zwischenphase [eng. cathode electrolyte interphase]
CPE	Element konstanter Phase
CR	Kapazitätserhalt [eng. capacity retention]
CV	Cyclische Voltammetrie
DMC	Dimethylcarbonat
EV	Elektroautos [engl. electric vehicles]
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
Gl.	Gleichung
i.Allg.	im Allgemeinen
IR	Innerer Widerstand
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4

LIB	Lithiumionenbatterien
LMO	LiMn_2O_4
LNMO	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
OCV	Leerlaufspannung [engl. open-circuit voltage, U_{OC}]
PEG	Polyethylenglycol
PHEV	Plug-in-Hybrid Autos [engl. plug-in hybrid electric vehicles]
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase [eng. solid electrolyte interphase]
SOC	Ladezustand [eng. State of Charge]
Tab.	Tabelle
USABC	U.S. Advanced Battery Consortium
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray Diffraction)

C Tabellen

C.1 Herkunft der Chemikalien

Tabelle C.1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Verbindung	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Lithiumacetat	$\text{Li}(\text{OOCCH}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99 %
Nickelacetat	$\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	$\geq 99 \%$
Manganacetat	$\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	$\geq 99 \%$
Eisennitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	98 - 101 %
Tetra-n-Butyl Orthotitanat	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	Merck	$\geq 98 \%$
Ti-Isopropoxide	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Sigma Aldrich	97 %
Zr-Acetat-Lösung	$\text{Zr}^{x+} \cdot x \text{CH}_3\text{COOH}$	Sigma Aldrich	-
Trifluoressigsäure	CF_3COOH	Alfa Aesar	$\geq 99 \%$
Ru-Acetat-Lösung	$\text{Ru}(\text{OOCCH}_3)_3$	Umicore	-

Tabelle C.2: Liste der verwendeten Batteriematerialien.

Verbindung	Hersteller
Zellgehäuse	Swagelok
Elektrolyt, LP30	Merck, BASF
Separator, GF/C	Whatman
Lösungsmittel, N-methyl-2-pyrrolidone	Merck
Ruß, Super C65	Timcal
Binder, PvdF, KYNAR Powerflex LBG-1	Arkema

C.2 Literaturdaten

Tabelle C.3: Chemische Potentiale [175] sowie die Elektrodenpotenziale gegen eine Standard Wasserstoffelektrode (NHE) und theoretischen Kapazität ausgewählter Elemente.

Formel	μ [kJ/mol]	E [V vs. NHE]	Q_{theo} [mAh/g]
Li ⁺	-293,80	-3,04	3862
Na ⁺	-261,89	-2,71	1166
Mg ²⁺	-456,01	-2,36	2206
Ni ²⁺	-45,61	-0,24	820
Pb ²⁺	-24,39	-0,13	259
Ba ²⁺	-560,66	-2,91	390
Ca ²⁺	-553,04	-2,87	1337
Al ³⁺	-485,34	-1,68	2980
Fe ²⁺	-78,87	-0,41	960
Cu ⁺	50,00	0,52	422
Cu ²⁺	65,52	0,34	844
Ag ⁺	77,12	0,80	248

C.3 Analyseergebnisse und Experimentelle Daten

Tabelle C.4: Flächenbeladung der verwendeten Elektrodenschichten.

Schicht	Flächengewicht [mg/cm ²]
LNMT0	6,5 ± 0,2
LNMO-ZF _{Ref}	6,8 ± 0,5
LNMO - 2,5ZF	6,9 ± 0,6
noF	6,0 ± 0,6
noF700	5,6 ± 0,3
noF750	6,0 ± 0,4
F600	7,1 ± 0,3
F700	5,9 ± 0,6
F750	6,9 ± 0,3
LNMRuTO _{mod}	3,2 ± 0,1
LNMRuTO _{HT}	6,2 ± 0,5
LNMFeTO _{mod}	6,9 ± 0,4
LNMFeTO _{HT}	5,8 ± 0,8

Tabelle C.5: Ergebnisse der Elementanalyse von LNMO-2,5ZF sowie der Referenz (LNMO-ZF_{Ref})[†].

Material	Li [mol]	Ni [mol]	Mn [mol]	F [mol]	Zr [mol]
LNMO-ZF _{Ref}	1,0 ± 0,002	0,504 ± 0,001	1,534 ± 0,008	0,033 ± 0,001	-
LNMO-2,5ZF	1,0 ± 0,002	0,504 ± 0,001	1,531 ± 0,011	0,115 ± 0,001	0,034 ± 0,001

[†] Angaben für 1 Mol Spinell, normiert auf 1 Mol Lithium

Tabelle C.6: Pulvereigenschaften der Beschichteten Proben.

Material	A _{BET} [m ² g ⁻¹]	d _{BET} [nm]	d _{REM,G} [µm] ^a
LNMO-ZF _{Ref}	4,0	339,5	18 ± 8
LNMO-2,5ZF	4,1	326,4	25 ± 9

^a Median des Durchmessers des Granulates bestimmt anhand von REM-Aufnahmen (N > 200)

Tabelle C.7: Ergebnisse der Elementanalyse der LNMF_eTO Spinelle aus der Fluorierungsreihe[†].

Probe	Li [mol]	Ni [mol]	Mn [mol]	Ti [mol]	Fe [mol]	F [mol]	Co [mol]
noF	1,000(27)	0,489(16)	1,380(50)	0,027(1)	0,098(3)	-	-
noF700	1,000(5)	0,494(4)	1,361(18)	0,027(1)	0,097(3)	-	-
noF750	1,000(5)	0,497(4)	1,354(18)	0,027(1)	0,097(3)	-	-
F600	1,000(1)	0,488(1)	1,358(2)	0,027(1)	0,099(1)	0,109(6)	0,0048(1)
F700	1,000(6)	0,486(3)	1,354(8)	0,027(1)	0,099(1)	0,146(7)	0,0125(1)
F750	1,000(6)	0,486(3)	1,357(8)	0,027(1)	0,100(1)	0,307(15)	0,0007(1)

[†] Angaben für 1 Mol Spinell, normiert auf 1 Mol Lithium

Tabelle C.8: Ergebnisse der Elementanalyse der mit Ruthenium und Titan dotierten Proben[†].

Material	Li [mol]	Ni [mol]	Mn [mol]	Ru [mol]	Ti [mol]
LNMRuTO _{mod}	1,0 ± 0,003	0,509 ± 0,001	1,405 ± 0,018	0,088 ± 0,0	0,029 ± 0,0
LNMRuTO _{HT}	1,0 ± 0,003	0,509 ± 0,001	1,404 ± 0,018	0,085 ± 0,0	0,029 ± 0,0

[†] Angaben für 1 Mol Spinell, normiert auf 1 Mol Lithium

Tabelle C.9: Pulvereigenschaften der LNMRuTO- und LNMF_eTO-Proben.

Material	A _{BET} [m ² g ⁻¹]	d _{BET} [μm]	d _{REM,P} ^a [μm]	d _{REM,G} ^b [μm]	Φ ^c [%]
LNMRuTO _{mod}	4,5	0,3	0,2 ± 0,1	19,6 ± 7,8	55
LNMRuTO _{HT}	1,7	0,8	0,7 ± 0,2	19,2 ± 6,2	39
LNMF _e TO _{mod}	3,3	0,4	0,2 ± 0,1	17,0 ± 2,8	-
LNMF _e TO _{HT}	0,8	1,7	1,0 ± 0,5	15,8 ± 3,2	-

^a Durchmesser (Median) der Primärpartikel bestimmt an REM-Aufnahmen (N=50)

^b Durchmesser (Median) der Granalien bestimmt an REM-Aufnahmen (N=60)

^c Hg-Porosität berechnet für Porendurchmesser >900 nm

Tabelle C.10: Ergebnisse der Elementanalyse der mit Eisen und Titan dotierten Proben.

Material	Li [mol]	Ni [mol]	Mn [mol]	Fe [mol]	Ti [mol]
LNMF _e TO _{mod}	1,0 ± 0,001	0,495 ± 0,001	1,385 ± 0,005	0,098 ± 0,0	0,027 ± 0,0
LNMF _e TO _{HT}	1,0 ± 0,001	0,495 ± 0,001	1,385 ± 0,005	0,098 ± 0,0	0,028 ± 0,0

Tabelle C.11: Abmessungen der Pellets für die Impedanzmessung.^a

Material	Gewicht [g]	Höhe [mm]	∅ [mm]	Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	Porosität [%]
LNMRuTO _{mod}	0,359(43)	1,496(41)	11,5(1,0)	2,3(2)	50
LNMRuTO _{HT}	0,382(3)	1,398(8)	11,127(29)	2,80(2)	40
LNMFETO _{mod}	0,376(2)	1,386(21)	11,916(16)	2,44(3)	45
LNMFETO _{HT}	0,375(1)	1,297(14)	11,159(20)	2,95(3)	32

^a Pro Material wurden drei Proben gemessen.

D Abbildungen

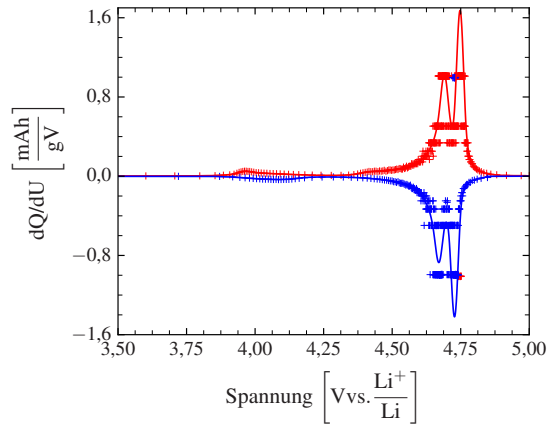


Abbildung D.1: Vergleich zwischen der differentiellen Kapazität über einfache Differenzen (+) und der geglätteten differentiellen Kapazität (durchgehende Linien).

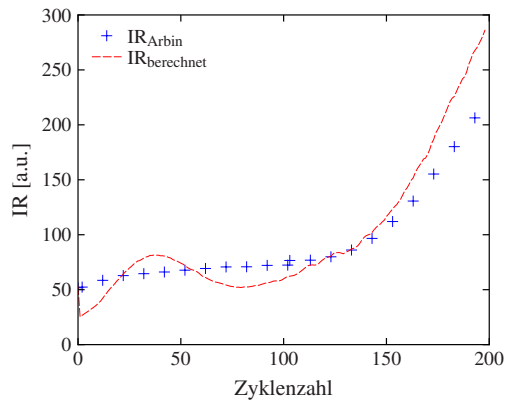


Abbildung D.2: Vergleich des inneren Widerstands einer LNMTO/Graphit – Zelle. Gemessen mit der Arbin Routine (blaue Kreuze) und berechnet über die Polarisation (rot, gestrichelt).

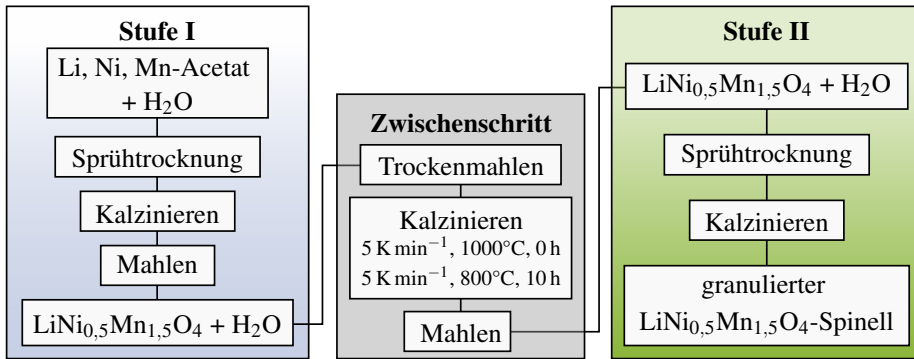


Abbildung D.3: Geändertes Syntheschema für die Darstellung Ruthenium- und Titan-dotierter Spinelle

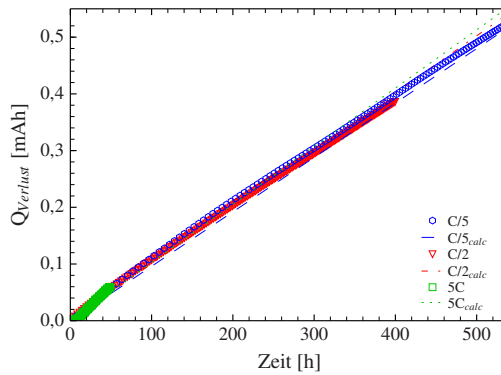


Abbildung D.4: Kapazitätsverlust bei verschiedenen C-Raten von Spinell/Graphit – Zellen gegenüber der Zyklierungszeit (Punkte; blau: C/5; rot: C/2; grün: 5C) sowie der berechnete Kapazitätsverlust (blau gestrichelt: C/5; rot strichpunktirt: C/2 und grün gepunktet: 5C) bei Raumtemperatur.

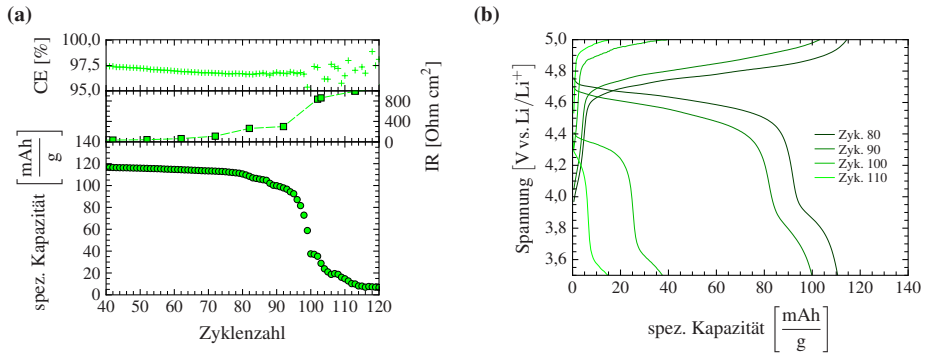


Abbildung D.5: a: Zyklusstabilität eines mit 2,5 Gew.% ZrF_4 beschichteten LNMO-Spinells bei einer Rate von C/2 und einer Temperatur von 40°C. b: Die entsprechenden Lade- und Entladekurven mit deutlichem Anstieg der Polarisation aufgrund des steigenden Widerstands. (Die Daten wurden aus der Bachelorarbeit von C. Bühler übernommen [174]).

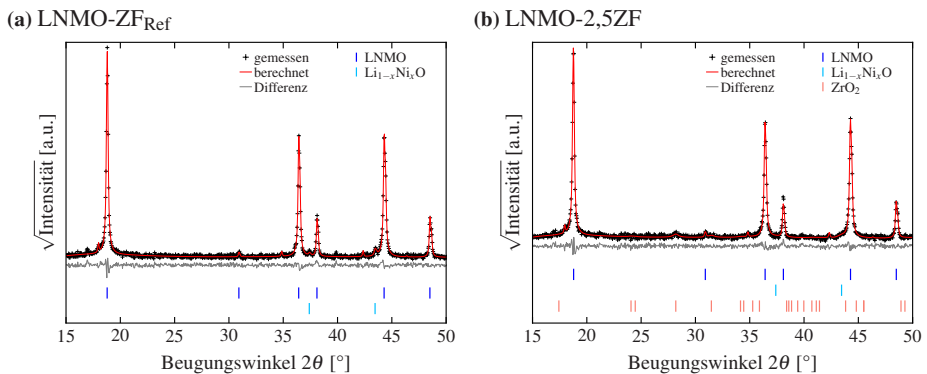
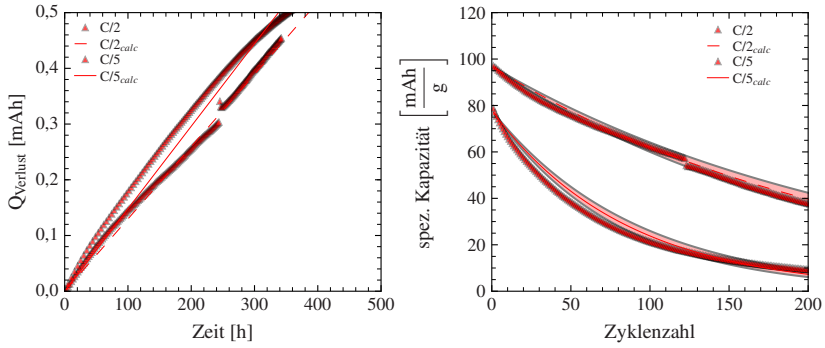
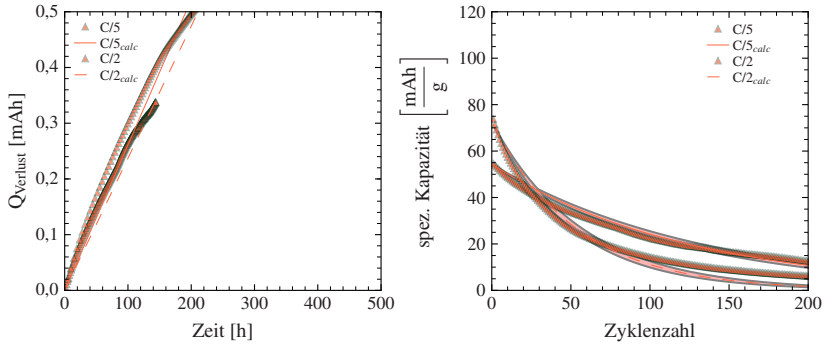


Abbildung D.6: Ergebnis der Rietveld-Auswertung der Röntgendiffraktogramme LNMO-ZF_{Ref} und LNMO-2,5ZF.

(a) LNMO-2,5ZF bei 23°C



(b) LNMO-2,5ZF bei 40°C



(c) LNMO-2,5ZF bei 55°C

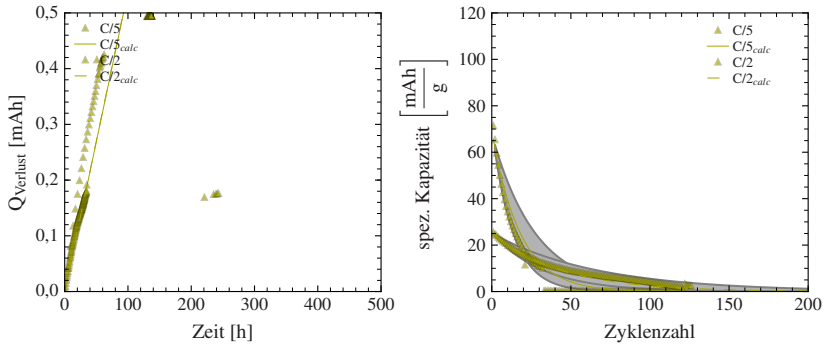
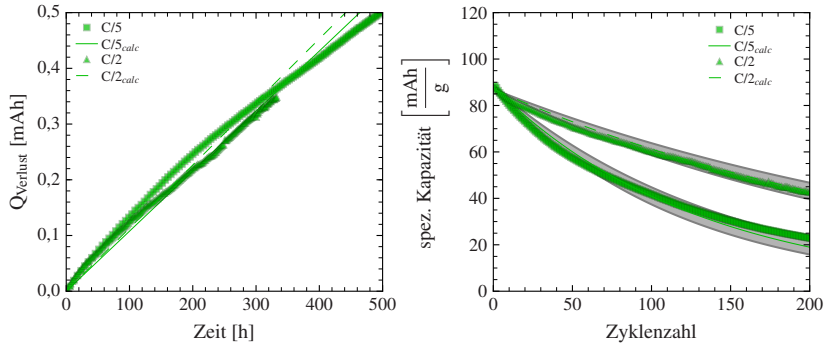
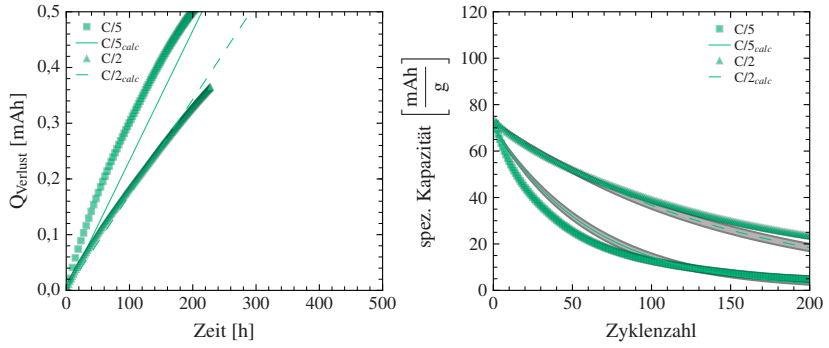


Abbildung D.7: Ergebnis der Berechnung des Kapazitätsverlusts für LNMO-ZF_{Ref} über den einfachen Ansatz bei 23°C (a), 40°C (b) und 55°C (c).

(a) LNMO-2,5ZF bei 23°C



(b) LNMO-2,5ZF bei 40°C



(c) LNMO-2,5ZF bei 55°C

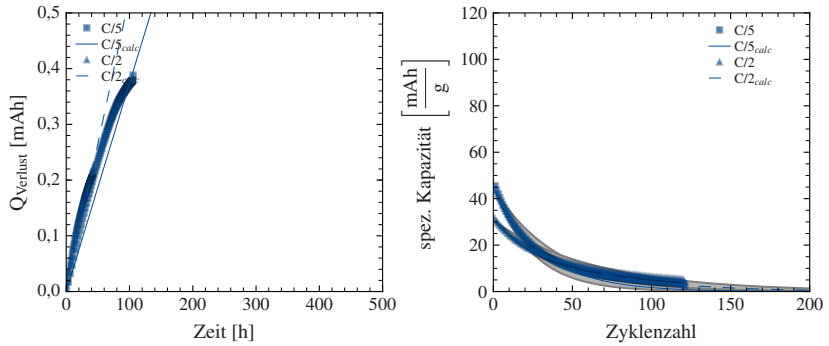


Abbildung D.8: Ergebnis der Berechnung des Kapazitätsverlusts für LNMO-2,5ZF über den einfachen Ansatz bei 23°C (a), 40°C (b) und 55°C (c).

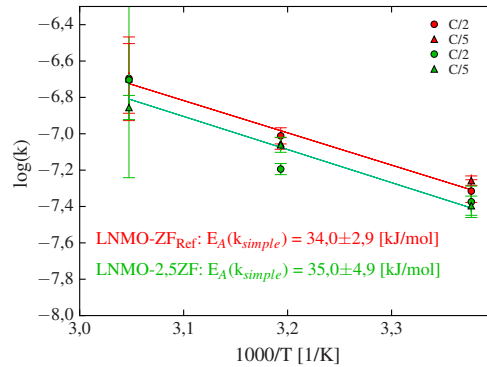


Abbildung D.9: Berechnete Aktivierungsenergie für LNMO-ZF_{Ref} (rot) und LNMO-2,5ZF (grün) basierend auf Daten von Zellen, welche mit C/2 (Kreise) und C/5 (Dreiecke) bei 23, 40 und 55 °C zyklert wurden. Die Berechnung basiert auf den Reaktionsraten k_{simple} , die über den einfachen Ansatz (s. Abschnitt) berechnet wurden.

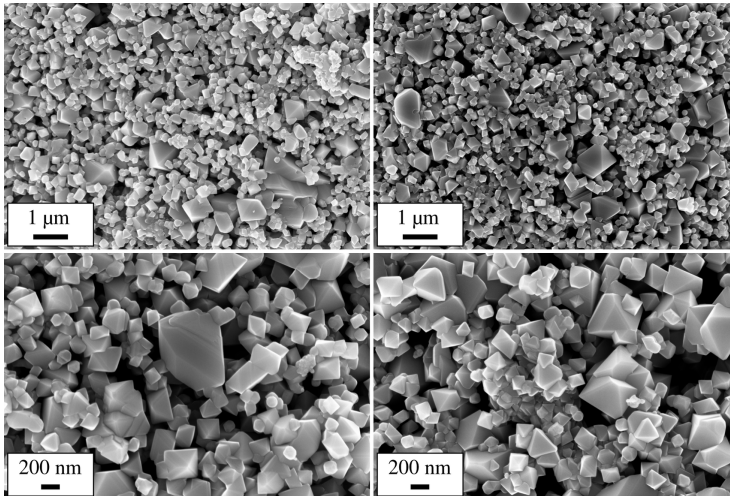


Abbildung D.10: REM-Aufnahmen der Referenzproben LNMFeTO-nof700 (links) und LNMFeTO-nof750 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.

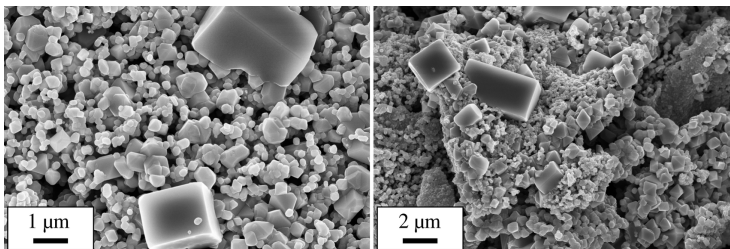


Abbildung D.11: REM-Aufnahmen von LNMFeTO-F750 mit LiF-Fremdphase bei verschiedenen Vergrößerungen.

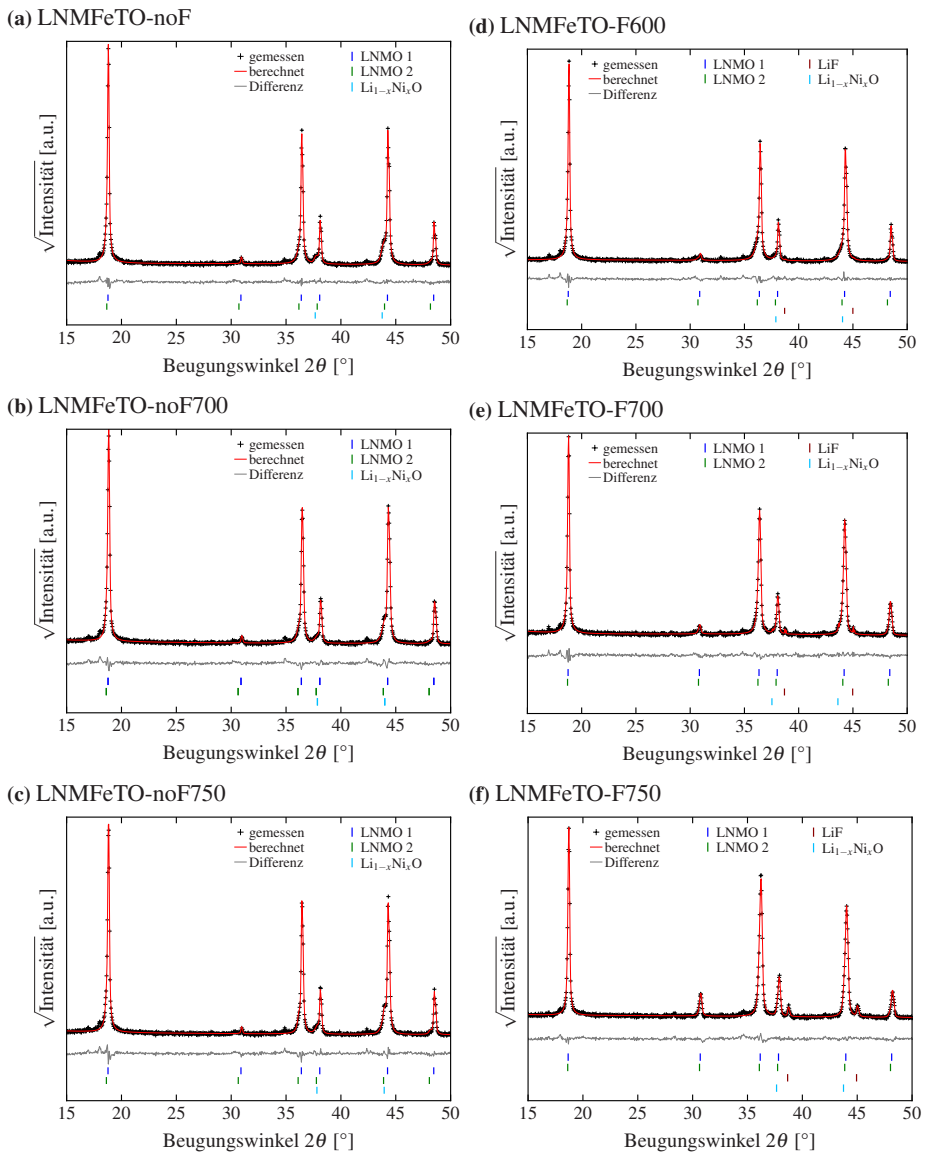


Abbildung D.12: Diffraktogramme und Ergebnisse der Rietveld-Auswertung der LNMFeTO-Dotierungsreihe.

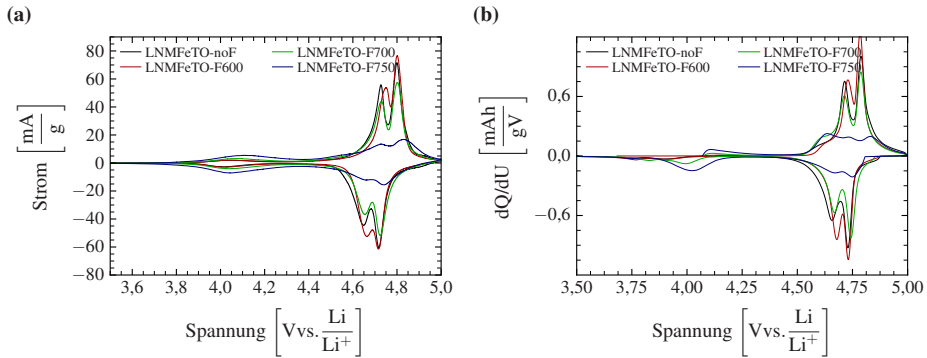


Abbildung D.13: a: Cyclovoltmetrie der LNMFeTO-Spinelle in einem Spannungsfenster von 3,5 bis 5,0 V vs. Li/Li^+ (Daten aus Stenzel [106]). Die Spannungsvorschubrate beträgt $20 \mu\text{V s}^{-1}$. b: Abgeleitete Kapazität im gleichen Spannungsfenster bei einer C-Rate von C/2. Gezeigt ist jeweils der zweite Zyklus. (Verändert nach Höweling et al. [104]).

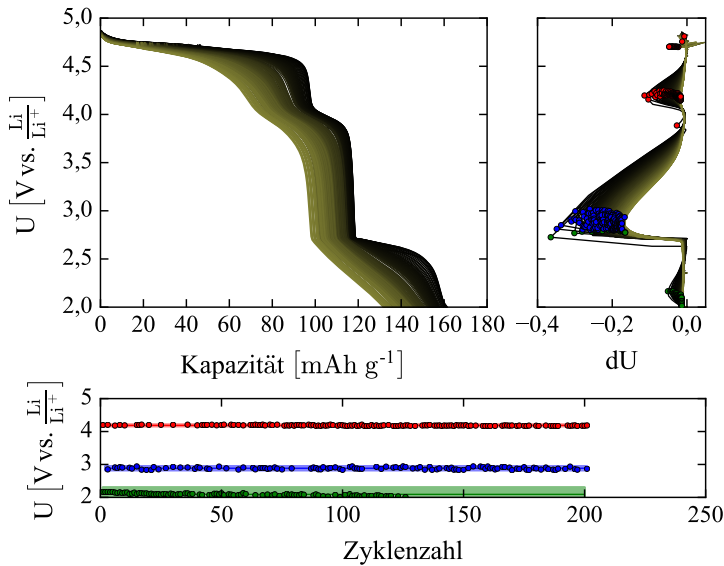


Abbildung D.14: Berechnung der von der Zykluszahl abhängigen Spannungsgrenzen für die Berechnung der Kapazitätsanteile beispielhaft an Entladekurven (oben links). Zellspannung in Abhängigkeit von der Spannungsänderung mit markierten Wendepunkten (oben rechts). Spannungsgrenzen in Abhängigkeit der Zykluszahl (unten).

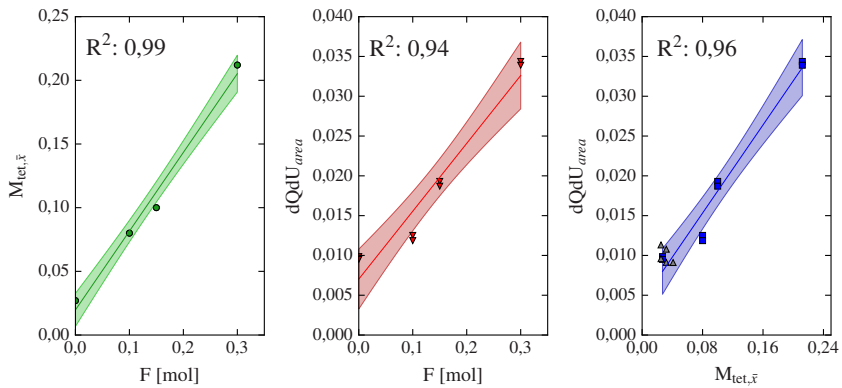


Abbildung D.15: Korrelation der Besetzung der Tetraederlücke der LNMF_{Fe}TO-Spinelle durch Übergangsmetalle ($M_{tet, \bar{x}}$, s. Tab. 7.3) mit dem Fluorgehalt (links, s. Tab. C.7), außerdem ist der Anstieg des dQdU-Entladepeaks ($dQdU_{area}$ (aus Abb. 7.6b und Abb. D.13b) in Abhängigkeit des Fluorgehalts (mitte) und $M_{tet, \bar{x}}$ (rechts) gegeben. In der rechten Abbildung sind zusätzlich noch Datenpunkte von LNMF_{Fe}TO-noF700, LNMRuTO_{mod} und LNMRuTO_{HT} eingetragen (graue Dreiecke).

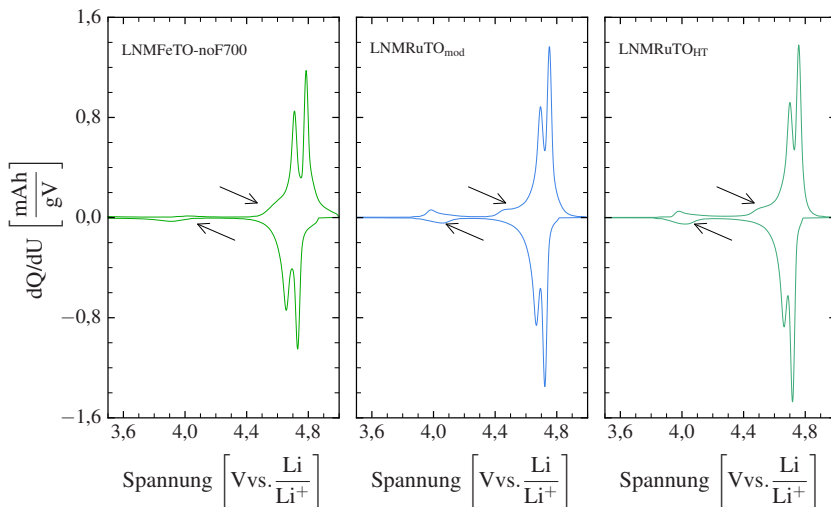


Abbildung D.16: Differenzielle Kapazitäten im zweiten Zyklus von LNMF_{Fe}TO-noF700 (links), LNMRuTO_{mod} (Mitte) und LNMRuTO_{HT} (rechts). Zyklisiert wurde in allen Fällen mit einer Rate von C/2. Alle Proben zeigen Hinweise auf ein zusätzliches Redoxpaar bei ca. 4,4 V mit einer Polarisation von 0,25 V (Pfeile).

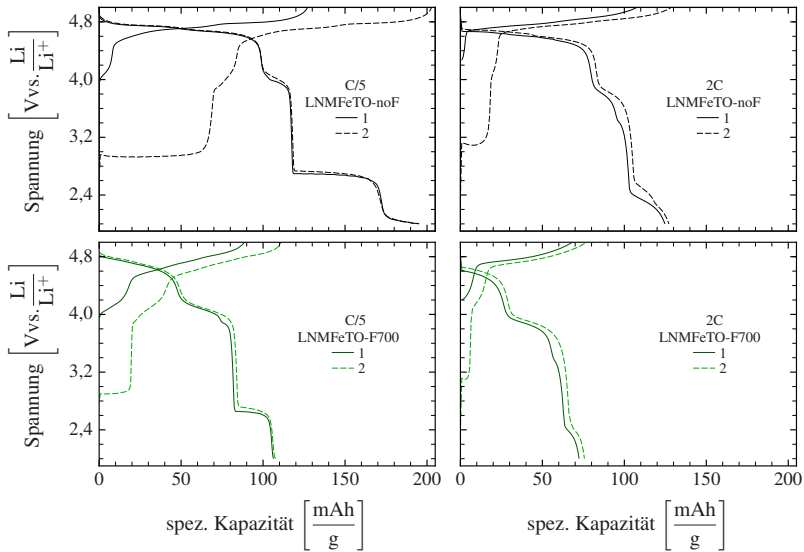
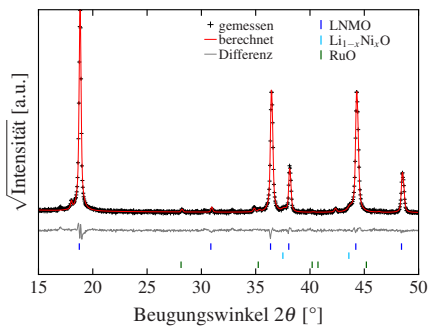


Abbildung D.17: Lade- und Entladekurven der ersten beiden Zyklen von LNMFeTO-noF (oben) und LNMFeTO-F700 (unten) bei einer Rate von C/5 (links) und 2C (rechts).

(a) LNMRuTO_{mod}



(b) LNMRuTO_{HT}

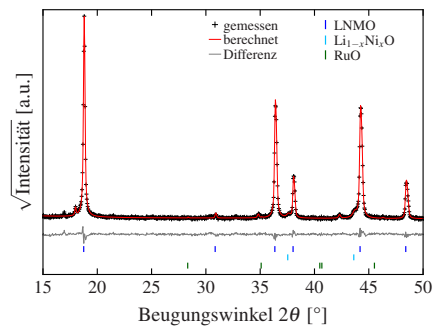


Abbildung D.18: Diffraktogramme und Ergebnisse der Rietveld-Auswertung der LNMRuTO-Dotierungsreihe.

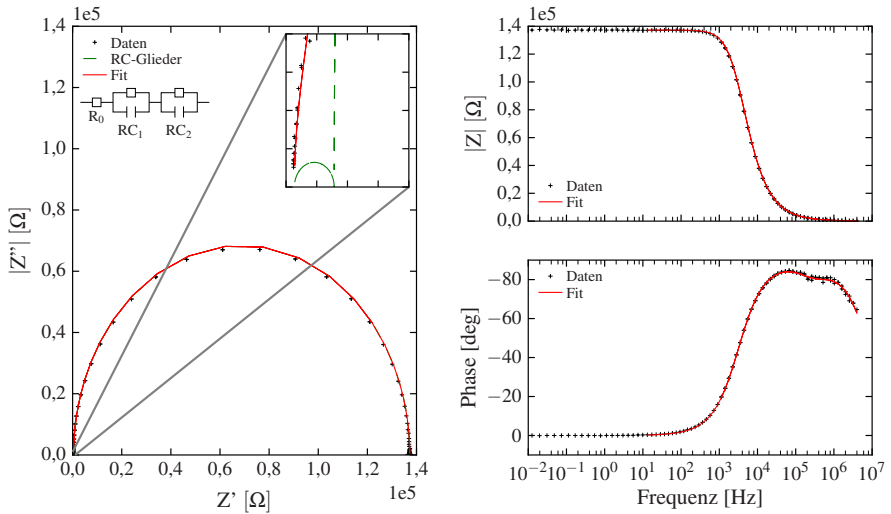
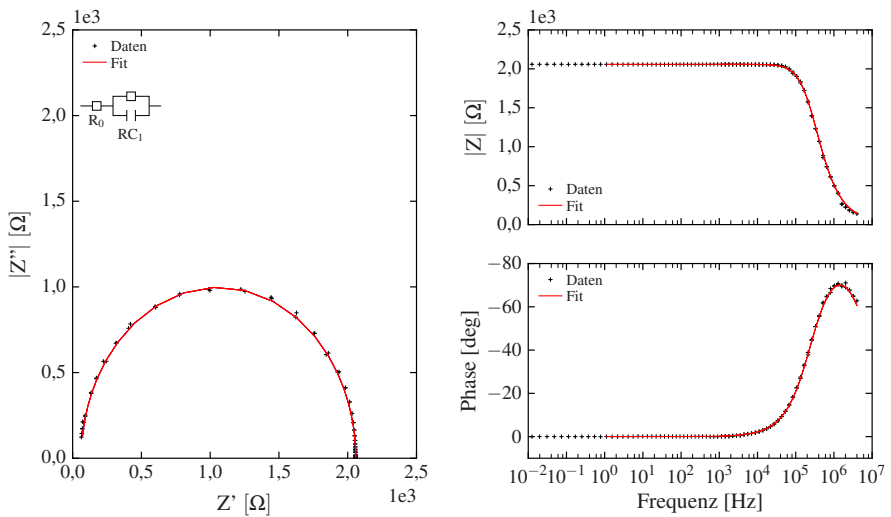
(a) LNMRuTO_{mod}(b) LNMRuTO_{HT}

Abbildung D.19: Impedanz-Daten (schwarze Linien) und Fit (rote Linien) von LNMRuTO_{mod} (a) und LNMRuTO_{HT} (b) bei 20°C. Gegeben sind jeweils ein Nyquist-Diagramm (links) und das dazugehörige Bode-Diagramm (rechts). Das verwendete Ersatzschaltbild ist ebenfalls eingezeichnet.

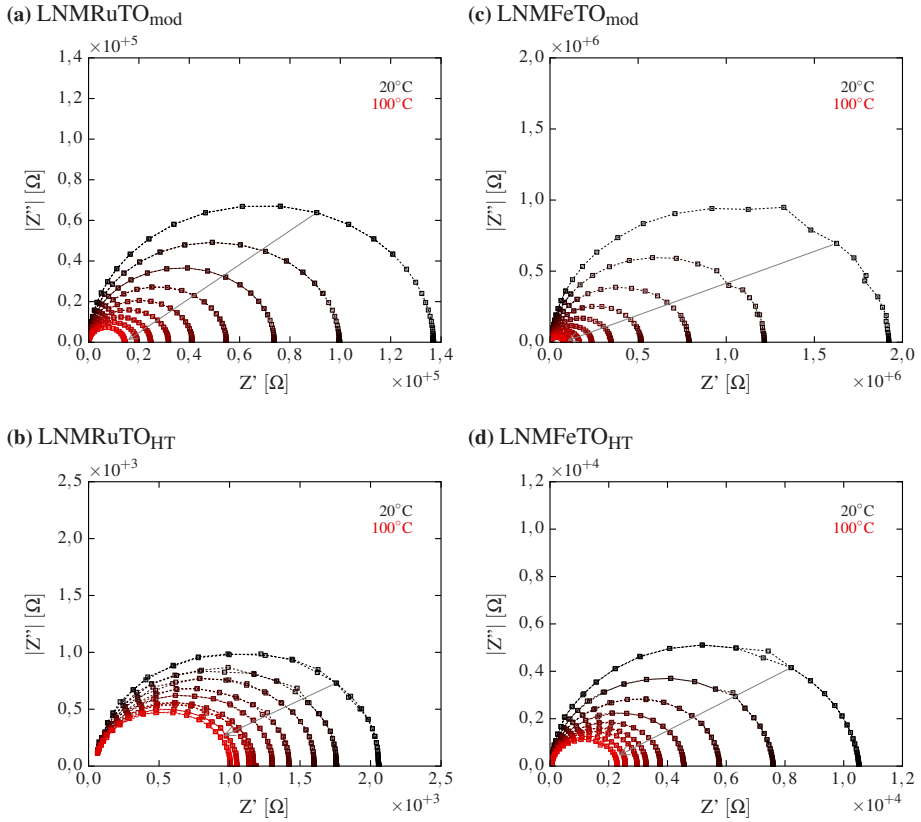


Abbildung D.20: Nyquist-Diagramme der Impedanz-Messungen an Pellets der LNMRuTO-Spinelle (a und b) und der LNMFeTO-Spinelle (c und d). Die Messtemperatur nimmt in Pfeilrichtung von 20°C (Schwarz) auf 100°C (Rot) zu. Gemessen wurde in einem Bereich von 5 mHz bis 4 MHz.

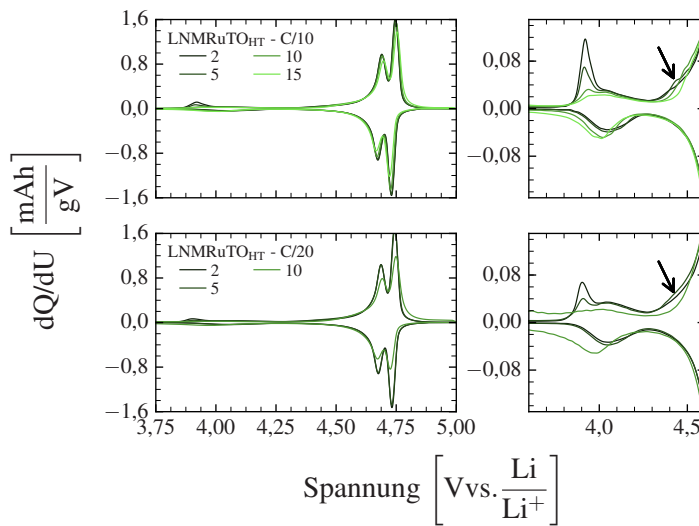


Abbildung D.21: Differentielle Kapazitäten von LNMRuTO_{HT}-Zellen, die mit C/10 (oben) und C/20 (unten) zyklisiert wurden. Zyklisiert wurde zwischen 2,0 und 5,0 V. Gezeigt sind Abschnitte von 3,75 bis 5,0 V (links) sowie eine Vergrößerung der Mn⁴⁺/Mn³⁺-Region (rechts).

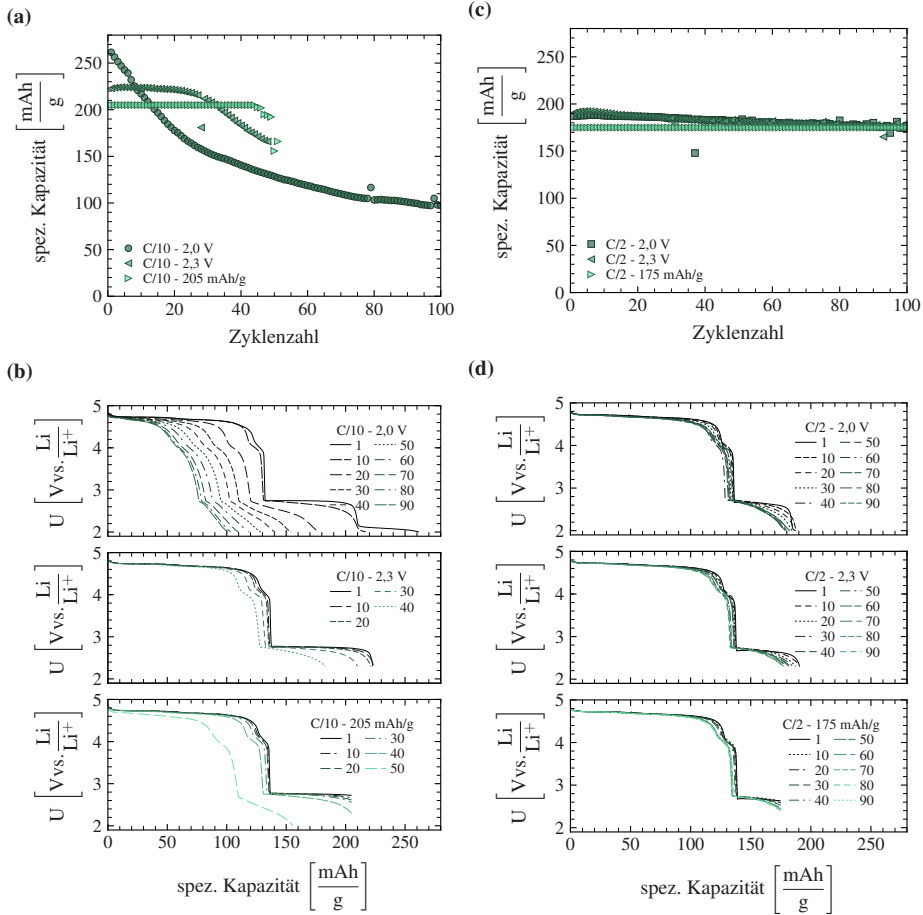


Abbildung D.22: Zyklenstabilität von LNMRuTO_{HT} bei einer Rate von C/10 (a) und C/2 (c) in Abhängigkeit von verschiedenen Entladeschlusskriterien (2,0 V; 2,3 V und einer definierten spezifischen Kapazität (205 bzw. 175 mAh g⁻¹). Die entsprechenden Entladekurven für eine Rate von C/10 sind in (b) sowie bei C/2 in (d) aufgetragen.

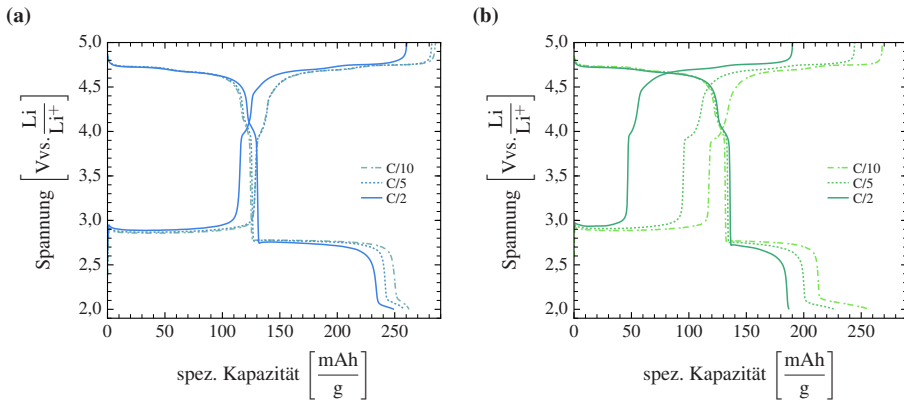


Abbildung D.23: Lade- und Entladekurve des zweiten Zyklus von LNMRuTO_{mod} (a) und LNMRuTO_{HT} (b) bei verschiedenen C-Raten (C/10, C/5, C/2).

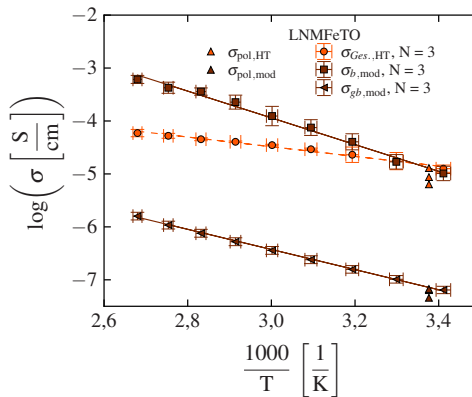


Abbildung D.24: Arrheniusgraph der Leitfähigkeiten mit eingezeichneten Regressionsgeraden der beiden LNMFETO-Materialien. Für LNMFETO_{mod} wurden zwei Leitfähigkeiten (σ_1 und σ_2) bestimmt, wogegen für LNMFETO_{HT} nur eine Leitfähigkeit anhand der Impedanzdaten bestimmt werden konnte (vgl. Abb. D.19). Zusätzlich sind über Polarisationsmessungen bei 23°C bestimmte Leitfähigkeiten aufgetragen (σ_{pol}).

E Eigene Veröffentlichungen

Zeitschriften

A. Höweling, A. Stoll, D.O. Schmidt, H. Geßwein, U. Simon, J.R. Binder, “Influence of synthesis, dopants and cycling conditions on the cycling stability of doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels“, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. A6349-A6358, 2017.

A. Höweling, D. Stenzel, H. Gesswein, M. Kaus, S. Indris, T. Bergfeldt, J.R. Binder, “Variations in structure and electrochemistry of iron- and titanium-doped lithium nickel manganese oxyfluoride spinels“, *J. Power Sources*, vol. 315, pp. 269, 2016.

A. Hofmann, F. Werth, A. Höweling, T. Hanemann, “Investigation of the oxidative stability of Li-ion battery electrolytes using cathode materials“, *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 4, pp. A141-A144, 2015.

A. Höweling, S. Glatthaar, D. Nötzel, J.R. Binder, “Evidence of loss of active lithium in titanium-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /Graphite cells“, *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 1267-1275, 2015.

M. Brandmeier, S. Erasmi, C. Hansen, A. Höweling, K. Nitzsche, T. Ohlendorf, M. Mamani, G. Wörner, “Mapping patterns of mineral alteration in volcanic terrains using ASTER data and field spectrometry in Southern Peru“, *J. South Am. Earth Sci.*, vol. 48, pp. 296-314, 2013.

Vorträge

A. Höweling, A. Stoll, H. Geßwein, J.R. Binder. Increase in Cycling Stability of Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Spinelns during Charging between 2.0 and 5.0 V. *231st ECS 2017*, New Orleans, USA.

A. Höweling, C. Bühler, G. Lieser, S. Glatthaar, J.R. Binder. Surface Modification of Nanoscale $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with (Lithium) Metal Fluorides for Application as Cathode Material in Lithium-Ion Batteries. *MSE 2014*, Darmstadt.

Poster

A. Höweling, J.R. Binder. ighvoltage-Spinelns for Lithium-Ion Batteries: Effects of Synthesis and Composition on the Cycling Stability. *92. DKG Jahrestagung 2017*, Berlin.
- Ausgezeichnet mit dem 3. Platz für die Beste Poster-Präsentation

A. Höweling, H. Geßwein, J.R. Binder. Influence of synthesis, dopants and cycling conditions on the cycling stability of LNMO-spinelns. *18th International Meeting on Lithium Batteries 2016*, Chicago, USA.

A. Höweling, D. Stenzel, H. Geßwein, J.R. Binder. Influence of different fluorine amounts on the cycling behavior of doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_x\text{F}_y$ -spinels. *Kraftwerk Batterie 2016*, Münster.

A. Höweling, S. Glatthaar, J.R. Binder. Synthese und elektrochemisches Verhalten oxidischer Hochvolt-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien. *DKG Jahrestagung 2014*, Clausthal-Zellerfeld.
- Ausgezeichnet mit dem 1. Platz für die Beste Poster-Präsentation

Betreute Abschlussarbeiten

C. Bühler, Entwicklung von ZrF_4 - und Li_2ZrF_6 -beschichteter $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Hochvolt-spinelle für Lithium-Ionen Batterien. *Bachelor Thesis*, 2014, Institut für Angewandte Materialien (KIT).

D. Stenzel, Auswirkungen des Fluorgehalts auf die elektrochemischen Eigenschaften titan- und eisendotierter Oxifluorid-Spinelle. *Master Thesis*, 2015, Institut für Angewandte Materialien (KIT).

F Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael J. Hoffmann und meinem Korreferenten Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für das Interesse an meiner Arbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und die Übernahme des Referats, bedanken.

Besonders danke ich Dr. Joachim R. Binder, für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen und die wertvolle fachliche Unterstützung.

Weiterer Dank gilt den Kollegen am Institut und im DESIREE-Projekt für Ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit. Hier sind vor allem zu nennen Dr. Marcus Müller und Nicole Bohn für die vielen Untersuchungen am REM, Margarete Offermann und Daniela Linder für die Unterstützung im Labor, Dr. Holger Geßwein sowie Andreas Stoll für *in situ* XRD Messungen und Dr. Andreas Hofmann für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Elektrolytzusammensetzung.

Herrn Dr. Thomas Bergfeldt danke ich für die vielen Elementanalysen.

Auch den ehemaligen Kollegen Dr. Georg Lieser und Sven Glatthaar möchte ich für Ihre Hilfe während meiner Einarbeitung in die Themen der Elektrochemie und der Synthese von Kathodenmaterialien danken.

Neben den Kollegen danke ich den studentischen Hilfskräften Paul Hohwieler und Maximilian Binzler für ihre tatkräftige Hilfe im Labor und im speziellen David Stenzel und Carl Bühler für ihre Unterstützung und erfolgreichen Abschlussarbeiten.

Morten Mikolajek und Julia Heuser danke ich für die vielen Diskussionen und Gespräche.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Freundin und Verlobte Nora Gress, die mich während der ganzen Zeit begleitet und auch während der schwierigen Phasen immer zu mir gestanden hat. Als letztes möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich während der gesamten Zeit meines Studiums und der Promotion immer unterstützt hat.