

Degradationsmechanismen großformatiger Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge

Degradation mechanisms of large format lithium ion batteries for electric vehicles

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Michael Lang

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2018

Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Abkürzungsverzeichnis

BE	Bindungsenergie
BEV	Elektrofahrzeug
BoL	Lebensbeginn
BSE	Rückstreuelektronen
CV	Zyklovoltammetrie
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Entladetiefe
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EC	Ethylencarbonat
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EoL	Lebensende
EXAFS	XAS-Feinstrukturanalyse
GCPL	galvanostatisches Zyklieren mit Potentialgrenzen
HR25	Bei 25°C und mit Lade-/Entladeraten von 2C/3C zyklisierte Probe
HR40	Bei 40°C und mit Lade-/Entladeraten von 2C/3C zyklisierte Probe
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LMO	LiMn_2O_4
LR25	Bei 25°C und mit Lade-/Entladeraten von 1C/2C zyklisierte Probe
LR40	Bei 40°C und mit Lade-/Entladeraten von 1C/2C zyklisierte Probe
NCA	$\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$

NCM	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
PHEV	Plug-In-Hybrid-Elektrofahrzeug
PITT	Treppenvoltammetrie, von engl.: „Potentiostatic Intermittent Titration Technique“
PVdF	Polyvinylidenfluorid
S40	Bei 40°C gelagerte Probe
S60	Bei 60°C gelagerte Probe
SE	Sekundärelektronen
SEI	Grenzschicht zwischen Anode und Elektrolyt, von engl.: „Solid Electrolyte Interphase“
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SoC	Ladezustand
SPI	Grenzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt, von engl.: „Solid Permeable Interphase“
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
XANES	Nahkantenabsorptionsspektroskopie
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	5
2.1. Elektrochemische Grundlagen	5
2.1.1. Elektrochemisches Potential und Zellspannung	5
2.1.2. Batterien	6
2.2. Lithium-Ionen-Batterie	8
2.2.1. Elektrolyt	8
2.2.1.1. Lösemittel	8
2.2.1.2. Leitsalz	9
2.2.2. Anode	9
2.2.2.1. Graphit	11
2.2.3. Kathode	13
2.2.3.1. NCA/NCM	14
2.2.3.2. LMO	15
2.2.3.3. Blend	16
3. Methoden	19
3.1. Degradationsexperimente der Vollzellen	19
3.2. Zellöffnung	19
3.3. Elektrochemische Messungen	21
3.4. SEM	22
3.4.1. EDX	23
3.4.2. EBSD	23
3.5. TEM	24
3.6. ICP-OES	24
3.7. XPS	25
3.8. XAS	25
3.9. XRD	26
4. Experimentelle Ergebnisse	29
4.1. Vollzellen	29
4.1.1. Elektrochemische Messungen	29
4.1.1.1. Degradationsexperimente	29
4.1.1.2. Vergleich der Entladekurven	33
4.1.2. Analyse der Zellkomponenten	35
4.1.2.1. Zellaufbau	35
4.1.2.2. Anodenmaterial	36

4.1.2.3.	Kathodenmaterial	37
4.2.	3-Elektrodenzellen	39
4.2.1.	Degradationsszenarien	40
4.2.2.	Identifikation der Degradation	44
4.2.2.1.	Zyklisierungsexperimente	44
4.2.2.2.	Lagerungsexperimente	48
4.3.	Degradation der Kathode	51
4.3.1.	Elektrochemische Ergebnisse	51
4.3.1.1.	Kapazitätsverlust	51
4.3.1.2.	Ratentests	53
4.3.1.3.	Differentielle Kapazität	56
4.3.1.4.	Überpotentiale	59
4.3.1.5.	PITT und inkrementelle Kapazität	62
4.3.2.	Materialwissenschaftliche Charakterisierung	66
4.3.2.1.	SEM	66
4.3.2.2.	XRD	71
4.3.2.3.	XAS	82
4.3.2.4.	ICP-OES	86
4.3.2.5.	TEM	87
4.3.2.6.	Manganverlust	95
4.4.	Verlust aktiven Lithiums	97
4.4.1.	Kapazitätsverlust der Anode	97
4.4.2.	SEI-Veränderungen	99
4.4.2.1.	Veränderungen der SEI-Oberfläche	100
4.4.2.2.	Wachstum der SEI	103
4.5.	Diskussion	108
4.5.1.	Verlust aktiven Lithiums	108
4.5.1.1.	Anstieg des LiF in der Anodenoberfläche	108
4.5.1.2.	Vergrößerung der aktiven Kathodenoberfläche	109
4.5.1.3.	Wachstum der SEI	109
4.5.2.	Kathodendegradation	111
4.5.2.1.	Ausbildung von Mikrorissen	111
4.5.2.2.	Strukturelle Veränderung der Kathodenoberfläche	112
4.5.2.3.	Manganverlust	113
4.5.2.4.	Verringerung der Aktivität	113
4.5.2.5.	Kapazitätsverlust	115
4.5.3.	Degradationsmechanismen	116
4.5.4.	Optimierungsmöglichkeiten	117
4.5.4.1.	Kathodenblend	117
4.5.4.2.	Betriebsparameter	119

5. Zusammenfassung **121**

A. Anhang	I
A.1. Kathode	I
A.1.1. SEM	I

A.1.2. XPS	IV
A.2. 3-Elektrodenmessungen	VI
A.2.1. Degradationsszenarien	VI

Abbildungsverzeichnis

2.1. Ragone-Plot ausgewählter elektrochemischer Energiespeicher.	7
2.2. Skizze einer LIB.	8
2.3. Graphit-Staging.	11
2.4. SEI-Veränderungen.	12
2.5. Kristallstruktur der Schichtoxide	14
2.6. Kristallstruktur des LMO.	15
2.7. Kathoden-Performance-Kriterien.	16
3.1. Bild der Zellöffnungsapparatur.	20
3.2. Skizzen der elektrochemischen Techniken.	22
4.1. Restkapazität der 60 Ah-Zellen.	31
4.2. Entladekennlinien der 60 Ah-Zellen.	34
4.3. Normierte Kennlinien und differentielle Kapazitäten der 60 Ah-Zellen.	35
4.4. FIB-Schnitt der Anodenoberfläche.	36
4.5. Normierte Pulverkennlinien.	37
4.6. Inkrementelle Kapazität der Pulver.	38
4.7. SEM der Pulver.	39
4.8. BoL-Zustand der 3-Elektrodenkurven.	40
4.9. Lithiumverlust beim Entladen.	41
4.10. Lithiumverlust beim Laden.	42
4.11. Verlust von Aktivmaterial.	43
4.12. Überpotentiale in den 3-Elektrodenkurven.	44
4.13. 3-Elektrodenmessung der Zelle BoL.	45
4.14. 3-Elektrodenmessung der Zelle LR25	45
4.15. 3-Elektrodenmessung der Zelle HR25	47
4.16. 3-Elektrodenmessung der Zelle LR40	47
4.17. 3-Elektrodenmessung der Zelle HR40	47
4.18. 3-Elektrodenmessung der Zelle S40.	49
4.19. 3-Elektrodenmessung der Zelle S60.	49
4.20. Entladekennlinien der Kathoden aller Zellen.	51
4.21. Kathodenentladekennlinien verschiedener Raten.	54
4.22. Entladekapazitäten und Kapazitätsverluste verschiedener Raten.	54
4.23. Kathodenkapazitätsverluste.	55
4.24. Differentielle Kathodenkapazitäten.	57
4.25. Differentielle Kathodenkapazitäten verschiedener Raten.	58
4.26. Überpotentiale der Kathoden.	60
4.27. Kathoden-Überpotentiale verschiedener Raten.	61

4.28. CV der Kathoden.	62
4.29. Fit der inkrementellen Kapazität.	63
4.30. Inkrementelle Kapazität der Kathoden.	64
4.31. Diffusionskoeffizienten der Kathoden.	65
4.32. SEM-Querschnitt des LMO.	66
4.33. SEM-Querschnitte des NCM.	67
4.34. SEM-Querschnitte des NCA.	68
4.35. EBSD-Aufnahmen des NCM der LR40-Kathode.	69
4.36. EBSD-Aufnahmen des NCA der LR40-Kathode.	69
4.37. Diffraktogramm einer entladenen BoL-Kathode.	71
4.38. In situ-Röntgendiffraktogramme.	72
4.39. Verschiebung von Schichtoxidreflexen.	73
4.40. In situ-XRD der BoL-Kathode.	74
4.41. In situ-XRD des NCM.	76
4.42. In situ-XRD des NCA.	78
4.43. $\frac{c}{a}$ -Verlauf.	79
4.44. In situ-XRD des LMO.	80
4.45. Ex situ-XRD der HR40-Kathoden.	81
4.46. XANES der Ni-Kante.	82
4.47. XANES der Co-Kante.	83
4.48. XANES der Mn-Kante.	84
4.49. Kanten-Shifts aus XANES der Kathoden.	85
4.50. Lithiumanteile der Kathoden.	87
4.51. SAED an NCM.	88
4.52. HRTEM von NCM.	89
4.53. Hell- und Dunkelfeldaufnahmen von NCM der HR40-Probe.	89
4.54. SAED an NCA.	91
4.55. HRTEM von NCA.	92
4.56. SAED an LMO.	94
4.57. HRTEM von LMO.	94
4.58. Mn-Spezies in der SEI.	95
4.59. SEM und TEM möglicher Auswaschungen.	96
4.60. Entladekennlinien der Anoden aller Zellen.	97
4.61. Inkrementelle Kapazität der Anoden aller Zellen.	99
4.62. XPS-F 1s-Peaks.	101
4.63. XPS-C 1s-Tiefenprofile.	104
4.64. $A_{SEI}/A_{C\ 1s}$ als Funktion der Sputterzeit.	105
4.65. SEM der Anoden.	107
4.66. Degradationsmechanismen.	116
A.1. SEM von NCM.	I
A.2. SEM von NCA.	II
A.3. SEM von LMO.	III
A.4. C 1s-XPS-Spektren.	IV
A.5. O 1s-XPS-Spektren.	IV
A.6. Li 1s-XPS-Spektren.	VI

A.7. P 2p-XPS-Spektren.	VI
A.8. Degradationsmechanismen aus 3-Elektrodenzellmessungen.	VII

Tabellenverzeichnis

2.1. Physikalische Lösemitteleigenschaften.	9
4.1. Zyklischerprotokoll der degradierten Zellen.	29
4.2. EoL-Kriterium.	31
4.3. Elektrodenmaße.	36
4.4. Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Kathode.	37
4.5. Partikelgrößen der Phasen der Kathode.	39
4.6. Kapazitätsverluste der Kathoden.	52
4.7. Phasenanteile aus der PITT-Messung.	63
4.8. Phasenspezifische Kapazitätsverluste der Kathoden.	64
4.9. Inaktive NCM-Phasen.	77
4.10. Änderung der Lithiumanteile.	86
4.11. Kapazitätsverluste der Anoden.	98
4.12. XPS-Peakzuordnung.	100
4.13. Phasenanteile Li 1s- und F 1s-Peaks.	102
4.14. SEI-Wachstum	105
A.1. Phasenanteile C 1s- und O 1s-Peaks.	V

Kurzzusammenfassung

Die Degradationsmechanismen kommerzieller 60 Ah-Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) wurden unter dem Einfluss verschiedener Betriebsparameter untersucht und mit einer Begin-of-Life (BoL)-Zelle verglichen. Die Zellen beinhalteten einen Kathodenblend aus $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM) sowie LiMn_2O_4 (LMO) und Graphit als Anodenmaterial. Sowohl die Zyklierung als auch die Lagerung der Zellen führten zum Verlust aktiven Lithiums, wodurch die Kapazität der Zellen abnahm. Aktives Lithium wurde hauptsächlich durch das Wachstum und die Restrukturierung der Solid Electrolyte Interphase (SEI) verbraucht. Die Erhöhung der Zykliertemperatur von 25°C auf 40°C verstärkte diesen Verlust deutlich, wohingegen die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C eine geringfügigere Verstärkung herbeiführte. Die Erhöhung der Lagertemperatur von 40°C auf 60°C führte ebenfalls zu einem starken Anstieg des Aktivlithiumverlusts. Eine Ermüdung der Kathode wurde zudem im Falle aller zyklierten Zellen festgestellt. Die Schichtoxide NCA und NCM bildeten Mikrorisse aus und wiesen Oberflächenveränderungen auf. Letzterer Effekt erhöhte die Überpotentiale und senkte die Ratenbeständigkeit der Kathode, wodurch sich ratenabhängige Kapazitätsverluste der Kathode ergaben. Die Temperaturerhöhung von 25°C auf 40°C verstärkte die Effekte, während die Ratenerhöhung kaum Einfluss darauf nahm. Das LMO zeigte bei 25°C keine signifikante Ermüdung, während bei 40°C ein Verlust von Manganpezies festgestellt werden konnte, welche dem LMO zugewiesen wurden. Dadurch ergab sich für das LMO ein phasenspezifischer Kapazitätsverlust, auf welchen die Änderung der Rate nur einen sehr geringen Einfluss hatte.

Abstract

Degradation mechanisms of commercial 60 Ah lithium ion batteries (LIBs) have been investigated. Different cycling and storage conditions were studied and compared to a cell at the begin of life (BoL). The cells comprised a blended cathode material that consisted of $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM), and LiMn_2O_4 (LMO). The anode material has been graphite. Cycling as well as storage of the cells lead to a loss of active lithium and, therefore, to a loss of cell capacity. Active lithium was primarily consumed by growth and restructuring of the solid electrolyte interphase (SEI). Increasing the cycling temperature from 25°C to 40°C lead to a severe increase in the loss of active lithium, while increasing the charge/discharge rates from 1C/2C to 2C/3C lead to a less pronounced increase. Raising the storage temperature from 40°C to 60°C also lead to a strong increase in loss of active lithium. Additionally to the loss of active lithium, fatigue of the cathode has been observed for the cells that have been cycled. The layered oxides, NCA and NCM, developed microcracks and comprised structural changes within the surface. The latter effect increased the overpotentials and decreased the rate capabilities leading to a rate dependent capacity loss. Increasing the temperature from 25°C to 40°C enhanced these effects, while increasing the rates did not. The LMO did not comprise

a significant fatigue after cycling at 25 °C, while cycling at 40 °C lead to a loss of manganese of the cathode that was ascribed to the dissolution of Mn from the LMO. Therefore, LMO featured a phase specific capacity loss that was slightly affected by the change in the rates.

1. Einleitung

Im Zuge der zunehmenden Industrialisierung und Globalisierung kommt es zu einem fortschreitenden Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre [1]. Der Anstieg führt zu einer Erhöhung der durchschnittlichen globalen Temperaturen um ca. 3 °C bis zum Jahr 2100 [2]. Dieser Treibhauseffekt wird zwar dadurch gemildert, dass ein Teil der Kohlendioxidemissionen von den Ozeanen aufgenommen wird, jedoch versauern diese dadurch zunehmend [3]. Einhergehend mit der globalen Erwärmung sind das Abschmelzen der Polkappen, der damit verbundene Anstieg des Meeresspiegels sowie das zunehmende Auftreten von Unwettern und Dürren [4, 5]. Im neuen Bericht an den *Club of Rome* ist folgende Prognose zu lesen [6]:

„Die Bemühungen, den Lebensstandard zu steigern, sind unweigerlich mit höherem Energieverbrauch verbunden und wir bauen länger auf fossile Energieträger, als es gut ist für das Klima. Das heißt, im Jahr 2052 werden wir auf 40 Jahre immer schnelleren Klimawandel zurückblicken, hervorgerufen durch die andauernde Erderwärmung. Was uns dann bevorstehen könnte, ist ein Klimawandel, der sich selbst verstärkt und dadurch unkontrollierbar wird.“

Zur Vermeidung eines derartigen Szenarios müssen globale politische Richtlinien zur Reduktion von CO₂-Emissionen geschaffen und umgesetzt werden. Beim 11. Treffen zum Kyoto-Protokoll einigten sich im Jahr 2015 alle Länder auf einen gemeinsamen Weltklimavertrag mit dem Ziel, die globale Erwärmung auf weit unter 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau zu begrenzen [7]. Die deutsche Bundesregierung hat bereits zuvor das Ziel erklärt, die jährlichen Kohlendioxidemissionen bis zum Jahr 2020 im Vergleich zum Jahr 1990 um 40% zu senken [8]. Kern dieser Bemühungen ist es, den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung bis zum Jahr 2020 auf 27% zu erhöhen. Da Windkraft und Photovoltaik volatile Energiequellen darstellen, sind langfristig jedoch Energiespeicherkonzepte notwendig, um eine unterbrechungsfreie Energieversorgung zu ermöglichen [9]. Die Bundesregierung hat darüber hinaus das Ziel ausgegeben, bis zum Jahr 2020 eine Million Elektroautos auf deutsche Straßen zu bringen [10] und fördert das Vorhaben seit Juli 2016 mit einer Kaufprämie für Elektrofahrzeuge (BEVs) und Plug-In-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEVs) [11]. Für beide Bereiche, Energiespeicher und Elektromobilität, stellt die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) eine Schlüsselkomponente dar.

LIBs werden bereits in vielen mobilen Geräten wie Smartphones, Laptops oder Elektrowerkzeugen verwendet. Dabei sind diese Batterien je nach Anwendung auf hohe volumetrische oder gravimetrische Energie- und Leistungsdichten optimiert. Die Sicherheit der Batterie während des Betriebs sowie die Minimierung der Kosten spielen

1. Einleitung

ebenfalls eine große Rolle. Aufgrund kurzer Innovationszyklen übersteigt die Lebensdauer der Geräte jedoch nur selten die Lebensdauer ihrer LIBs [12]. Beim Einsatz in BEVs spielt die Lebensdauer der Batterie hingegen eine wichtige Rolle, da die erforderliche Gesamtstrecke eines Autos bei ca. 200.000 km liegt [13] und somit bei einer momentanen durchschnittlichen Reichweite von 100 km 2000 Lade- und Entladezyklen notwendig sind [14]. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob LIBs nach dem Einsatz in BEVs auch in einer sekundären Anwendung, z.B. als stationärer Energiespeicher, eingesetzt werden können. Um die Lebensdauer von LIBs und mögliche sekundäre Einsatzmöglichkeiten abzuschätzen, ist ein detailliertes Verständnis der Ermüdungs- und Alterungsmechanismen eines bestimmten Batterietyps unter verschiedenen Betriebsbedingungen unverzichtbar.

Es existieren zahlreiche Publikationen, die versuchen, allgemeingültige Degradationsmechanismen von LIBs aufzustellen [12, 15–18]. Vetter et al. stellten z. B. eine umfangreiche Liste von Vorgängen auf, die zu Kapazitäts- und Leistungsverlusten von LIBs führen können [12]. Diese reichten von Korrosion der Stromableiter über Veränderungen der Porosität der Elektroden bis hin zu Ko-Einlagerungen von Elektrolytmolekülen während des Zyklierens. Nichtsdestotrotz zeigt jedes LIB-System eigene Charakteristika, die sowohl von der Zellchemie als auch von den Betriebsbedingungen abhängen und deshalb nicht vollständig mithilfe von Modellen vorausgesagt werden können, wodurch eine separate Untersuchung jedes LIB-Systems notwendig wird [19].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerzielle 60 Ah-LIBs untersucht, die ca. 2000 Lade- und Entladezyklen unter verschiedenen Betriebsbedingungen erfahren haben. Neben Temperaturen von 25 °C und 40 °C wurden auch die Lade- und Entladeraten von 1C/2C (Laden/Entladen) zu 2C/3C variiert. Darüber hinaus wurden Zellen bei 40 °C und 60 °C über einen Zeitraum von 600 bzw. 360 Tagen gelagert. Die degradierten Zellen wurden dabei alle mit einer nicht-degradierten Begin-of-Life (BoL)-Zelle verglichen.

Die Anode der Zellen besteht aus Graphit, welches das meistgenutzte kommerzielle Anodenmaterial darstellt. Dies liegt einerseits daran, dass es relativ kostengünstig ist und andererseits eine relativ hohe spezifische Kapazität sowie einen sehr flachen Potentialverlauf aufweist [20]. Trotz dieser Vorteile sind die meisten kommerziellen Elektrolyte nicht stabil gegenüber dem niedrigen Potential des Graphits, weshalb sich eine ionendurchlässige, elektronisch nicht leitfähige Schutzschicht auf den Graphitpartikeln bildet, die Solid Electrolyte Interphase (SEI) [21]. Das Wachstum und die andauernde Umstrukturierung der SEI gehen mit dem Konsum aktiven Lithiums einher und sind damit kritische Beiträge zur Verminderung der Lebensdauer einer LIB [12]. Lithiumionen, die an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen und dabei zwischen Anode und Kathode bewegt werden können, werden als aktives Lithium bezeichnet.

Die Kathode besteht aus einem dreiphasigen Blend, der sich aus den Komponenten $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM) sowie LiMn_2O_4 (LMO) zusammensetzt. Die Schichtoxide NCA und NCM sind zwei der kommerziell am

meisten verwendeten Aktivmaterialien in Kathoden. Dies liegt einerseits an der relativ großen spezifischen Kapazität und andererseits an der recht guten Zyklenstabilität [22, 23]. LMO ist ebenfalls eines der kommerziell am meisten verwendeten Kathodenmaterialien. Neben der relativ guten Ratenbeständigkeit aufgrund der dreidimensionalen Lithiumdiffusionswege zeichnet es sich vor allem durch seine recht geringen Kosten aus [23, 24]. Dennoch findet beim LMO bei erhöhten Temperaturen eine Auflösung der Mangan-Spezies statt, was zu einer Verringerung der Lebensdauer führt [25]. Teilweise lässt sich diese Auflösung jedoch durch Oberflächenmodifikationen sowie Dotierungen unterdrücken [26, 27].

Der Übergang von einphasigen Systemen zu einem Blend resultiert aus der Erwartung, dass die negativen Eigenschaften der Einzelphasen minimiert werden, während sich die positiven Eigenschaften aufsummieren können. Beispielsweise wird durch Mischen von NCA, das eine größere spezifische Kapazität, eine größere chemische Stabilität, aber eine geringere thermische Stabilität als LMO hat und LMO, das ein höheres Potential gegenüber Li^+/Li , eine bessere Ratenbeständigkeit sowie niedrigere Kosten als NCA aufweist, ein Blend generiert, dessen Kosten-, Energie-, Leistungs- und Sicherheitscharakteristika die des reinen NCA übertreffen sollten [28]. Von einem NCA-LMO-Blend wurde berichtet, dass die Ratenbeständigkeit des Blends oberhalb der des reinen NCA lag [29]. Simulationen zeigten darüber hinaus, dass durch Hinzufügen von NCA zu einer LMO-Kathode die mechanischen Spannungen im LMO während der Lithiumein- und auslagerung gesenkt werden konnten [30]. Zudem wurde berichtet, dass sowohl in Blends aus LMO und NCA [31, 32] als auch in Blends aus LMO und NCM die Auslösung der Mangan-Spezies bei erhöhten Temperaturen verringert werden konnte [33].

Das Ziel dieser Arbeit ist, Veränderungen der Elektrodenmaterialien aufgrund des Zyklierens sowie aufgrund der Lagerung bei je zwei verschiedenen Temperaturen aufzudecken und Veränderungen der Lithiumeinlagerungs- und -auslagerungsprozesse festzustellen. Darüber hinaus werden phasenspezifische Beiträge des Blends zum Kapazitätsverlust der Zellen bestimmt. Nach einer Grundcharakterisierung der einzelnen Zellen mittels elektrochemischer Methoden werden Materialveränderungen mit elektronenmikroskopischen, spektroskopischen und Diffraktionsmethoden untersucht. Aus den gewonnenen Ergebnissen sollen Rückschlüsse auf die Lebensdauererwartungen der Zellen und auf Optimierungsmöglichkeiten der Betriebsbedingungen gezogen werden.

2. Theorie

Im Folgenden werden die Grundlagen elektrochemischer Prozesse beschrieben, ein Überblick über verfügbare Batterietechnologien gegeben und das Prinzip der LIB erläutert. Die grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien werden vorgestellt und bekannte Herausforderungen im Zusammenhang mit der Verwendung in LIBs beleuchtet.

2.1. Elektrochemische Grundlagen

2.1.1. Elektrochemisches Potential und Zellspannung

Das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i$ ist eine thermodynamische Größe, die die Konzepte von Energiespeicherung in Form von chemischem Potential μ_i und Elektrostatik miteinander vereint [34]. Im Gleichgewichtsfall zwischen elektrochemischen Systemen gilt für die Gibbs-Energie G

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i, \quad (2.1)$$

wobei S die Entropie, T die Temperatur, V das Volumen, p der Druck, N_i die Stoffmenge der i -ten Spezies, z_i die Ladung der i -ten Spezies, F die Faraday-Konstante ($F \approx 96485 \text{ C mol}^{-1}$ [34]) und φ das elektrische Potential am Ort der i -ten Spezies sind [35]. Aus Gleichung 2.1 folgt für das elektrochemische Potential der i -ten Spezies einer Phase α

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}. \quad (2.2)$$

Experimentell sind nur diese Werte oder die Differenz der elektrochemischen Potentiale zweier Phasen α und β

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha) \quad (2.3)$$

zugänglich [35]. In einer elektrochemischen Zelle finden die chemischen Reaktionen an den Elektroden statt und können durch folgende allgemeine Beziehungen ausgedrückt werden [34]:



2. Theorie

Dabei nehmen an einer Elektrode a Moleküle von A z Elektronen auf, um b Moleküle von B zu bilden, während an der anderen Elektrode c Moleküle von C z Elektronen abgeben um d Moleküle von D zu bilden. Gleichung 2.4 entspricht der Reduktion, während Gleichung 2.5 der Oxidation entspricht. Die Gesamtzellreaktion, die sich aus der Summe der beiden Halbzellreaktionen ergibt, wird durch Gleichung 2.6 beschrieben [34]. Die Änderung der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen ist in diesem Fall

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (2.7)$$

wobei E^0 die elektromotorische Kraft widerspiegelt. Abseits der Standardbedingungen ergibt sich die Leerlaufspannung V_{OC} mithilfe der Nernst-Gleichung zu

$$V_{OC} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_i^B a_i^D}{a_i^A a_i^C} \right), \quad (2.8)$$

wobei a_i die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Spezies und R die universelle Gaskonstante ($R \approx 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) sind [34]. Im Gleichgewichtsfall ($\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$) folgt aus Gleichung 2.3 für die Leerlaufspannung zwischen zwei Elektroden, Anode (A) und Kathode (C),

$$V_{OC} = -\frac{1}{zF} (\mu_i^A - \mu_i^C). \quad (2.9)$$

Die nominelle Zellspannung V_{nom} ergibt sich aus Energiebeiträgen aus Elektronen- sowie Ionentransfers. Dabei bestimmt die Austrittsarbeit die Energiebeiträge des Elektronentransports, während die kristallographische Struktur die zur Bewegung der Ionen notwendige Energie bestimmt. Deshalb müssen sowohl die Bandstruktur als auch die Barrierhöhen für die Ionenbewegung für die nominelle Zellspannung berücksichtigt werden [34].

2.1.2. Batterien

Jede Zelle besteht aus einer positiven Elektrode (Kathode) und einer negativen Elektrode (Anode), die physikalisch voneinander getrennt in einem Elektrolyten vorliegen (siehe Abb. 2.2). Um einen elektrischen Kontakt der Elektroden zu vermeiden, wird bei Verwendung eines flüssigen Elektrolyts ein poröser Separator zwischen Anode und Kathode gebracht, der für den Elektrolyten durchlässig ist. Der Elektrolyt ist grundsätzlich ionisch leitfähig, aber nicht elektronisch leitfähig. Sobald zwei oder mehr Zellen elektrisch miteinander verbunden sind, ist von einer Batterie bzw. einem Batteriepack die Rede [36].

Die Energiedichte ist eine wichtige Größe zum Vergleich verschiedener Batteriesysteme. Sie wird häufig als volumetrische (Wh l^{-1}) oder gravimetrische (Wh kg^{-1}) spezifische Energie angegeben und wird durch Entladen bei einem angemessenen Strom bestimmt [34]:

$$E = V_{nom} Q_{th}. \quad (2.10)$$

Dabei ist Q_{th} die spezifische volumetrische oder gravimetrische Kapazität. Die theoretische gravimetrische Kapazität kann aus dem Faraday-Gesetz mithilfe der molaren Masse M der limitierenden Elektrode zu

$$Q_{\text{th}} = \frac{zF}{M} \approx \frac{z}{M} \cdot 26,8 \text{ Ah mol}^{-1} \quad (2.11)$$

bestimmt werden [34]. Neben der spezifischen Energie spielt auch die spezifische Leistung (Wh l^{-1} bzw. Wh kg^{-1}) eine große Rolle bei der Bewertung von Batterien.

Grundsätzlich wird zwischen Primärzellen bzw. -batterien, die nicht wiederaufladbar sind und Sekundärzellen bzw. -batterien, welche wiederaufladbar sind, unterschieden. Letztere werden auch als Akkumulatoren bezeichnet. Im Folgenden werden ausschließlich Akkumulatoren behandelt. Es gibt verschiedene Batterietypen, die für Elektromobilitätskonzepte in Frage kommen. Dazu zählen u. a. Blei-Säure-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid-, Hochtemperatur- sowie Lithium-Ionen-Batterien. Ein detaillierter Überblick über deren Vor- und Nachteile kann z. B. in [37] nachgeschlagen werden. Abbildung 2.1 fasst in einem Ragone-Plot, in dem die spezifische Leistung gegen die spezifische Energie aufgetragen ist, die Daten der Batterietypen zusammen, die für einen Einsatz in der Elektromobilität geeignet sind. Unverkennbar stellt die Lithium-Ionen-Batterie den Batterietyp mit der besten Performance dar, weshalb dieser im folgenden Abschnitt behandelt werden soll.

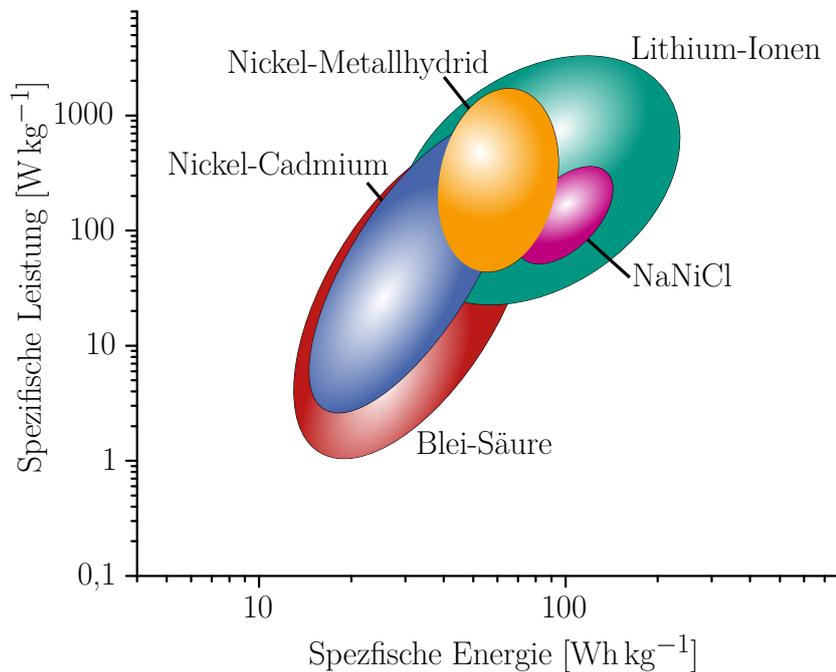


Abbildung 2.1.: Ragone-Plot ausgewählter elektrochemischer Energiespeicher, nach [38] (Datenbankstand 13.06.2017).

2.2. Lithium-Ionen-Batterie

Der prinzipielle Aufbau einer LIB ist in Abschnitt 2.1.2 beschrieben und ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Sowohl bei der Anode als auch bei der Kathode handelt es sich dabei um Interkalationsmaterialien. Li^+ -Ionen werden während des Ladens und Entladens durch den Elektrolyten, der auch den Separator durchdringt, zwischen Anode und Kathode hin- und hergeschoben [36].

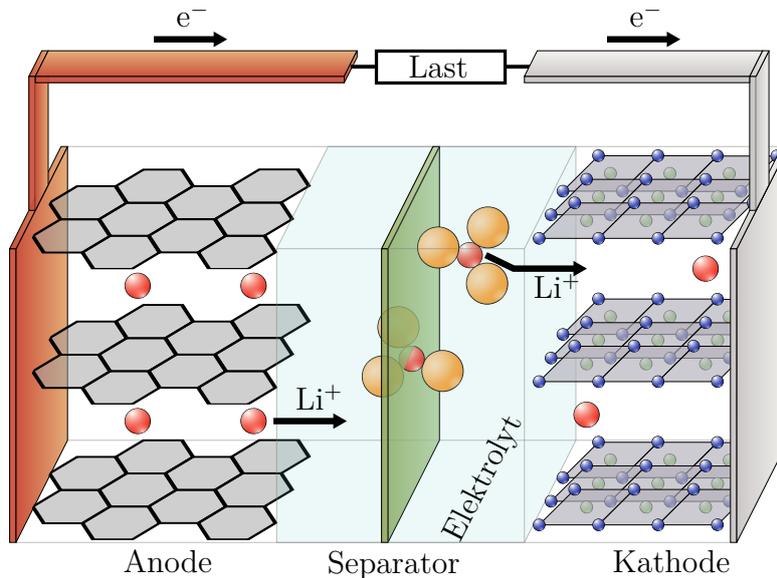


Abbildung 2.2.: Skizze einer LIB während des Entladens.

2.2.1. Elektrolyt

Neben Polymerelektrolyten und Festkörperelektrolyten, die ionenleitend sind, gibt es ionenleitende Flüssigelektrolyte, die sich aus Lösemittel und Leitsalz zusammensetzen [39]. Das Leitsalz ist im Fall der LIB ein Lithiumsalz. Im Folgenden sollen nur nicht-wässrige Flüssigelektrolyte betrachtet werden.

2.2.1.1. Lösemittel

Die Ansprüche an das Lösemittel sind vor allem eine gute Löslichkeit des Leitsalzes in relativ hoher Konzentration sowie eine gute Mobilität des Lithiumkations. Außerdem sollte das Anion des Leitsalzes inert gegenüber dem Lösemittel sein [34]. Darüber hinaus sollte das Lösemittel in einem großen Temperaturbereich flüssig bleiben, um den möglichen Betriebsbereich der Batterie zu maximieren [39]. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, darunter die Schmelztemperatur T_M , die Siedetemperatur T_B , die relative Dielektrizitätszahl ϵ , die dynamische Viskosität η , das Dipolmoment p sowie die Dichte ρ von Dimethylcarbonat (DMC),

Lösemittel	T_M [°C]	T_B [°C]	ϵ (25 °C) [-]	η [cP]	p [Debye]	ρ [g cm ⁻³]
DMC	4,6	91	3,107	0,59 (20 °C)	0,76	1,063
EC	36,4	248	89,78	1,90 (40 °C)	4,61	1,321
EMC	-53,0	110	2,958	0,65 (25 °C)	0,89	1,006

Tabelle 2.1.: Physikalische Eigenschaften ausgewählter Lösemittel. Aus [34].

Ethylencarbonat (EC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) zusammengefasst. Daten weiterer Lösemittel sind z. B. in [34] zu finden. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass EC ein polares Lösemittel ist und daher gut geeignet ist, um mögliche Leitsalze einfach zu lösen. Andererseits ist die Viskosität von EC recht hoch und damit die Lithium-Ionen-Mobilität relativ gering. Die Schmelztemperatur von EC liegt zudem oberhalb der Zimmertemperatur. Im Gegensatz dazu zeigen DMC und EMC deutlich bessere Ionenleitfähigkeiten, einen größeren Flüssigtemperaturbereich, sind aber deutlich weniger polar als EC. Um die positiven Eigenschaften der Lösemittel mit einander zu kombinieren, werden in kommerziellen Batterien sehr häufig Mischungen aus zwei oder drei Lösemitteln verwendet [40]. Als positiver Nebeneffekt kommt es dabei zu einer weiteren Absenkung des Schmelzpunkts und damit verbunden zu einer Vergrößerung des Betriebsbereichs der Batterien [39].

2.2.1.2. Leitsalz

Idealerweise sollte ein Leitsalz intrinsisch thermisch und elektrochemisch stabil, in einem angemessenen Lösemittel gut löslich, aber in diesem trotzdem chemisch stabil sein sowie eine gute Ionenleitfähigkeit zeigen und nicht toxisch sein. Obwohl es nicht alle gewünschten Eigenschaften aufweist, ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) das in kommerziellen Batterien am häufigsten verwendete Leitsalz, da es die meisten essentiellen Eigenschaften zeigt. Vor allem die recht gute ionische Leitfähigkeit in organischen Lösemitteln (10,7 mS cm⁻¹ in 1 M EC/DMC) machen LiPF₆ zu einem der effizientesten Leitsalze für LIBs. Zu den Nachteilen zählen die schlechte thermische Stabilität sowie die hohe Reaktivität bei Berührung mit Wasser [39]. Neben LiPF₆ sind vor allem LiBF₄, LiClO₄ sowie Li(CF₃SO₂)₂N bekannte Leitsalze, deren Eigenschaften z. B. in [40] nachgeschlagen werden können.

2.2.2. Anode

An der negativen Elektrode läuft als spontane Reaktion die Oxidation ab, weshalb sie im Folgenden auch im Fall des Ladens als Anode bezeichnet wird. Das Anodenmaterial beeinflusst dabei die Energie- und Leistungsdichte, sowie die Lebensdauer einer LIB. Um die Performance einer LIB zu maximieren, sollten Anodenmaterialien ein sehr geringes Potential gegenüber Li⁺/Li aufweisen, um mit einer entsprechenden Kathode eine große Zellspannung generieren zu können. Weiterhin sollten keine großen Veränderungen in der Kristallstruktur während der Reaktion mit Lithium

2. Theorie

stattfinden, um mechanische Spannungen im Kristallgitter und damit verbundene Verringerungen der Reversibilität der Reaktion zu vermeiden, was zu schlechten Lebensdauereigenschaften führen würde. Das Anodenmaterial sollte zudem sowohl eine gute elektronische als auch eine gute ionische Leitfähigkeit aufweisen [40].

Der Großteil der kommerziell genutzten Anodenmaterialien ist kohlenstoffbasiert, jedoch gibt es auch Anodenmaterialien, die nicht auf Kohlenstoff basieren. Dabei handelt es sich einerseits um Systeme, wie Al-Li oder Si-Li, die intermetallische Phasen ausbilden. Das System Si-Li kann eine intermetallische Phase mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ausbilden, sodass pro Siliziumatom 4,4 Lithiumionen aufgenommen werden können. Gegenüber Graphit, das bei der Ausbildung von LiC_6 lediglich ein Lithiumion pro 6 Kohlenstoffatomen aufnehmen kann, ist die theoretische Kapazität von Si-Li daher um eine Größenordnung größer. Jedoch ist die Lebensdauer von Siliziumanoden gering, da die Reaktion mit Lithium mit einer starken Volumenänderung einhergeht und sich so sehr schnell Risse im Material bilden und ausbreiten können [40].

Andererseits können Metalloxide als Anodenmaterialien eingesetzt werden. Einer der bekanntesten Vertreter ist dabei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Es zeichnet sich dadurch aus, dass die Volumenänderung während der Lithiuminterkalation und -deinterkalation sehr gering ist ($<1\%$). Darüber hinaus zeigt es einen sehr flachen Potentialverlauf. Der Vorteil, dass das Potential mit 1,5 V vs. Li^+/Li im Stabilitätsbereich der gängigsten Elektrolyten liegt, ist gleichzeitig der größte Nachteil, da dadurch die Gesamtzellspannung im Vergleich zum Graphit um über 1 V niedriger ist. Weitere Anodenmaterialien stellen z. B. Nitride dar [40].

Gegenüber den oben aufgeführten Anodenmaterialien bieten kohlenstoffbasierte Anoden teilweise größere spezifische Kapazitäten und weisen ein geringeres Redoxpotential auf, wodurch die Zellspannung gegenüber Kathoden ansteigt. Darüber hinaus zeigen sie eine größere Lebensdauer als z. B. die Lithiumlegierungen, da sie eine größere strukturelle Stabilität während der Lithiierung und Delithiierung aufweisen. Sie sind zudem günstig und in großer Menge zugänglich. Die meisten nicht-graphitischen Kohlenstoffe besitzen wie Graphit eine planare hexagonale Struktur, zeigen jedoch keine langreichweitige Ordnung in der c -Richtung. Ihre Struktur ist durch amorphe Bereiche, die mehr graphitische Elemente einbettet bzw. miteinander vernetzt, gekennzeichnet. Die Verwendung von nicht-graphitischen Kohlenstoffen ist aus zwei Gründen attraktiv. Einerseits bewirkt die Vernetzung der graphitischen Bereiche, dass eine mögliche Co-Interkalation von solvatisiertem Lithium mechanisch unterbunden werden kann. Andererseits bieten nicht-graphitische Kohlenstoffe mehr Plätze zur Anlagerung von Lithium als Graphit, wodurch eine höhere spezifische Kapazität als beim Graphit erreicht werden kann. Die größten Nachteile dieser Kohlenstoffe stellen die in vielen Fällen beobachteten stark irreversiblen spezifischen Kapazitäten sowie teils große Hysteresen in Lade- und Entladezyklen dar. [39]. Aus diesem Grund stellen graphitische Kohlenstoffe das am häufigsten verwendete kommerzielle Anodenmaterial dar [20].

2.2.2.1. Graphit

Graphit besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die ein planares hexagonales Netzwerk, das einer Honigwabenstruktur gleicht, ausbilden. Diese Schichten werden auch als Graphen-Schichten bezeichnet. Van-der-Waals-Kräfte zwischen einzelnen Graphen-Schichten bieten eine schwache Kohäsion, sodass sich die geschichtete Graphitstruktur ausbildet. Die häufigste Schichtfolge beim Graphit ist AB (hexagonaler Graphit), eine ABC-Stapelung (rhomboedrischer Graphit) ist jedoch auch möglich. Lithium kann an den prismatischen Ebenen in die Struktur interkaliert werden, während die Interkalation durch die Basalebene nur an Defekten möglich ist [39]. Unter Standardbedingungen kann ein Lithiumatom pro sechs Kohlenstoffatomen in die Struktur interkaliert werden, wodurch sich die Teilreaktion an der Anode zu



ergibt. Während der Lithiuminterkalation verändert sich die Stapelfolge der Graphenschichten zu AA-Stapelung [39]. Für $x = 1$ ergibt sich nach Gleichung 2.11 die theoretische Kapazität von Graphit somit zu $Q_{th}^{Graphit} \approx 372 \text{ mAh g}^{-1}$.

Während der Interkalation von Lithium durchläuft der Graphit verschiedene periodische Anordnungen von unbesetzten Schichten zwischen den Lithium-Gastspesies, welche Stages genannt werden. Dieser stufenförmige Prozess kann durch einen Stage-Index s , der die Anzahl an Graphen-Schichten zwischen zwei Lithium-Schichten widerspiegelt, beschrieben werden und ist in Abbildung 2.3 dargestellt [39]. In der Stage II L mit der nominalen Zusammensetzung LiC_{18} gibt es keine langreichweitige Ordnung zwischen den Schichten, weshalb sie als Flüssig-Typ der Stage II benannt wird [41].

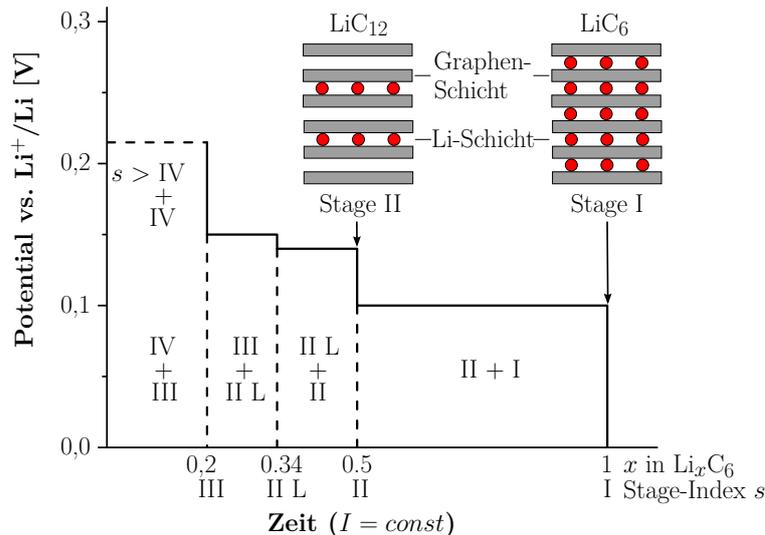


Abbildung 2.3.: Staging der Graphit-Anode in Abhängigkeit vom Lithierungsgrad, nach [39].

2. Theorie

Das Staging resultiert aus der benötigten Energie um die van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei benachbarten Graphen-Lagen zu überwinden und Lithium einzulagern. Die repulsiven Kräfte zwischen den Lithiumspezies reichen dafür nicht aus, sodass nur wenige, aber stark besetzte, van-der-Waals-Lücken gegenüber einer zufälligen Verteilung der Lithiumspezies energetisch bevorzugt werden [39].

Alle bekannten Elektrolyte sind thermodynamisch instabil gegenüber lithiiertem Graphit, weshalb sich beim ersten Laden an allen Stellen, die mit Elektrolyt in Kontakt kommen, eine Schutzschicht ausbildet. Diese Schicht wird als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet. Ihre Ausbildung führt dazu, dass Lade- und Entladeprozess der ersten Zyklen beim Graphit nicht vollständig reversibel ablaufen, da besonders bei der ersten Reduktion des Graphits Elektrolytkomponenten reduziert werden und aktives Lithium verbraucht wird [39]. Die SEI sollte für Lithiumionen, aber nicht für andere Elektrolytkomponenten oder Elektronen durchlässig sein und somit einerseits die geladene Elektrode vor Korrosion sowie andererseits die Elektrolytkomponenten vor weiterer Zersetzung schützen. Während des fortschreitenden Zyklierens der Anode kommt es jedoch zu verschiedenen Degradationsmechanismen, welche in Abb. 2.4 skizziert sind.

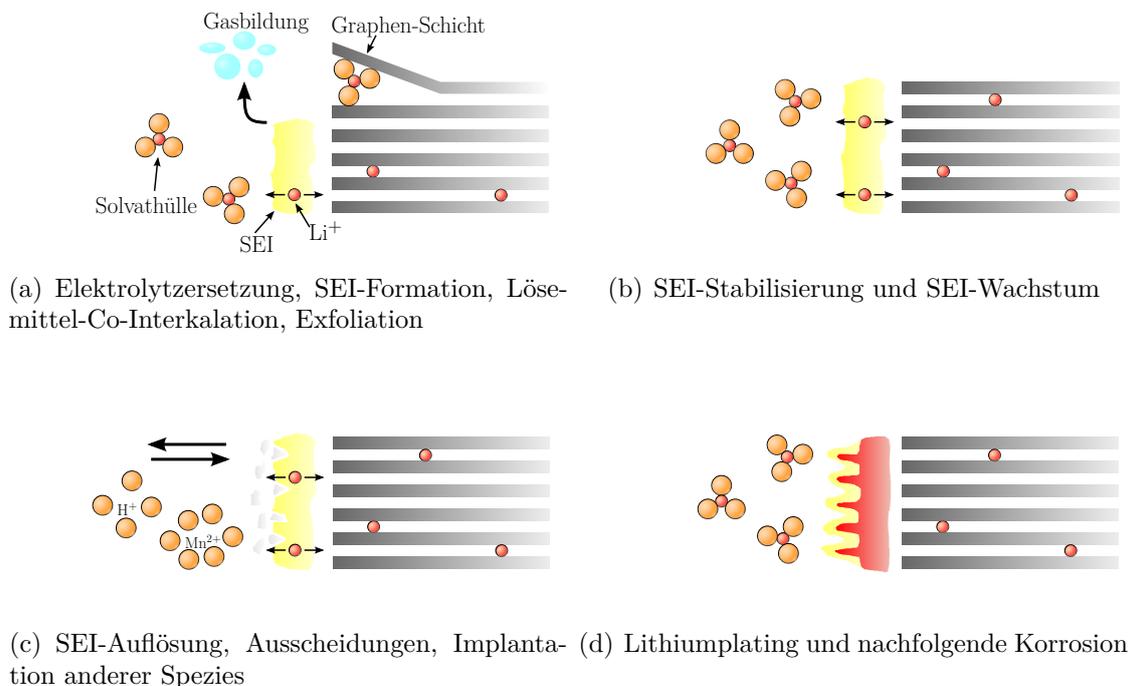


Abbildung 2.4.: Veränderungen an der Graphit/Elektrolyt-Grenzfläche, nach [12].

Das liegt u. a. daran, dass auch andere Spezies in die SEI implantiert werden können, aber auch solvatisierte Lithiumionen durch die SEI diffundieren können und dort mitsamt der Solvathülle in den Graphit interkaliert werden. Letzteres führt zu einem Aufbrechen der Graphit-Struktur (Exfoliation) und somit zu einer irreversiblen Schädigung. Darüber hinaus können Bestandteile der SEI während des Zyklierens

herausgelöst werden oder die SEI aufbrechen, sodass es zum Kontakt zwischen Elektrolyt und Graphit kommt. Hierdurch wird weiterer Elektrolyt zersetzt, sodass ein kontinuierlicher Stabilisierungs- und Wachstumsprozess der SEI stattfindet. Ist die Lithiumdiffusion durch die SEI schneller als die Interkalation der Lithiumspezies in den Graphit, z. B. bei tiefen Temperaturen, kann es zur Abscheidung metallischen Lithiums auf der Graphitoberfläche kommen. Bei diesem als Lithiumplating bezeichneten Phänomen kann es zum Wachstum des metallischen Lithiums durch die SEI und somit zu einem Kontakt zwischen Lithiummetall und Elektrolyt kommen, was darin resultiert, dass sich auf dem Lithium eine neue SEI ausbildet [12]. Bei allen Prozessen, bei denen Lithium für die Bildung der SEI verbraucht wird oder aufgrund von nicht mehr elektrisch zugänglichen Lithiumabscheidungen nicht mehr an den De-/Interkalationsprozessen teilnehmen kann, wird aktives Lithium verloren, wodurch die Kapazität der Zelle sinkt [39].

2.2.3. Kathode

An der positiven Elektrode läuft als spontane Reaktion die Reduktion ab, weshalb sie im Folgenden auch im Fall des Ladens als Kathode bezeichnet wird. Das Kathodenmaterial sollte ein einfach reduzier- sowie oxidierbares Ion enthalten, was in den meisten Fällen durch die Verwendung eines Übergangsmetalls erreicht wird. Es sollte darüber hinaus eine reversible Reaktion mit Lithium durchlaufen, weshalb es sich um Interkalationsmaterialien handeln sollte. Zur Erhöhung der Energiedichte einer Zelle sollte das Kathodenmaterial sowohl eine hohe spezifische Kapazität als auch ein hohes Potential gegenüber Li^+/Li aufweisen. Außerdem sollte das Material eine schnelle Reaktion mit Lithium sowohl bei der Interkalation als auch bei der Deinterkalation zeigen, um die Leistungsdichte einer Zelle zu erhöhen. Neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit sollte das Material auch bei Überladung oder Tiefentladung strukturell stabil sein [42].

Die drei kommerziell am häufigsten verwendeten Klassen von Kathodenmaterialien, die die genannten Anforderungen jedoch jeweils nur teilweise erfüllen können, sind die ternären Schichtoxide, die Lithium-Mangan-Spinelle sowie die Olivin-Phosphate. Der bekannteste Vertreter letzterer ist LiFePO_4 (LFP). Unter allen polyanionischen Kathodenmaterialien zeigt es mit $\approx 170 \text{ mAh g}^{-1}$ die höchste spezifische Kapazität bei moderaten Raten. Weitere Vorteile von LFP sind geringe Kosten, Ungiftigkeit und eine hohe Sicherheit bei Anwendungen in BEVs oder PHEVs. Zudem ist der Potentialverlauf während des Ladens und Entladens sehr flach. Die Nachteile liegen in dem gegenüber Li^+/Li mit ca. 3,5 V geringen Potential und in der schlechten elektronischen Leitfähigkeit, die jedoch durch Nanoskalierung des Kathodenmaterials und minimale Kohlenstoffbeschichtung überwunden werden kann [34, 36].

Die bekannteste Gruppe der ternären Schichtoxide sind die Verbindungen vom Typ LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$) sowie deren zugehörige Oxide vom Typ $\text{Li}(\text{CoM}^\dagger)\text{O}_2$, bei denen M^\dagger eines oder mehrere substituierte Elemente ($M^\dagger = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{B}, \text{Mg}$, etc.) darstellt. LiCoO_2 (LCO) ist dabei das prototypische Kathodenmaterial und wurde bereits 1991 von Sony in kommerziellen Batterien verbaut. Heutzutage werden

2. Theorie

Verbindungen wie $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM) in kommerziellen Batterien verbaut. Diese werden im folgenden Abschnitt genauer betrachtet. Der bekannteste Vertreter der Lithium-Mangan-Spinelle ist LiMn_2O_4 (LMO), das in Abschnitt 2.2.3.2 detailliert betrachtet wird [34].

2.2.3.1. NCA/NCM

NCA und NCM zeigen in der Praxis eine höhere spezifische Kapazität als LCO, obwohl die theoretischen spezifischen Kapazitäten, die sich nach Gleichung 2.11 ergeben, mit $\approx 274 \text{ mAh g}^{-1}$ (LCO), $\approx 278 \text{ mAh g}^{-1}$ (NCM) sowie $\approx 279 \text{ mAh g}^{-1}$ (NCA) dicht beieinander liegen. NCA und NCM sind in geladenen Zuständen thermisch stabiler als LCO. Darüber hinaus liegt der Anteil von Cobalt, dem teuersten Rohstoff gegenüber Mangan, Nickel und Aluminium, deutlich unterhalb dem des LCO, sodass NCA und NCM kostengünstiger sind [39]. Sowohl NCA als auch NCM kristallisieren in der $R\bar{3}m$ -Struktur, deren isostrukturelles Mineral das $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ist [42]. Die Struktur besteht aus benachbarten MO_2 -Schichten, zwischen denen jeweils eine Schicht mit Lithium-Ionen liegt, wie Abbildung 2.5 verdeutlicht [34].

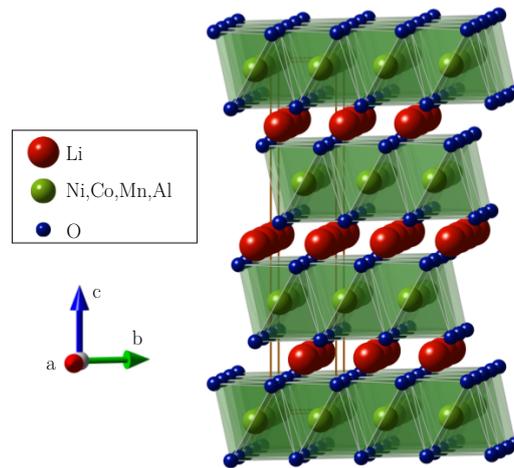
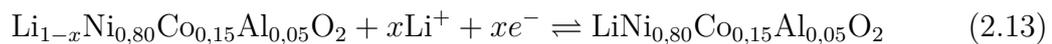
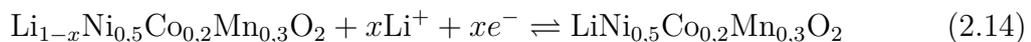


Abbildung 2.5.: $R\bar{3}m$ -Kristallstruktur der Schichtoxide [43].

Beim Laden des Kathodenmaterials werden die Lithium-Ionen aus dieser Schicht ausgelagert und beim Entladen wieder eingelagert, sodass sich zweidimensionale Diffusionswege für Lithium-Ionen ergeben und eine reversible Ein- und Auslagerung der Lithiumspezies gewährleistet ist. Die Teilreaktionen an der Kathode ergeben sich somit zu



für NCA sowie zu



für NCM. Dabei ist $x \leq 1$, jedoch führt der Lithiumausbau bis zu größeren Werten nahe $x = 1$ zur chemischen Instabilität der Schichtoxide. Die MO_6 -Oktaeder besitzen jeweils gemeinsame Kanten, woraus die $M-M$ -Interaktion resultiert. Aufgrund der Mischvalenz der Übergangsmetallionen und der damit verbundenen Delokalisierung der Elektronen weist das Material eine gute elektronische Leitfähigkeit auf [39].

Kommerzielle Zellen mit NCA oder NCM zeichnen sich vor allem durch eine hohe spezifische Energie sowie eine hohe Lebensdauer aus. Sie zeigen eine moderate spezifische Leistung, sind jedoch gegenüber Zellen mit anderen Materialien deutlich teurer [23]. Die Schichtoxide zeigen zudem in einem stark delithiierten Zustand bei hohen Temperaturen ($> 120^\circ\text{C}$) eine Freisetzung von Sauerstoff. Dieser kann wiederum den Elektrolyten entzünden, wodurch weitere Wärme freigesetzt wird. Der Effekt wird als „Thermal Runaway“ bezeichnet und stellt ein Sicherheitsrisiko bei kommerziellen Zellen dar. Bei LCO beginnt die thermische Reaktion bei der geringsten Temperatur, weshalb es das unsicherste Schichtoxid ist. Bei NCM tritt dieser Effekt erst bei höheren Temperaturen auf, weshalb es sicherer als LCO und NCA ist. Nichtsdestotrotz ist die Sicherheit kommerzieller Zellen mit NCA oder NCM aufgrund des Thermal Runaways geringer als die von Zellen mit LFP oder LMO [22].

2.2.3.2. LMO

Der bekannteste und am häufigsten eingesetzte Lithium-Mangan-Spinell LMO kristallisiert in der $Fd\bar{3}m$ -Struktur, deren isostrukturelles Mineral der Spinell ($MgAl_2O_4$) ist [42]. Dabei besetzen die Li^+ -Ionen die tetraedrischen 8a-Plätze und die $Mn^{3+/4+}$ -Ionen die oktaedrischen 16d-Plätze der kubisch dicht gepackten Sauerstoffmatrix, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist [39].

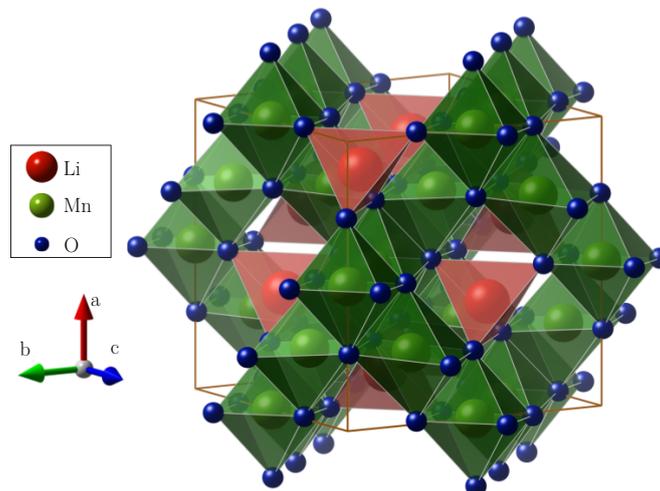


Abbildung 2.6.: $Fd\bar{3}m$ -Kristallstruktur des LMO [43].

Auch LMO zeigt aufgrund der gemeinsamen Kanten der MnO_6 -Oktaeder Mn-Mn-Interaktionen. Aufgrund der $Mn^{3+/4+}$ -Mischvalenz und der damit verbundenen De-

2. Theorie

lokalisierung der Elektronen weist LMO eine gute elektronische Leitfähigkeit auf. Durch die unbesetzten oktaedrischen 16c-Plätze ergeben sich für die Lithium-Ionen dreidimensionale Diffusionswege innerhalb der Kristallstruktur, worin die gute Lithium-Ionen-Leitfähigkeit des LMO begründet liegt [39]. Die Teilreaktion an der Kathode ergibt sich zu



Die theoretische Kapazität ergibt sich nach Gleichung 2.11 zu $\approx 148 \text{ mAh g}^{-1}$, was deutlich unterhalb der theoretischen Kapazitäten von NCA sowie NCM liegt und dazu führt, dass LMO-Zellen eine relativ geringe spezifische Energie aufweisen. Die Lithiumeinlagerung bzw. -auslagerung findet bei 4 V vs. Li^+/Li statt, was in kommerziellen Batterien zusammen mit der guten Entladeratenbeständigkeit zu einer guten spezifischen Leistung führt. Weitere Vorteile des LMO sind die geringen Kosten, da Mangan günstiger als beispielsweise Cobalt oder Nickel ist, sowie die hohe Sicherheit von LMO-Zellen. Dem gegenüber steht eine geringe Lebensdauer, die hauptsächlich auf die Auflösung von Manganspezies während des Zyklierens zurückzuführen ist [39].

2.2.3.3. Blend

Wie bisher in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, weist jedes Kathodenmaterial Vor- und Nachteile auf. Zellen mit NCA und NCM zeigen eine hohe spezifische Energie und lange Lebensdauer, sind jedoch teuer und unsicher. Zellen mit LFP weisen eine hohe Sicherheit und lange Lebensdauer auf, haben jedoch eine sehr geringe spezifische Energie. Mit LMO ausgestattete Zellen zeigen eine hohe spezifische Leistung und sind kostengünstig, haben dafür jedoch eine geringe spezifische Energie sowie eine kurze Lebensdauer. Zusammen mit LCO sind diese Performance-Kriterien in Abbildung 2.7 zusammengefasst.

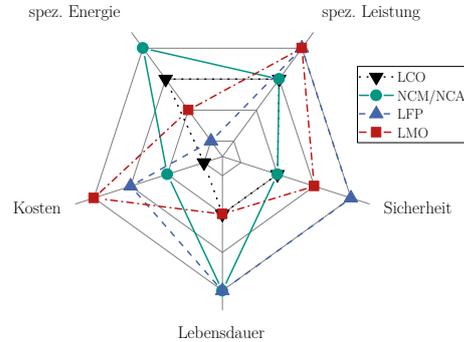


Abbildung 2.7.: Performance-Kriterien für verschiedene Kathodenmaterialien, nach [23].

Durch das Mischen verschiedener Kathodenmaterialien entsteht die Erwartungshaltung, die Nachteile der einzelnen Materialien übergehen zu können, während sich die Vorteile kombinieren. Es wird berichtet, dass sogenannte Blends, welche vorrangig aus einem Schichtoxid und LMO bestehen, die Eigenschaften der einzelnen Kathodenkomponenten verbessern. Ein Blend aus LMO und NCA konnte die Energie-, Leistungs-, Kosten- sowie Sicherheitscharakteristika des reinen NCA übertreffen [28]. Sowohl in Blends aus LMO und NCA als auch in Blends aus LMO und NCM konnte die Auslösung der Mangan-Spezies aus dem LMO verringert werden [31–33]. In

einem LMO-NCA-Blend konnte zudem eine höhere Ratenbeständigkeit des Blends gegenüber reinem NCA festgestellt werden [29].

Durch Mischen von NCA, NCM und LMO sollte somit ein Blend generiert werden, der in allen Kriterien, die in Abbildung 2.7 dargestellt sind, herausragende Eigenschaften aufweist.

3. Methoden

3.1. Degradationsexperimente der Vollzellen

Zur Untersuchung der Degradationsmechanismen wurden prismatische 60 Ah-Zellen, die speziell für den Einsatz in der Elektromobilität entwickelt wurden, verschiedenen Belastungsprotokollen ausgesetzt. Eine frische Zelle, die keine besondere Belastung erfahren hat, wurde zunächst 100 Zyklen ausgesetzt, bis sich innerhalb von 5 Zyklen das Impedanzspektrum der Zelle nicht mehr änderte. Diese BoL-Zelle diente als Referenz und ihre Kapazität nach diesen 100 Zyklen wurde als Referenzkapazität gewählt, da die genaue Vorgeschichte der Zelle unbekannt war. Der Einfluss zweier verschiedener Temperaturen und Lade-/Entladeraten auf die Zelle wurde in einem Ermüdungsexperiment untersucht. Je zwei Zellen wurden bei $T = 25\text{ °C}$ und $T = 40\text{ °C}$ zyklert. Je eine der Zellen wurde bei einer langsamen Lade-/Entladerate von 1C/2C zyklert und wird im Folgenden mit LRT bezeichnet. Die jeweils andere Zelle wurde bei einer hohen Lade-/Entladerate von 2C/3C zyklert und wird fortan mit HRT bezeichnet. Die absoluten Zyklenzahlen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Diese Zellen zeigten von Beginn an ein stabiles Impedanzspektrum und bedurften deshalb keiner weiterer Zyklierung. Zusätzlich zu den Ermüdungsexperimenten wurden zwei Zellen in einem Alterungsexperiment für 600 bzw. 360 Tage bei 40 °C bzw. 60 °C und 100% Ladezustand (SoC) gelagert, weshalb diese Zellen im Folgenden mit S40 bzw. S60 („S“ für „Storage“) bezeichnet werden.

3.2. Zellöffnung

Nach dem Abschluss aller Voruntersuchungen wurden die Zellen in eine Argon-Glovebox von MBraun mit Wasser- sowie Sauerstoffkonzentrationen $\leq 1\text{ ppm}$ eingeschleust. Dort wurden sie nahe der Deckplatte mit den Stromableitern mit einer Oszillationssäge geöffnet. Eine Oszillationssäge wurde dabei einer Kreissäge vorgezogen, um Verkantungen der Zelle am Sägeblatt zu vermeiden. Diese hätten zu einem unkontrollierbaren Herumfliegen der Zelle innerhalb der Glovebox und damit zur Beschädigung der Einrichtung oder zum Kurzschluss der Zelle führen können. Darüber hinaus ist die Verletzungsgefahr bei einer Oszillationssäge gegenüber einer Kreissäge deutlich reduziert. Die Zellen besaßen eine Aluminiumhülle mit einer Wandstärke von ca. 1 mm. Um einen geraden Schnitt zu ermöglichen, wurde das Handstück eines Fein Multimasters in einen Bohrständer eingespannt, sodass das Sägeblatt auf einer bestimmten Höhe fixiert werden konnte. Die Zelle konnte daraufhin an einer

3. Methoden

geraden Kante entlanggeführt werden, sodass das Sägeblatt einen geraden Schnitt hinterließ. Durch Erniedrigen der Höhe des Sägeblatts konnte der Schnitt tiefer gezogen werden, bis die Seite der Zelle vollständig geöffnet war. Diese Prozedur wurde an allen drei weiteren Kanten wiederholt. Besondere Vorsicht musste an der Kante des negativen Stromableiters walten gelassen werden, da der positive Stromableiter elektrisch mit dem Zellgehäuse verbunden war. Ein elektrischer Kontakt beim Schneiden würde somit zum Kurzschluss der Zelle führen.

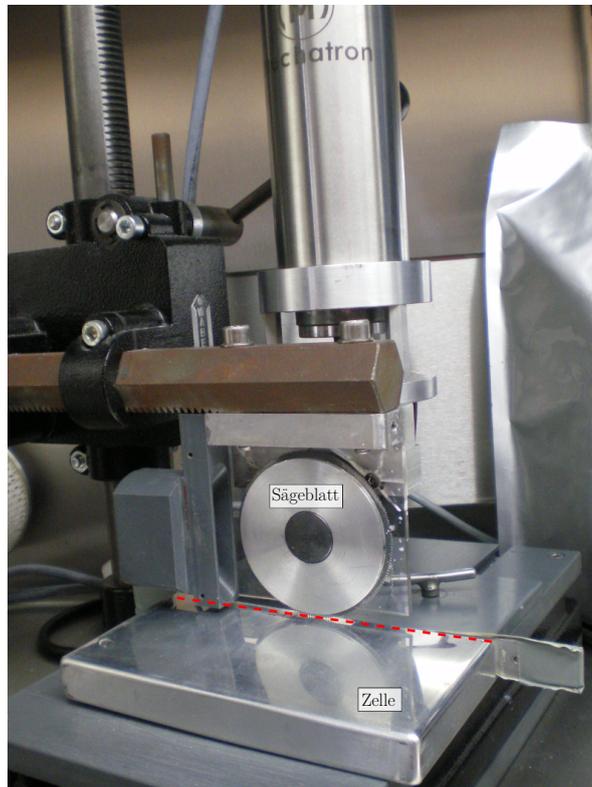


Abbildung 3.1.: Foto der Zellöffnungsapparatur mit Oszillationssäge. Die gestrichelte rote Linie zeigt die Schnittkante an der Zelle.

Das Handstück der Oszillationssäge durfte zudem nicht mit dem üblichen Synchronmotor betrieben werden, da die Kohlebürsten unter trockener Argonatmosphäre in kürzester Zeit verrauchen und zerstäuben würden [44]. Mit einem Asynchronmotor ist bei 50 Hz Netzfrequenz bei einem Rotationsmotor nur etwa eine maximale Umdrehungsgeschwindigkeit von ca. 2900 UPM möglich [45], was nicht an die ursprüngliche Drehzahl des Multimasters (≥ 10000 UPM) heranreicht. Deshalb wurde das Handstück des Multimaster demontiert und mithilfe eines selbstkonstruierten Adapters eine Hochfrequenzspindel angebracht, wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Das Kabel wurde durch einen Flansch aus der Box zu einem Frequenzwandler geführt, welcher per Fußtritt aktiviert werden konnte. Mit Frequenzen oberhalb von 150 Hz konnte somit die Oszillationssäge auch innerhalb der Glovebox betrieben werden.

Nachdem die Zelle rundum geöffnet wurde, konnte das Wickelpaket aus dem Gehäuse gezogen und die Schutzfolie entfernt werden. Daraufhin konnten die Verbindungen

der Stromableiter zum Terminal durchtrennt und die Wickel voneinander gelöst werden. Die Wickel wurden dann geöffnet und entrollt, Anode und Kathode separiert und in einzelne Lagen geteilt. Da beide Elektroden beidseitig beschichtet waren, wurde eine Seite jeder Elektrode mithilfe von Tape und DMC gereinigt, sodass auf dieser nur noch der Stromableiter vorhanden war. Anschließend konnten die Proben für die elektrochemischen Messungen aus den gereinigten Elektronensheets gestanzt werden. Für andere Untersuchungsmethoden wurden teilweise Pulverproben entnommen oder das ungereinigte Elektrodenmaterial verwendet.

3.3. Elektrochemische Messungen

Zur elektrochemischen Untersuchung wurden die einseitig gereinigten Elektrodenmaterialien in Scheiben mit 12 mm Durchmesser geschnitten. Für 3-Elektroden-Messungen wurden Anode und Kathode in einer 3-Elektroden-Swagelok-Zelle mit einem Whatman-Separator verbaut und Lithiummetall an der Referenzelektrode verwendet. Für die anschließenden Halbzellmessungen wurden die Elektroden ebenfalls mit Whatman-Separator gegen Lithiummetall (Alfa Aesar) in einer 2-Elektroden-Swagelok-Zelle verbaut. Für alle anderen Messungen wurden die Elektroden mit Cellgard-Separator in Knopfzellen vom Typ CR2032 verbaut. In allen Fällen wurde 1 M LiPF_6 in EC:DMC 1:1 (w/w) (LP30 von Merck) als Elektrolyt benutzt.

Es wurden verschiedene Messmethoden durchgeführt, die im Folgenden kurz skizziert werden sollen und in Abbildung 3.2 dargestellt sind. Beim galvanostatischen Zyklieren mit Potentialgrenzen (GCPL) wird ein konstanter Strom angelegt, bis ein bestimmtes Potential bzw. eine bestimmte Zellspannung erreicht ist. Daraufhin kann ein Halteschritt bei diesem Potential eingefügt werden, der als Abbruchbedingung eine bestimmte Zeit oder das Unterschreiten einer bestimmten Stromstärke beinhaltet. Beim anschließenden Entladen bei konstantem Strom ist ein solcher Halteschritt dann jedoch unüblich. Mit dieser Methode kann die Kapazität der Zelle bzw. bei Halbzellmessungen der Elektrode bestimmt werden. Weiterhin können aus den Ableitungen der Messkurven wichtige Informationen zur Aktivität bestimmter Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse oder Phasenübergänge gewonnen werden. Bei der Zyklovoltammetrie (CV) wird bei konstanter Vorschubrate der Spannung bis zu einer bestimmten Spannungsgrenze der Strom aufgezeichnet. Aus diesen Kurven kann ebenfalls die Aktivität bestimmter Oxidations- und Reduktionsprozesse bestimmt werden. Sie kann außerdem Aufschlüsse über Überpotentiale geben. Bei der Treppenvoltammetrie (PITT) (von engl.: „Potentiostatic Intermittent Titration Technique“) wird das Potential schrittweise um einen bestimmten Betrag erhöht und solange gehalten, bis die Stromstärke einen bestimmten Betrag unterschreitet. Dies wird innerhalb vorher definierter Potential- bzw. Spannungsgrenzen durchgeführt. Aus den Ergebnissen lässt sich die geflossene Ladung innerhalb eines bestimmten Spannungsschritts bestimmen. Somit lassen sich bei degradierten Proben auch die Kapazitätsverluste bestimmten Potentialbereichen zuweisen.

3. Methoden

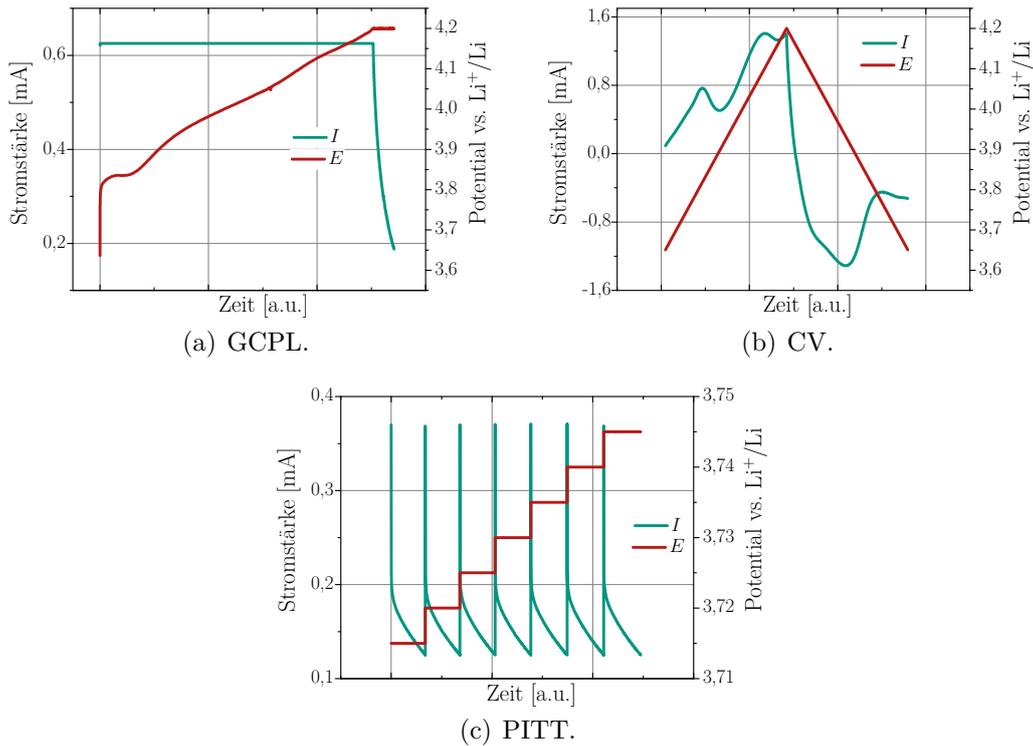


Abbildung 3.2.: Beispiele für Stromstärken (I)- und Potentialverläufe (E) als Funktion der Zeit für die Methoden GCPL, CV und PITT.

3.4. SEM

Mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) kann die Oberflächenbeschaffenheit und -zusammensetzung einer Probe mit einer Auflösung von ≥ 1 nm bestimmt werden. Beim SEM werden Elektronen an einer Feldemissionsspitze emittiert und mit einer Spannung von typischerweise ≤ 30 kV in Richtung der Probe beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird durch ein System aus elektromagnetischen Linsen auf einen Durchmesser von ≈ 1 nm fokussiert. Der Strahl wird stufenförmig über die Probe gerastert und verharrt an jedem Punkt für eine bestimmte Aufenthaltsdauer. Mittels eines Detektors kann somit jedem Punkt ein Intensitätswert zugewiesen werden, sodass sich ein zweidimensionales Bild der Probe ergibt. Durch den Beschuss mit Elektronen kann es zu lokalen Aufladungen der Probe kommen, weshalb gewährleistet sein muss, dass die Probe leitfähig ist oder mithilfe von Beschichtungen oder Leitsilber eine Abführung der Elektronen möglich ist. Die Messung findet unter Ultrahochvakuum (UHV) statt [46].

Beim Eindringen des Elektronenstrahls in die Probe kommt es zu verschiedenen elastischen und unelastischen Stoß- und Streuprozessen, die aufgrund der Interaktion der Elektronen mit den Atomkernen bzw. den Elektronen der Atome stattfinden. In Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung und vom Material dringen gestreute Elektronen bis zu ≈ 6 μm (Al bei 30 keV Beschleunigungsspannung) in die Probe

ein. Sekundärelektronen (SE), die durch die Stoßprozesse aus der Probe emittiert werden, haben typischerweise eine geringe Energie und stammen somit aus den oberflächennahen Schichten der Probe, weshalb sich die Oberflächenbeschaffenheit der Probe mittels eines SE-Detektors abbilden lässt. Ein Teil der einfallenden Elektronen wird mit einem Austrittswinkel $\Theta > 90^\circ$ aus der Probe zurückgestreut. Diese Rückstreuelektronen (BSE) haben typischerweise eine höhere Energie und können auch aus Streuprozessen in tieferen Schichten der Probe stammen. Da die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuprozesse mit den Atomkernen mit steigender Masse des Atomkerns und somit auch mit steigender Kernladungszahl Z zunimmt, lässt sich mittels BSE-Detektoren die Oberflächenzusammensetzung der Probe abbilden [46].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an einem Zeiss Merlin Feldemissions-SEM durchgeführt. Die Proben wurden mit einem selbstkonstruierten Transfergerät unter Argonatmosphäre in das SEM gebracht.

3.4.1. EDX

Beim Eindringen eines Elektrons in eine SEM-Probe gibt es eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron inelastisch mit einem Elektron der inneren Schalen eines der Probenatome interagiert und dieses in höhere Zustände anregt. Da dieser Zustand nicht stabil ist, geht ein anderes Elektron des Atoms in einen höheren Zustand innerhalb von $\approx 10^{-15}$ s in diesen energetisch niedrigeren Zustand über. Die Energiedifferenz $\Delta E = hf$ kann dabei in Form eines Photons abgegeben werden. Da die Energieniveaus diskret sind, handelt es sich um ein charakteristisches Röntgenquant, dem ein bestimmtes Element sowie eine bestimmte Elektronenkonfiguration zugeordnet werden können. Für Atome mit höherer Ordnungszahl treten somit in einem Spektrum mehrere Peaks (K, L, etc.) auf. Aus den Spektren der Proben kann somit die quantitative Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Die Technik wird deshalb als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet. Lediglich die leichtesten Elemente, bis einschließlich Lithium können mit EDX nicht detektiert werden [46].

3.4.2. EBSD

Ebenfalls innerhalb eines SEM kann mithilfe eines Elektronenrückstreubeugungs (EBSD)-Detektors die Morphologie einzelner Körner sowie deren kristallographische Orientierung bestimmt werden. Dazu wird die Probe um etwa 70° gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl gekippt, sodass mehr Elektronen gebeugt werden und zum Detektor gelangen können. Die Elektronen breiten sich unter der Oberfläche aus und werden an den kristallographischen Ebenen gestreut. Gestreute Elektronen, die konstruktiv interferieren, erzeugen ein Beugungsmuster aus sich kreuzenden Linien, das vom Detektor aufgezeichnet wird. Das Beugungsmuster kann dann orts aufgelöst Aufschluss über die kristallographische Orientierung geben [47].

3.5. TEM

Bei einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) handelt es sich wie beim SEM um eine Elektronenstrahlsonde. Mit deutlich größerer Beschleunigungsspannung zwischen 100 kV und 300 kV werden Elektronen beschleunigt und mittels elektromagnetischer Linsen auf die Probe fokussiert. Im Gegensatz zum SEM durchdringen die Elektronen die Probe, wenn diese ausreichend dünn ist, weshalb sich der Detektor unterhalb der Probe befindet. Da die Elektronen beim Durchdringen der Probe an den kristallographischen Ebenen gestreut werden können, ist es ebenfalls möglich, ein Beugungsmuster der Probe aufzuzeichnen oder den orts aufgelösten Intensitätsursprung einzelner Reflexe zu bestimmen. Es ist ebenfalls möglich, EDX mit TEM zu kombinieren [46].

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Jeol 2100 F mit einer Schottky-Feldemissionsquelle (200 kV) durchgeführt. Zur Probenpräparierung wurde das Kathodenmaterial in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gegeben, um das Aktivmaterial aus der Polyvinylidenfluorid (PVdF)-Matrix zu lösen. Durch Abscheidung wurde das Aktivmaterial vom Leitruß getrennt und anschließend gemahlen, um einzelne Primärpartikel zugänglich zu machen. Das NMP wurde daraufhin nach und nach mit Methanol substituiert und anschließend auf ein TEM-Kupfergitter gegeben.

3.6. ICP-OES

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wird die zu analysierende Probe in ein Plasma gebracht. Durch die sehr hohen Temperaturen im Plasma wird die Probe vollständig zerstört, sodass das Messergebnis in der Regel nicht durch die Bindungsart des zu analysierenden Elements beeinflusst wird. Die Atome und Ionen werden im Plasma zur Lichtemission angeregt. Die Wellenlängen werden nach spektraler Zerlegung des emittierten Lichts mit einer Optik zur Identifikation der zu bestimmenden Elemente benutzt, während die Intensitäten als Maß der Konzentration dienen. Die Intensitäts-Konzentrations-Funktion, die in der Regel linear ist, muss durch Kalibrieren vor Beginn der Messung bestimmt werden [48].

Die Elementarzusammensetzungen der Proben bei verschiedenen Ladezuständen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem iCAP 7600-Spektrometer von Thermo Fischer Scientific bestimmt. Die Proben wurden zunächst bis zum jeweils vorgesehenen Potential zyklisiert und anschließend für 24 h auf diesem gehalten. Zwischen 7 und 33 mg des Kathodenmaterials wurden daraufhin in 4 ml Salpetersäure sowie 4 ml Schwefelsäure bei 453 K in einem Mikrowellenofen (Mars Xpress, CEM) gelöst. Vier verschiedene Kalibrierlösungen sowie zwei interne Standards (Natrium und Scandium) wurden zur Durchführung der Elementaranalyse verwendet.

3.7. XPS

Aufgrund des photoelektrischen Effekts können Elektronen durch Beschuss mit Photonen aus einem Festkörper gelöst werden. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird dieser Effekt genutzt. Durch Beschuss einer Probe im UHV mit monochromatischer Röntgenstrahlung, z. B. Al K_α mit 1.487 keV, werden Photoelektronen aus der Probe gelöst [49]. Die kinetische Energie E_{kin} dieser Elektronen kann daraufhin von einem Detektor erfasst werden. Da die Photonenenergie $h\nu$ sowie die Austrittsarbeit ϕ des XPS-Geräts bekannt sind, kann die Bindungsenergie des Photoelektrons zu

$$E_B = h\nu - (E_{\text{kin}} + \phi) \quad (3.1)$$

bestimmt werden [50]. Wegen der kurzen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in einem Festkörper stammen die Informationen lediglich aus den oberen 1-5 nm der Probe. Da jedes Atom charakteristische Bindungsenergien der Elektronen innerer Schalen aufweist, diese jedoch von der chemischen Umgebung abhängen, können mit XPS nicht nur die quantitative Zusammensetzung der Probenoberfläche, sondern auch Informationen bezüglich der Oxidationszahl, möglicher Hybridisierung oder Geometrien von Liganden gewonnen werden [49].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein K-Alpha XPS Spektrometer von ThermoFisher Scientific mit einer Al K_α -Quelle verwendet. Die Proben wurden direkt nach dem Öffnen der Zellen entnommen. Um einen Schaden an der SEI zu vermeiden, wurden sie nicht gewaschen. Da die Proben mit einer Al_2O_3 -Deckschicht bedeckt waren, wurden sie vom Stromableiter getrennt und die zuvor stromableiternahe Seite untersucht. Mithilfe eines Transportgefäßes konnten die Proben unter Argonatmosphäre ins Spektrometer transferiert werden. Die Datenaufnahme und spätere Auswertung erfolgte mithilfe der Thermo Advantage-Software [51]. Die Spektren wurden mit einem oder mehreren Voigt-Profilen mit Ungenauigkeiten der Bindungsenergie von $\pm 0,2$ eV gefittet. Die Transmissionsfunktion des Geräts, die Scofield-Faktoren [52] sowie die effektiven Dämpfungslängen wurden für die Quantifizierung berücksichtigt. Die effektiven Dämpfungslängen wurden mithilfe des Standardformalismus TPP-2M berechnet [53]. Die Sputtertiefenprofile wurden mit einem gerasterten Argonionenstrahl erstellt.

3.8. XAS

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist eine Methode zur Bestimmung der elektronischen Struktur sowie der Atomstruktur in der Umgebung einer bestimmten Atomsorte. Für die XAS-Messungen werden hochenergetische Röntgenquanten benötigt, weshalb die Messungen zumeist an einer Synchrotronquelle stattfinden. Ein Röntgenstrahl variabler Energie wird dabei auf eine Probe geschossen und der Intensitätsunterschied zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl, der durch inelastische Streuprozesse hervorgerufen wird, kann als Funktion der Energie aufgezeichnet

3. Methoden

werden. Neben einigen Features vor der Absorptionskante, die z. B. auf Quadropolwechselwirkungen zurückzuführen sind, gibt es zwei Bereiche in den Spektren, die verschiedene Informationen enthalten [50]. Der Bereich nahe der Absorptionskante (XANES-Bereich) enthält Informationen zur Oxidationszahl und zur Geometrie der Bindung der untersuchten Atomsorte. Der Bereich bei höheren Energien ist durch kleine Oszillationen gekennzeichnet und enthält Informationen über Art, Anzahl und Abstände der Nachbarspezies und wird als EXAFS-Bereich bezeichnet [49].

Die XAS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Beamline BL22-CLÆSS am ALBA Synchrotron in Barcelona durchgeführt. Die Strahlung der Wiggler-Quelle wurde mit einem Si(111)-Doppelkristallmonochromator monochromatisiert. Die Proben wurden bis zum jeweils vorgesehenen Potential zyklisiert und anschließend für 24 h auf diesem gehalten. Anschließend wurden sie unter Ar-Atmosphäre getrocknet, zwischen zwei Kaptonstreifen versiegelt und daraufhin derart in Transmissionsgeometrie vermessen. Die XANES-Spektren wurden mit dem Demeter-Softwarepaket des Programms Athena normalisiert [54].

3.9. XRD

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) ist es möglich, zu bestimmen, ob eine Probe teilweise kristallin ist und wie viele kristalline Phasen in der Probe vorliegen. Durch weitere Auswertung kann der relative Anteil dieser Phasen bestimmt und die Kristallstruktur verfeinert werden. Fällt ein Röntgenstrahl auf 2 Ebenen im Abstand d_{hkl} unter einem Winkel θ ein, so wird ein Teil des Strahls an der ersten und ein Teil des Strahls an der zweiten Ebene gestreut. Der Gangunterschied Δs beider Strahlen ergibt sich somit zu $\Delta s = 2d_{hkl} \sin \theta$. Die beiden Strahlen können sich nur dann konstruktiv überlagern, wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge des einfallenden Strahls beträgt, wodurch sich die Bragg-Gleichung zu

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.2)$$

ergibt [50].

In einer realen pulverförmigen Probe liegen statistisch gesehen alle möglichen Orientierungen der Einheitszelle im zu untersuchenden Volumen vor. Deshalb wird für jede Gitterebene hkl ein bestimmter Teil der Probe die Bragg-Bedingung unter einem bestimmten zu d_{hkl} gehörenden Winkel θ erfüllen. Wird die Pulverprobe in einen Röntgenstrahl gebracht, entstehen somit Beugungskegel bestimmter d_{hkl} unter entsprechenden Winkeln θ_{hkl} , die mit einem 1D- oder 2D-Detektor detektiert werden können und ein Diffraktogramm verschiedener Intensitäten als Funktion des Beugungswinkels θ ergeben. Aus den Diffraktogrammen können mithilfe der Rietveld-Verfeinerung die Kristallstrukturen verschiedener Phasen sowie deren relativer Anteil bestimmt werden. Diese Röntgenbeugungsexperimente können sowohl im Labormaßstab mit einer charakteristischen Röntgenquelle (z. B. Cu, Mo oder

Ag) als auch am Synchrotron mit höherenergetischen Röntgenstrahlen durchgeführt werden [50].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in situ XRD-Messungen an der MSPD-Beamline am ALBA Synchrotron in Barcelona durchgeführt [55]. Die Messzeit wurde zu 40 s für jedes Diffraktogramm gewählt. Diese wurden mit einem zweidimensionalen MYTHEN 6K Position Sensitive Detector in einem Winkelbereich von 1° bis 44° im Fall der BoL- und der LR40-Proben bzw. von 4° bis 40° im Fall der LR25-, HR25- sowie HR40-Proben aufgenommen. Zur Bestimmung der Wellenlänge sowie der instrumentellen Auflösungsfunktion wurde das Beugungsmuster von LaB_6 als Referenz aufgenommen. Im Fall der BoL- und der LR40-Proben wurde eine Wellenlänge von $0,4150 \text{ \AA}$ genutzt, während sie im Fall der LR25-, HR25- sowie HR40-Proben $0,4135 \text{ \AA}$ betrug. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm Fullprof durchgeführt [56], die Reflexe des Aluminiumstromkollektors sowie die des Lithiummetalls wurden mit der Le Bail-Methode behandelt [57].

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Vollzellen

4.1.1. Elektrochemische Messungen

4.1.1.1. Degradationsexperimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Degradationsmechanismen kommerzieller prisma-tischer 60 Ah-Zellen untersucht. Eine frische Zelle (BoL) diente dabei als Referenz-zelle. Zwei Zellen wurden in einem Alterungsexperiment für eine bestimmte Dauer bei 40 °C bzw. 60 °C und 100% SoC gelagert. Vier weitere Zellen wurden in einem Ermüdungsexperiment bei 25 °C bzw. 40 °C und verschiedenen Raten mehr als 1600 Lade- und Entladezyklen mit einer Entladetiefe (DoD) von 100% ausgesetzt, sodass die Zellen zwischen 2,7 V und 4,12 V zyklert wurden. Die Details der Versuche sind in Tabelle 4.1 zu finden. Der Konsistenz halber sind im Folgenden die gewählten Farben und Symbole der verschiedenen Zellen gleich, wie ebenfalls der Tabelle zu entnehmen ist. Im Folgenden werden Unsicherheiten statistischer Analysen in der Form Messergebnis = (Mittelwert ± Standardabweichung) notiert.

Zelle	BoL	LR25	HR25	LR40	HR40	S40	S60
Zyklenzahl	100	1600	2100	1900	2160	–	–
Zyklertemperatur [°C]	25	25	25	40	40	–	–
Lade-/Entladerate	C/3	1C/2C	2C/3C	1C/2C	2C/3C	–	–
Lagertemperatur [°C]	–	–	–	–	–	40	60
Lagerzeit [d]	–	–	–	–	–	600	360
Kapazitätsverlust [%]	0,0	13,4	20,7	37,4	48,7	10,6	27,5
$\left[\frac{\%}{1000 \text{ Zyklen}} \text{ bzw. } \frac{\%}{100 \text{ d}} \right]$	–	8,4	9,9	19,7	22,5	1,8	7,6
Farbe und Symbol	■	▲	▼	◆	●	◆	★

Tabelle 4.1.: Zyklierprotokoll der degradierten Zellen.

Die Notwendigkeit der initialen 100 Zyklen der BoL-Zelle sind in Abschnitt 3.1 erläutert. Weiterhin fällt auf, dass die Zellen unterschiedlich viele Zyklen erfahren haben bzw. nicht die gleiche Zeit lang gelagert wurden. Auf diese Größen konnte kein Einfluss genommen werden, sodass bei der Auswertung der Ermüdung für eine angemessene Vergleichbarkeit jeweils die Ermüdung pro 1000 Zyklen diskutiert

4. Experimentelle Ergebnisse

wird. Ebenso wird im Fall der Storage-Zellen die Alterung pro 100 Tage Lagerung diskutiert.

Im Folgenden werden Kapazitätsverluste in Prozent angegeben, während die Änderungen der Kapazitätsverluste bei Veränderung der Betriebsbedingungen in Vielfachen angegeben werden.

Die Zelle HR40 zeigt mit 48,7% den größten Kapazitätsverlust, was neben den Betriebsbedingungen vor allem der hohen Anzahl an Zyklen geschuldet ist. Der Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen beläuft sich auf 22,5% und steigt somit lediglich um das 0,15-Fache gegenüber dem Kapazitätsverlust der Zelle LR40 an. Der Kapazitätsverlust der Zelle HR25 steigt gegenüber dem Kapazitätsverlust der Zelle LR25 um das 0,18-Fache an. Der Anstieg liegt in der gleichen Größenordnung. Die Erhöhung der Lade- und Entladeraten führt somit zu einem geringen Anstieg des Kapazitätsverlusts der Zellen.

Eine Erhöhung der Betriebstemperatur bei gleichen Lade- und Entladeraten zeigt einen deutlich stärkeren Effekt auf den Kapazitätsverlust. Der Kapazitätsverlust bei 1C/2C Lade-/Entladerate steigt bei Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C um das 1,35-Fache an, während der Kapazitätsverlust bei 2C/3C Lade-/Entladerate und bei gleicher Temperaturerhöhung um das 1,29-Fache ansteigt. Der zusätzliche Kapazitätsverlust der Zellen aufgrund der Temperaturerhöhung von 25 °C auf 40 °C liegt somit in etwa eine Größenordnung oberhalb des zusätzlichen Kapazitätsverlusts durch Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C. Im Falle der gelagerten Zellen hat eine Erhöhung der Lagertemperatur von 40 °C auf 60 °C einen Anstieg des Kapazitätsverlusts pro 100 Tagen um das 3,32-Fache zur Folge.

Die zyklerten Zellen wurden während des Zyklierens in der Regel alle 100 Zyklen einem Kapazitätstest bei C/3 unterzogen. Die Kapazität der Storagezellen wurde alle 30 Tage bestimmt. Die Kapazitätsverläufe als Funktion der Zyklenzahl bzw. der Zeit sind in Abbildung 4.1 dargestellt, wobei darauf zu achten ist, dass die Ordinateachsen beider Graphen unterschiedlich skaliert sind. Es ist zu erkennen, dass die Kurven in erster Näherung einen linearen Verlauf annehmen, weshalb der Vergleich des Kapazitätsverlusts pro 1000 Zyklen gerechtfertigt scheint. Eine Ausnahme stellt die Zelle S60 dar, die zu Beginn des Lagerns einen stärkeren Anstieg des Kapazitätsverlusts erlebt und erst nach etwa 200 Tagen in ein lineares Verhalten überzugehen scheint.

Weiterhin fällt auf, dass die Kurven der Zellen, die bei gleicher Temperatur zyklert wurden, einen ähnlichen Verlauf annehmen, was die Annahme unterstützt, dass die Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C nur einen geringen Effekt auf den Kapazitätsverlust hat. Im Fall der Zellen, die bei 40 °C zyklert wurden, liegen beide Zellen bis zum 900. Zyklus gleich auf und alternieren auch nachfolgend. Zwischen dem 900. und dem 1500. Zyklus zeigt die Zelle LR40 einen leicht größeren Kapazitätsverlust, ehe sich die Zunahme ihres Kapazitätsverlusts etwa ab dem 1600. Zyklus bis zum letzten Zyklus verringert, während die Zelle HR40 in diesem Bereich eine konstante Abnahme der Kapazität und somit im Endeffekt einen größeren Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen aufweist.

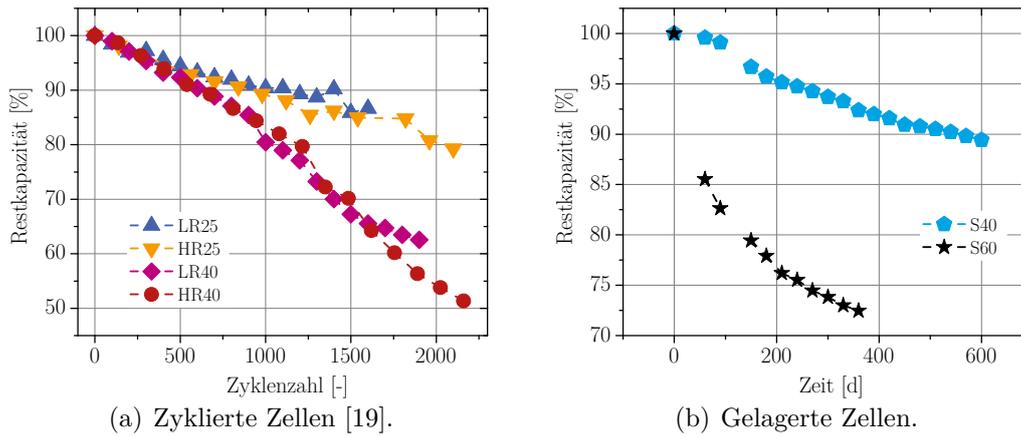


Abbildung 4.1.: Restkapazität der zyklerten sowie der gelagerten Vollzellen als Funktion der Zyklenzahl bzw. der Zeit.

Das Lebensende bzw. End-of-Life (EoL) einer Batterie wird in der Literatur üblicherweise mit Unterschreiten von 80% der initialen Kapazität definiert [58]. In Tabelle 4.2 sind die Zyklenzahlen aller ermüdeten Zellen aufgeführt, nach denen die Entladekapazität der Zellen 80% unterschritten hat. Im Falle der gelagerten Zellen sind die Tage angegeben, nach denen dieser Wert unterschritten wurde. Die Werte wurden für die Zellen LR25 sowie S40 mittels linearer Extrapolation der Kapazitätsverläufe bestimmt, da diese Zellen das Lebensende nicht vor Abschluss der Versuche erreicht haben. Für die anderen Zellen wurden die zwei Messwerte unterhalb und oberhalb des EoL-Kriteriums linear interpoliert und die Zyklenzahl bzw. der Tag des Überschreitens des Kriteriums bestimmt.

	LR25	HR25	LR40	HR40	S40	S60
EoL-Kriterium [Zyklen] bzw. [d]	2436	2031	1031	1197	1173	140

Tabelle 4.2.: Anzahl Zyklen bzw. Anzahl Tage, nach denen das EoL-Kriterium von 80% Restkapazität erreicht ist. Im Falle der Zellen LR25 sowie S40 wurden die Werte mittels linearer Extrapolation ermittelt.

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, liegt die erforderliche Zyklenzahl für Batterien in BEVs bei etwa 2000 Lade- und Entladezyklen [14]. Dieser Wert entspricht unter Annahme einmaligen täglichen Ladens einer Lebensdauer von 2000 Tagen. Lediglich die Zellen LR25 und HR25 können diese Bedingung mit 2436 bzw. 2031 Tagen bis zum Erreichen des EoL-Kriteriums erfüllen. Die Zellen LR40 und HR40 erreichen diesen Grenzwert mit 1031 bzw. 1197 Tagen bereits kurz nach der Hälfte der erforderlichen 2000 Tage. Ein Einsatz der Batterien in BEVs unter diesen Betriebsbedingungen ist entsprechend nicht empfehlenswert, während ein Einsatz der Zellen in BEVs bei 25 °C unter den gegebenen Bedingungen möglich scheint. Da es sich bei galvanostatischem vollständigen Entladen und Laden der Zellen jedoch um

4. Experimentelle Ergebnisse

idealisierte Bedingungen handelt, müssen diese Aussagen nicht für reale Fahrprofile bei 25 °C bzw. 40 °C gelten.

Das Erreichen des EoL-Kriteriums der Zelle S40 nach etwa 1173 Tagen und somit vor den erforderlichen 2000 Tagen lässt jedoch die Vermutung zu, dass unabhängig vom Fahrprofil das EoL-Kriterium durch dauerhaften Betrieb bzw. Lagerung bei 40 °C zu früh erreicht wird. Eine Kühlung der Zellen, sowohl während des Betriebs als auch in Ruhe- bzw. Standzeiten des BEVs, sollte deshalb bei hohen Außentemperaturen gewährleistet werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur zwei Betriebs- sowie zwei Lagertemperaturen untersucht wurden, ist es möglich, dass die optimale Lager- bzw. Betriebstemperatur von 25 °C verschieden ist. Es ist jedoch bekannt, dass es bei tiefen Temperaturen zur Abscheidung metallischen Lithiums beim Laden (Lithiumplating) kommen kann [58].

Watanabe et al. haben zylindrische 400 mAh-Zellen mit einer NCA-Spezies als Kathodenmaterial bei 100% DoD und einer Lade- und Entladerate von 1C bei 25 °C sowie bei 60 °C zyklisiert [59]. Die 25 °C-Zelle zeigte einen Kapazitätsverlust von ca. 50% nach 2000 Zyklen, die 60 °C-Zelle verlor ca. 50% Kapazität nach etwa 400 Zyklen. Dieser Zelltyp zeigte somit selbst bei Zimmertemperatur einen fast vierfach größeren Kapazitätsverlust als die 60 Ah-Zelle LR25 bei moderateren Raten. Die Abnahme des Kapazitätsverlusts wurde wie im Falle der 60 Ah-Zellen durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt.

Stiaszny et al. haben kommerzielle 2 Ah-Zellen vom Typ 18650 mit einem Blend aus einer NCM-Spezies sowie LMO als Kathodenmaterial bei 0,5C/1C Lade-/Entladerate und 100% DoD bei Zimmertemperatur zyklisiert [60]. Die Zellen zeigten einen Kapazitätsverlust bei C/5 Entladerate von etwa 80% nach 800 Zyklen und haben den vergleichbaren Wert von 13,4% der Zelle LR25 bereits nach ca. 300 Zyklen erreicht. Die 2 Ah-Zellen ermüdeten demnach deutlich schneller als die 60 Ah-Zellen. Da die Zellchemie ähnlich zu den 60 Ah-Zellen war, scheint vor allem die Bauform und Kapazität der Zellen zur schlechteren Zyklenstabilität beigetragen zu haben.

Wang et al. zyklisierten kommerzielle 1,5 Ah-Zellen vom Typ 18650 mit einem Blend aus einer NCM-Spezies sowie LMO vorrangig bei 50% DoD bei verschiedenen Raten und Temperaturen [61]. Die Zellen zeigten bei einer Entladerate von 3,5C bei 22 °C einen Kapazitätsverlust nach 2000 Zyklen von ca. 12%, während der Kapazitätsverlust bei gleicher Rate bei 45 °C nach 2000 Zyklen bei etwa 27% lag. Trotz des DoD von lediglich 50% war der Trend ähnlich zu den 60 Ah-Zellen, bei erhöhten Temperaturen ermüdeten die Zellen stärker. Der Kapazitätsverlust der 1,5 Ah-Zellen nach 2000 Zyklen war zudem für alle Raten $\leq 3,5C$ ähnlich, sodass auch im Falle dieser Zellen die Rate nur einen geringen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten hatte. Darüber hinaus zeigten diese Zellen bei Zyklisierung bei 10 °C einen Kapazitätsverlust von ca. 20%.

Trotz Unterschieden in der Bauform, der Kapazität, geringen Abweichungen in der Zellchemie und den damit verbundenen Diskrepanzen des Ermüdungsverhaltens kann die allgemeine Annahme bestätigt werden, dass die Lade- und Entladeraten bei moderaten Raten nur einen geringen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten zeigen und dass sowohl bei Temperaturen unterhalb als auch oberhalb der Zimmertemperatur eine stärkere Ermüdung als bei Zimmertemperatur auftritt.

Eine Lagerung der Zellen sowohl bei 40 °C als auch bei 60 °C erfüllt die Mindestlebensdauer von 2000 Tagen nicht. Selbst unter Annahme eines reinen Lagerlebens eines BEVs wird das EoL-Kriterium für die S40-Zelle bereits nach etwa 1173 Tagen anstatt der erforderlichen 2000 Tage erreicht. Im Fall der S60-Zelle wird das EoL-Kriterium bereits nach etwa 140 Tagen erreicht. Beim Einsatz im BEV ist deshalb, wie im vorigen Absatz erwähnt, darauf zu achten, dass die Batterien möglichst selten einer höheren Umgebungstemperatur als 25 °C ausgesetzt sind.

Der Versuch einer Lagerung bei 25 °C wurde nicht explizit durchgeführt. Jedoch wurde die BoL-Zelle, bevor ihre Kapazität bestimmt wurde, für mindestens ein Jahr bei unspezifizierten Temperaturen nahe der Zimmertemperatur gelagert. Da die Kapazität der BoL-Zelle der Nennkapazität entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass eine Lagerung der Zelle bei 25 °C keinen signifikanten Kapazitätsverlust nach sich zieht und somit, wie bereits erwähnt, aus Mangel an anderen Testtemperaturen, eine Umgebungstemperatur der Zellen von 25 °C beim Einsatz im BEV gewählt werden sollte.

Broussely et al. haben Alterungsexperimente an 45 Ah-Zellen durchgeführt, bei welchen eine NCA-Spezies als Kathodenmaterial diente und die Zellen bei 20 °C, 40 °C sowie 60 °C bei 100% SoC gelagert [17]. Im Falle der 20 °C-Zelle blieb die Entladekapazität innerhalb von ca. 1200 Tagen gleich, während die Kapazität der 40 °C-Zelle nach etwa 1100 Tagen um ca. 7% gesunken ist. Die Kapazität der 60 °C-Zelle ist hingegen innerhalb von ca. 400 Tagen um etwa 27% abgefallen. Der Trend der 45 Ah-Zellen ist somit mit den 60 Ah-Zellen vergleichbar. Bei Temperaturen nahe der Zimmertemperatur erfuhren die Zellen während der Lagerung keinen Kapazitätsverlust, wohingegen bei höheren Lagertemperaturen ein Anstieg des Kapazitätsverlusts festzustellen war. Insbesondere bei 60 °C zeigen beide Zellen, im Falle der 45 Ah-Zelle mit 27% in ca. 400 Tagen sowie im Falle der 60 Ah-Zelle mit 27,5% in 360 Tagen, einen deutlichen Anstieg des Kapazitätsverlusts. Die geringere Kapazitätsabnahme der 45 Ah-Zelle bei 40 °C Lagertemperatur könnte auf die Abwesenheit von Manganspezies in der Kathode zurückzuführen sein, da diese bei erhöhten Temperaturen aus der Kathode gelöst werden und zur Anode transportiert werden können [33].

4.1.1.2. Vergleich der Entladekennlinien

Die Entladekennlinien der verschiedenen Zellen bei C/40 sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Kurven spiegeln die in Tabelle 4.1 aufgeführten Kapazitätsverluste wider. Im Fall der BoL-Zelle gibt es drei offensichtliche Plateaus bei ca. 4,05 V, bei ca. 3,88 V sowie bei etwa 3,51 V und zusätzliche Plateaus bei etwa 3,57 V, 3,62 V sowie 3,76 V. Die Entladekurven der gealterten und ermüdeten Zellen sind zu geringeren Kapazitäten hin verschoben, die einzelnen Plateaus sind je nach Zelle teils deutlich weniger stark ausgebildet. Während im Fall der Zelle S40 die Plateaus fast gleichstark wie bei der BoL-Zelle ausgebildet sind und eine Verschiebung der Kennlinie zu geringeren Werten den Hauptgrund für den Kapazitätsverlust ausmacht, ist z. B. bei der Zelle HR40 nur noch ein klares Plateau bei ca. 4,01 V zu erkennen. Zudem fällt auf, dass bei den stark ermüdeten Zellen nicht nur die Entladekapazität

4. Experimentelle Ergebnisse

abgenommen hat, sondern die gesamte Kennlinie eine Verschiebung zu niedrigeren Spannungswerten erfahren hat, was gleichbedeutend mit einer Abnahme von Leistung und Energie der Zelle ist.

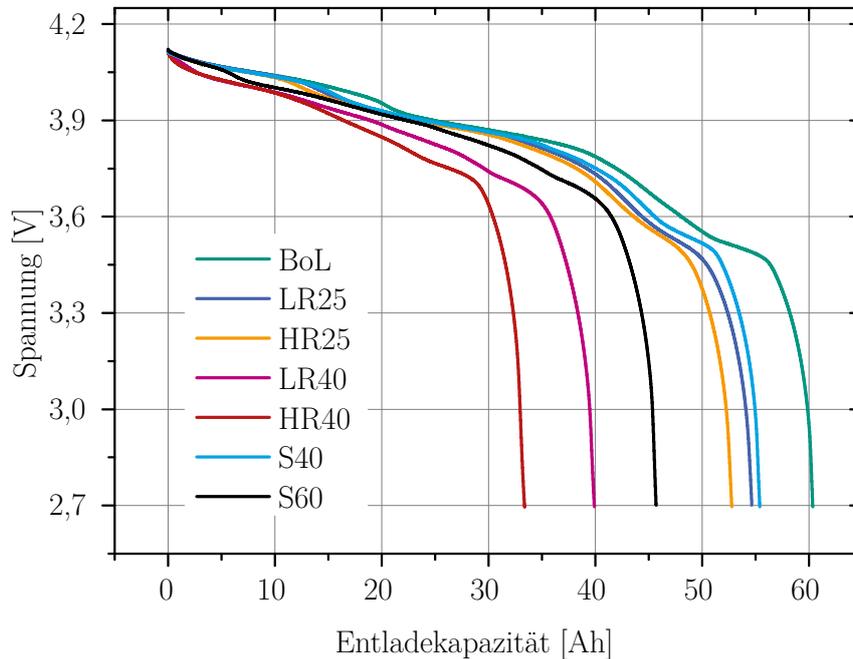


Abbildung 4.2.: Entladekennlinien der Vollzellen nach Alterung bzw. Ermüdung bei C/40 [19].

Die Aussagen über die Kennlinienveränderungen sind nur schwierig an den reinen Entladekennlinien nachzuvollziehen. Deshalb sind die normierten Kennlinien in Abbildung 4.3(a) dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Zellen BoL, LR25, HR25 sowie S40 einen ähnlichen Verlauf haben und erst unterhalb von ca. 3,8 V leichte Abweichungen der Kennlinie aufweisen, was einerseits auf eine Veränderung der Kennlinie einer der Komponenten in diesem Spannungsbereich als auch auf eine Verschiebung der Kennlinien gegeneinander hinweisen könnte. Im Fall der Zellen LR40, HR40 sowie S60 ist das Plateau bei geringen Spannungen nicht mehr ausgebildet, was wiederum auf Veränderungen der Elektrodenkennlinien oder auf eine stärkere Verschiebung der Kurven relativ zueinander hinweisen könnte. Es wird sich zeigen, dass beide Mechanismen zu dieser Kurvenform beitragen.

Eine andere Art der Darstellung elektrochemischer Aktivität ist die differentielle Kapazität, welche für alle Zellen, berechnet nach Gleichung 4.1 aus deren Kennlinien, in Abbildung 4.3(b) gezeigt ist. Die oben genannten drei offensichtlichen Plateaus der BoL-Zelle sind nun eindeutig durch die drei Peaks zu identifizieren, die anderen drei Peaks können ebenfalls identifiziert werden. Wie aus den nachfolgenden Abschnitten hervorgehen wird, handelt es sich im Falle der BoL-Zelle bei den Peaks bei ca. 4,05 V sowie 3,88 V um Beiträge des LMO, während der Peak bei etwa 3,51 V den Schichtoxiden zugeordnet werden kann. Die anderen Peaks bzw. Schultern können Features der Anodenkennlinie zugeordnet werden. Die Signatur der der Kathode

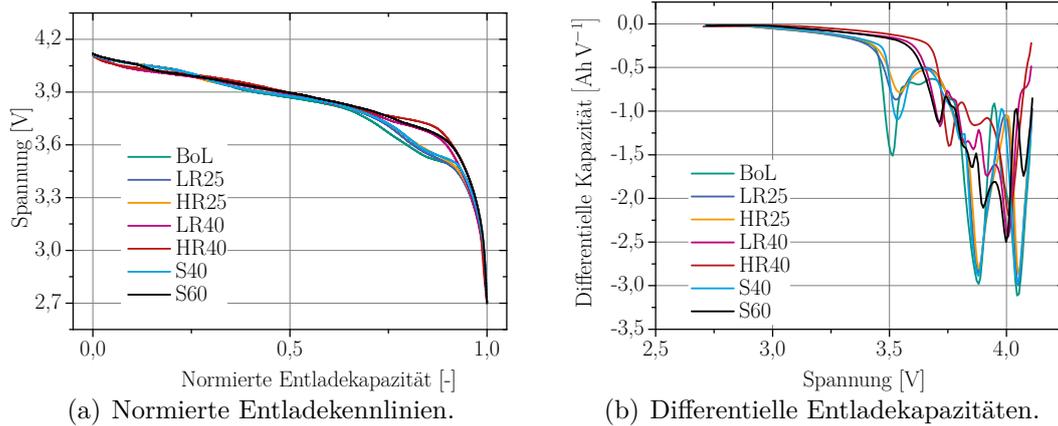


Abbildung 4.3.: Normierte Entladekennlinien der Vollzellen bei C/40 nach Alterung bzw. Ermüdung sowie die daraus berechneten differentiellen Entladekapazitäten der Vollzellen als Funktion der Zellspannung.

zugeordneten Peaks bleibt bei den Zellen LR25, HR25 sowie S40 gleich, lediglich der Schichtoxid-Peak nimmt ab. Im Falle der anderen Zellen ändert sich die Form der Extrema gänzlich. Die dahinterliegenden Degradationsmechanismen sollen in den kommenden Abschnitten geklärt werden.

4.1.2. Analyse der Zellkomponenten

Nach der elektrochemischen Grundcharakterisierung der Vollzellen wurden diese im entladenen Zustand in eine Argon-Glovebox transferiert und darin geöffnet. Da keine genauen Angaben über die Zusammensetzung der Elektroden sowie den Elektrolyten verfügbar waren, wurden zunächst die Eigenschaften dieser Zellbestandteile untersucht. Die Ergebnisse sind in diesem Kapitel dargestellt. Zunächst folgt jedoch eine kurze Beschreibung des Zellaufbaus.

4.1.2.1. Zellaufbau

Bei den vorliegenden 60 Ah-Zellen handelte es sich um prismatische Zellen, deren Gehäuse aus Aluminium bestand. Im inneren jeder Zelle befanden sich 4 parallel geschaltete Wickel mit einer Nennkapazität von je 15 Ah. Die Stromableiter der Wickel wurden zu beiden Seiten hin gebündelt und durch einen elektrischen Kontakt mit den Terminals auf der Zelloberseite verbunden. Die positive Elektrode war zudem mit dem Gehäuse kurzgeschlossen.

Jeder Wickel bestand aus doppelseitig beschichteten Anoden und Kathoden, die durch einen Kunststoffseparator separiert wurden. Die Anode war etwas breiter als die Kathode und die außenliegende Elektrode war die Anode, weshalb diese ebenfalls länger war als die Kathode. Die genauen Längenangaben sind in Tabelle 4.3

4. Experimentelle Ergebnisse

zu finden. Durch Abwickeln der Elektroden und anschließendes Separieren konnten diese voneinander getrennt untersucht werden.

	Breite [cm]	Länge [cm]	Fläche [cm ²]
Kathode	13,6	340	9248
Anode	14,1	360	10152

Tabelle 4.3.: Länge und Breite der Elektroden eines Wickels sowie die Gesamtelektrodenfläche pro Wickel.

4.1.2.2. Anodenmaterial

Beim Anodenmaterial handelte es sich um Graphit auf einem Kupferableiter. Das Graphit war jedoch mit einer Deckschicht überzogen, wie in Abbildung 4.4 zu erkennen ist. Mittels EDX konnte die Zusammensetzung dieser Schicht zu Al_2O_3 bestimmt werden. Während die Partikelgröße des Graphits zu $(9,2 \pm 3,2) \mu\text{m}$ gemessen wurde, beträgt die Breite der Stege der Deckschicht $(260 \pm 50) \text{nm}$. Es besteht die Vermutung, dass das Al_2O_3 einerseits aus Gründen besserer thermischer Stabilität auf die Anode gebracht wurde. Andererseits ist das offenporige, nanoporöse Al_2O_3 aufgrund seiner großen Oberfläche dazu in der Lage, mehr Elektrolyt aufzunehmen und in der Zelle zu halten, was sich positiv auf die Zyklusstabilität auswirken könnte. Es wurde bereits gezeigt, dass das Aufbringen von Al_2O_3 auf den Separator die eben genannten Verbesserungen mit sich bringen kann [62, 63].

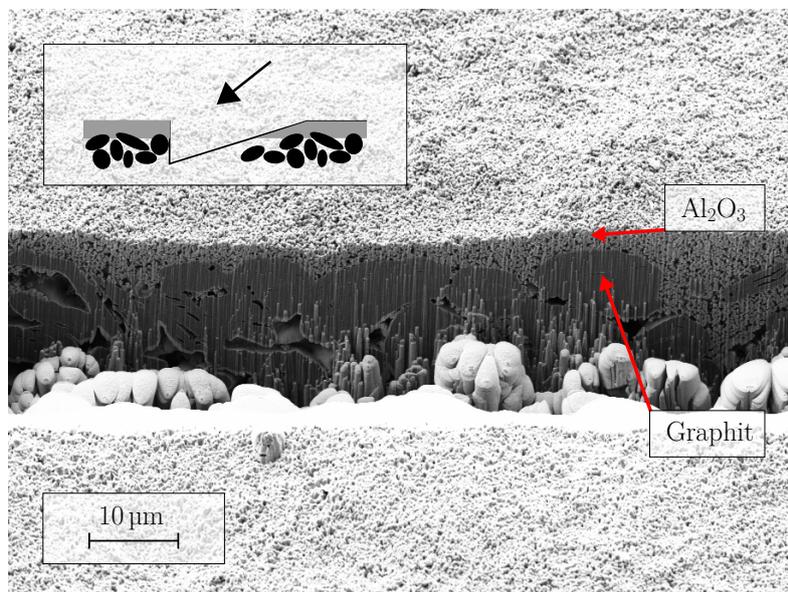


Abbildung 4.4.: FIB-Schnitt durch die Al_2O_3 -Deckschicht in die Anodenoberfläche der BoL-Zelle.

4.1.2.3. Kathodenmaterial

Bei der Kathode handelte es sich um eine Blend-Kathode mit drei verschiedenen Phasen. Da die Phasen zusätzlich als einphasiges Pulvermaterial vorlagen, konnten mittels ICP-OES die in Tabelle 4.4 aufgeführten Zusammensetzungen bestimmt werden. Beim NCM handelt es sich vermutlich um das kommerziell im Großmaßstab erhältliche NCM-523 und beim NCA um den kommerziell erhältlichen NCA-Standard [64]. Das LMO weist einen Lithium-Überschuss auf und ist zusätzlich mit Aluminium und Magnesium dotiert, ein entsprechendes kommerzielles Material ist nicht aus der Literatur bekannt. Der Einfluss der Dotierung wird in Kapitel 4.5.4.1 diskutiert.

Material	Zusammensetzung
LMO	$\text{Li}(\text{Li}_{0,015}\text{Mn}_{0,925}\text{Al}_{0,045}\text{Mg}_{0,015})_2\text{O}_4$
NCM	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,49}\text{Co}_{0,21}\text{Mn}_{0,30})\text{O}_2$
NCA	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$

Tabelle 4.4.: Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Kathode.

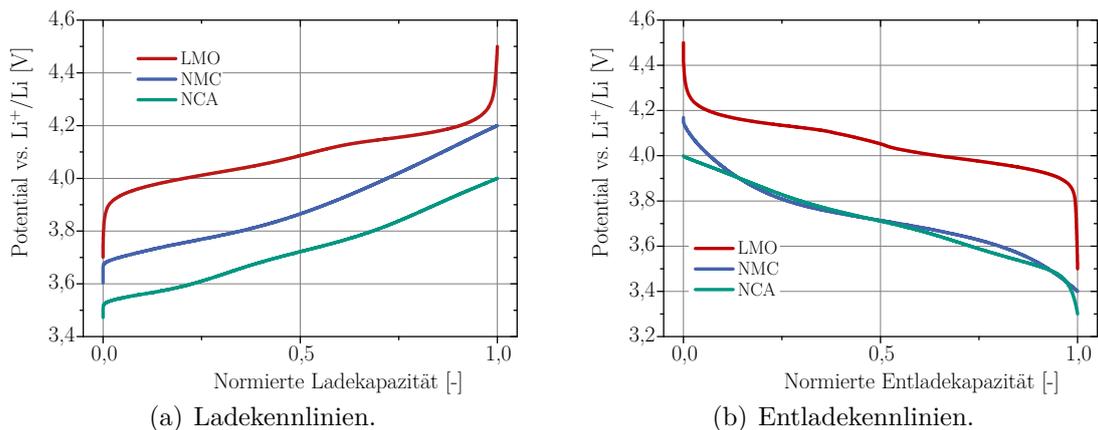


Abbildung 4.5.: Normierte Kennlinien der Pulver der verschiedenen Kathodenphasen.

Aus den Pulvern der Einzelphasen wurden darüber hinaus Elektroden hergestellt. Das Aktivmaterial, der PVdF-Binder sowie der Super-P-Leitruß wurden dazu mit einem Mischungsverhältnis von 8:1:1 vermischt und auf eine Aluminiumfolie gezogen. Nach anschließendem Trocknen wurden die Elektroden, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, behandelt und in Knopfzellen verbaut.

Die hergestellten Elektroden wurden gegen Lithiummetall zyklisiert. Der Strom wurde dabei hinreichend klein, jedoch bei allen Zellen unterschiedlich gewählt, sodass der Kapazitätsabfall nach dem ersten Zyklus geringer als 20% war. Die Lade- und Entladekurven der Pulverproben sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei fällt auf,

4. Experimentelle Ergebnisse

dass die NCA- und NCM-Kurven beim Entladen nur schwierig voneinander unterschieden werden können, da beide Kurven aufeinander liegen. Das Potential des LMO liegt jedoch deutlich oberhalb des Potentials der Schichtoxide.

Im Fall des Ladens ist zu erkennen, dass das NCA bei ca. 3,55 V zuerst aktiv wird, ehe das NCM knapp unterhalb von 3,7 V die erste Aktivität zeigt. Die Deinterkalation beim LMO setzt bei etwa 3,9 V ein.

Um die Aktivitätsfenster genauer zu betrachten, wurden zusätzlich zum galvanostatischen Zyklieren PITT-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.6 zu sehen sind. In den Ladekurven zeigt sich dabei der gleiche Trend, da zuerst NCA, daraufhin NCM und letztendlich LMO mit steigendem Potential aktiv werden. Beim Entladen ist ebenfalls zu erkennen, dass NCA und NCM gleichzeitig unterhalb von ca. 3,8 V aktiv werden, jedoch zeigt NCA im Gegensatz zu NCM auch unterhalb von 3,6 V Aktivität. Die aufgenommenen Kurven der inkrementellen Kapazität werden in Kapitel 4.3.1.5 zur Bestimmung der phasenspezifischen Ermüdung verwendet.

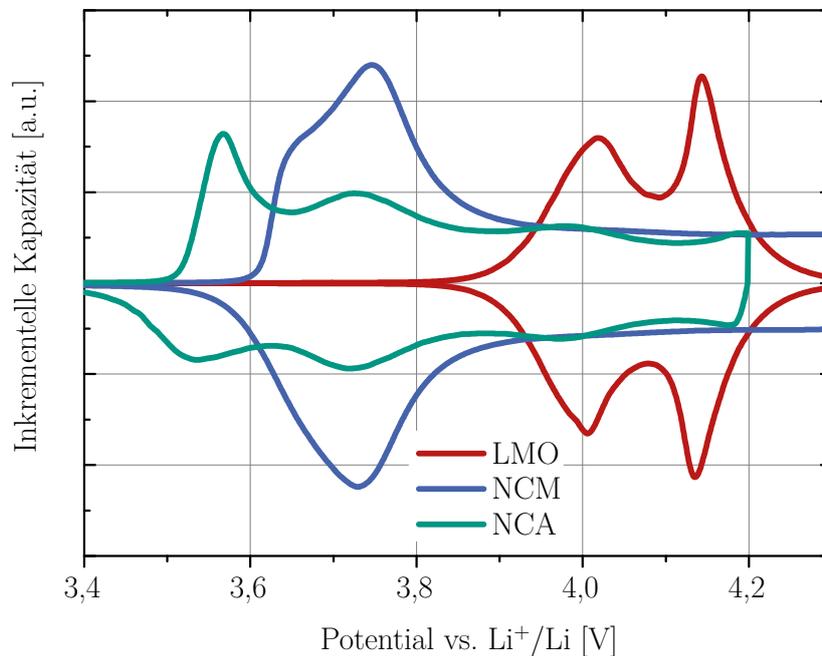


Abbildung 4.6.: Inkrementelle Kapazität der Pulver der verschiedenen Kathodenphasen [19].

Zur Feststellung der Partikelgrößen wurden die Pulver ebenfalls im SEM untersucht. Die SEM-Aufnahmen ausgewählter Sekundärpartikel sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Es wurden die in Tabelle 4.5 gezeigten Partikelgrößen bestimmt. Die Primärpartikel des NCM sind deutlich größer als die der anderen beiden Phasen, während die Sekundärpartikel von NCM und LMO gleichgroß sind. NCA hat sowohl die kleinsten Primär- als auch die kleinsten Sekundärpartikel.

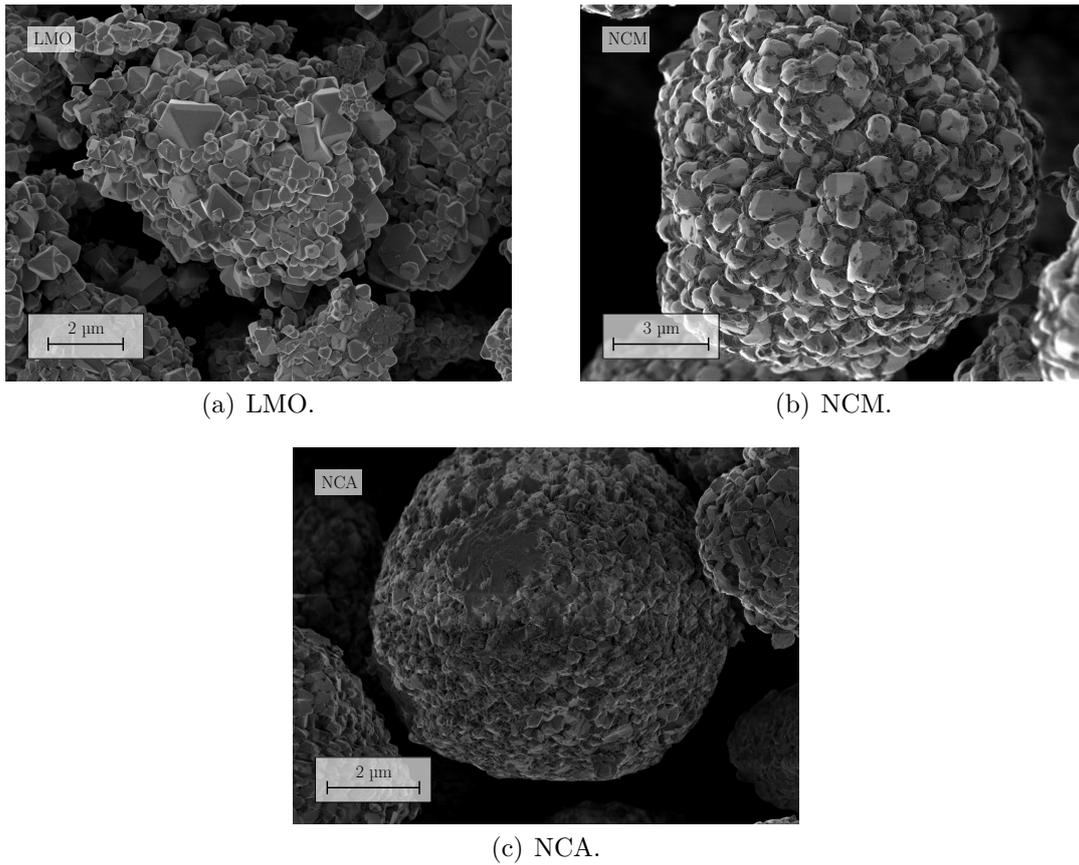


Abbildung 4.7.: SEM-Bilder der Pulver der Kathodenphasen.

Material	Primärpartikelgröße [μm]	Sekundärpartikelgröße [μm]
LMO	$(0,4 \pm 0,2)$	$(9,1 \pm 2,7)$
NCM	$(0,9 \pm 0,2)$	$(9,3 \pm 3,0)$
NCA	$(0,3 \pm 0,1)$	$(6,0 \pm 1,5)$

Tabelle 4.5.: Partikelgrößen der Phasen der Kathode.

4.2. 3-Elektrodenzellen

Aus den Vollzellkurven der Zellen in Abbildung 4.2 ist die relative Lage der Anodenkennlinie zur Kathodenkennlinie nicht direkt abzulesen. Daher wurden nach dem Öffnen der Zellen Anoden- und Kathodensheets, die sich in der Vollzelle zuvor gegenüberlagern, entnommen. Anschließend wurden diese in einem 3-Elektrodensetup mit Lithiummetall als Referenzelektrode verbaut. Der Lithiierungsgrad und somit der SoC von Anode und Kathode entsprach somit dem SoC der Elektroden in der Vollzelle und durch das Zyklieren im Spannungsfenster der Vollzelle konnte die Vollzellkennlinie nachgebildet werden.

Die Messung der BoL-Zelle ist in Abbildung 4.13 (S. 45) dargestellt. Aus dem 3-Elek-

4. Experimentelle Ergebnisse

trodensetup kann somit nicht nur die Vollzellkennlinie reproduziert werden, sondern es können aufgrund der Referenzelektrode gleichzeitig die Halbzellkennlinien von Anode und Kathode im Spannungsfenster der Vollzelle bestimmt werden, was in der Abbildung durch die gestrichelten Linien dargestellt ist.

Dieselben Elektroden wurden danach in einem 2-Elektrodenaufbau mit Lithiummetall als Gegenelektrode verbaut und in einem deutlich größeren Spannungsfenster zyklisiert, sodass der Verlauf der Halbzellkennlinien über die Lade- und Entladeschlussspannungen hinaus bestimmt werden konnte. Dies ist in der gleichen Abbildung durch die durchgehenden roten und blauen Linien dargestellt. Aus den Veränderungen der Halbzellkurven und deren relativer Lagen zueinander können die Hauptdegradationsmechanismen identifiziert werden.

4.2.1. Degradationsszenarien

Zunächst sollen die möglichen Veränderungen der 3-Elektrodenkurven jedoch am Beispiel eines einphasigen Kathodenmaterials mit einer NCM-Spezies, das gegen Graphit zyklisiert wurde, diskutiert werden. Eine Übersicht dieser Degradationsszenarien ist im Anhang in Abbildung A.8 zu finden. Die ursprünglichen Kurven dieser Elektrodenzusammensetzung sind in Abbildung 4.8(a) dargestellt. Da während des

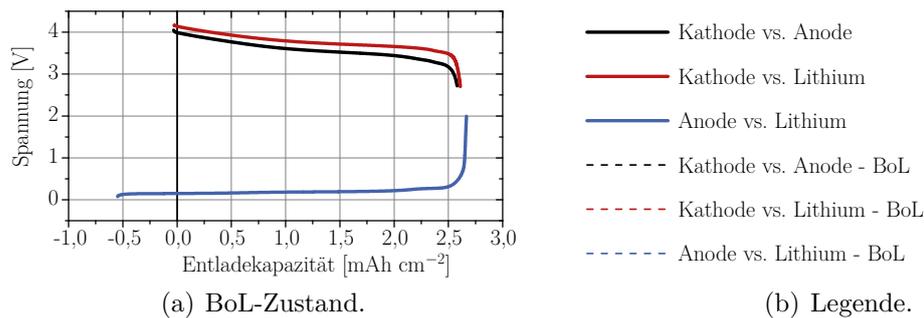


Abbildung 4.8.: 3-Elektrodenkurven eines einphasigen Kathodenmaterials mit einer NCM-Spezies gegenüber Graphit im BoL-Zustand.

Entladens der Vollzelle die Anode delithiiert wird, wird die Delithiierung der Anode im Folgenden stets als Entladeprozess bezeichnet. Es fällt auf, dass die Anode gegenüber der Kathode überschüssige Kapazität bei negativen Entladekapazitäten aufweist. Dieser Kapazitätsüberschuss wird generell bei LIBs gewählt, um eine Verarmung an Interkalationsplätzen im Graphit während des Ladens zu verhindern [65]. Im Potentialbereich ≤ 0 V vs. Li^+/Li wird die Abscheidung von metallischem Lithium gegenüber der Interkalation energetisch favorisiert [66]. Durch Überpotentiale sowie Abweichungen der lokalen Stromdichte von der durchschnittlichen Stromdichte der Zelle kann die Abscheidung von Lithiummetall lokal bereits bei höheren Potentialen gegenüber Li^+/Li stattfinden. Das Lithium scheidet sich in diesem Fall während des Ladens in Form von Dendriten ab, die elektrisch mit dem Graphit verbunden sind.

Je nach Zyklierbedingungen kann sich das Lithium wieder auflösen und in den Graphit interkaliert werden. Bleiben die Dendriten jedoch nach dem Laden und einer möglichen Relaxationsphase existent, werden Teile des Lithiums beim anschließenden Entladen der Zelle wieder aufgelöst. Da diese Auflösung jedoch nicht reversibel zum Wachstum des Dendriten ist, sondern Lithium gleichmäßig über den Dendriten aufgelöst werden kann, ist es möglich, dass nach einer gewissen Anzahl an Zyklen das Lithium den elektrischen Kontakt zum Graphit verliert, da es sich an der Stelle des initialen Wachstums des Dendriten vollständig aufgelöst hat. In diesem Fall fehlt dem restlichen abgeschiedenen Lithium der elektronische Kontakt und es kann nicht weiter aufgelöst werden. Es handelt sich dabei um sogenanntes „totes“ Lithium, das somit nicht mehr aktiv an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen kann [67]. Neben der daraus resultierenden Verringerung der Zellkapazität besteht die Gefahr, dass Lithiumdendriten durch den Separator hindurchwachsen und somit zu einem lokalen Kurzschluss der Zelle führen [66]. Zur Vermeidung dieser Szenarien sollte der Anodenüberschuss ausreichend groß gewählt werden. Andererseits besteht das Bestreben, den Kathodenanteil zu erhöhen, um die Energiedichte der Zelle zu maximieren [65]. Die Wahl des Anoden- zu Kathodenkapazitätsverhältnisses stellt somit einen Zielkonflikt zwischen Erhöhung des Energieinhalts der Zelle und Sicherheits- sowie Lebensdaueraspekten dar.

Im Fall der in Abbildung 4.8(a) dargestellten Zelle ist zudem zu erkennen, dass die Entladeschlussspannungen von Kathode und Anode bei einer ähnlichen Entladekapazität liegen und somit keine der Elektroden eindeutig die kapazitätslimitierende Elektrode darstellt.

Ausgehend von der BoL-Zelle gibt es verschiedene Degradationsmechanismen, die Einfluss auf die Lage der Halbzellkennlinien sowie deren Form haben können. Der erste zu betrachtende Fall ist in Abbildung 4.9(a) dargestellt. Während des Entla-

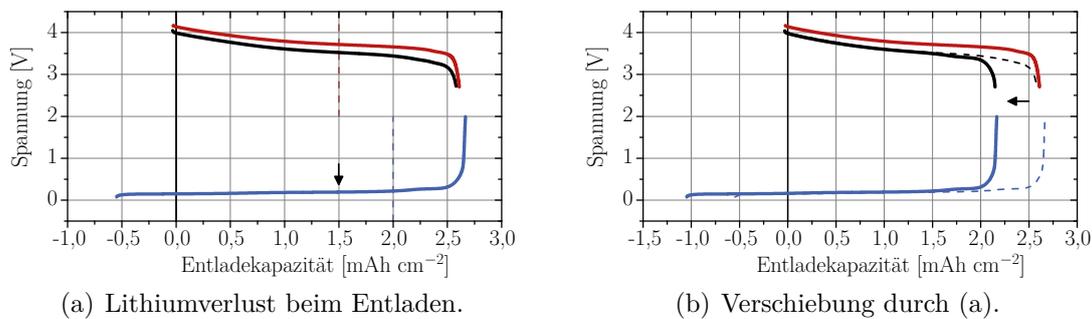


Abbildung 4.9.: Verschiebung der Halbzellkurven gegeneinander durch Verlust aktiven Lithiums beim Entladen. Der Übersichtlichkeit halber ist die Legende in Abb. 4.8(b) dargestellt.

dens der Zelle wird dabei bei einem beliebigen SoC (z. B. an der Stelle des schwarzen Pfeils) Lithium aus der Anode ausgebaut, jedoch nicht in die Kathode interkaliert, weil es z. B. in Nebenreaktionen konsumiert wurde. Da sich die Lithiumkonzentration der Kathode währenddessen nicht geändert hat, bleibt der SoC der Kathode kon-

4. Experimentelle Ergebnisse

stant (rote gestrichelte Linie). Da jedoch Lithium aus der Anode ausgebaut wurde, erniedrigt sich deren SoC um einen bestimmten Betrag (blaue gestrichelte Linie). Da das Lithium irreversibel verloren ist, entspricht der SoC der Vollzellkurve am Punkt der roten gestrichelten Linie gerade der Potentialdifferenz der Kathodenkennlinie an dieser Stelle und der Anodenkennlinie am Punkt der blauen gestrichelten Linie. Ein Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden während des Entladens entspricht somit einer relativen Verschiebung der Anodenkurve nach links gegenüber der Kathodenkurve (Abbildung 4.9(b)). In dem gewählten Beispiel ist nun eindeutig die Anode die kapazitätslimitierende Elektrode, da die Kathode nicht mehr vollständig lithiiert wird.

Ein Verlust aktiven Lithiums kann ebenfalls zustande kommen, wenn Lithium aus der Kathode ausgebaut wird und nicht in die Anode interkaliert wird, was in Abbildung 4.10(a) gezeigt ist. Im Folgenden wird anhand der Entladekurven über den

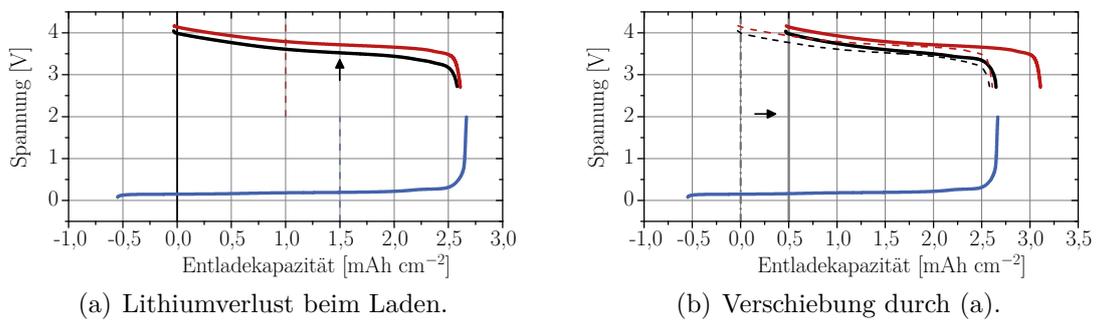


Abbildung 4.10.: Verschiebung der Halbzellkurven gegeneinander durch Verlust aktiven Lithiums beim Laden. Der Übersichtlichkeit halber ist die Legende in Abb. 4.8(b) dargestellt.

Ladevorgang diskutiert. Analog zum anderen Fall erhöht sich der SoC der Kathode um einen bestimmten Betrag (rote gestrichelte Linie), während der SoC der Anode konstant bleibt (blaue gestrichelte Linie). Dieser Fall tritt zum Beispiel beim Wachstum der SEI oder bei der oben beschriebenen Abscheidung von Lithiummetall auf dem Graphit und dem dadurch entstehenden toten Lithium auf. Der SoC der Vollzelle entspricht am Punkt der blauen gestrichelten Linie nun genau der Potentialdifferenz der Kathodenkennlinie an der Stelle der roten gestrichelten Linie und der Anodenkennlinie an der blauen gestrichelten Linie. Ein Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden während des Ladens entspricht somit einer relativen Verschiebung der Kathodenkennlinie nach rechts gegenüber der Anodenkurve (Abbildung 4.10(b)). Da sich der relative Nullpunkt der Entladekapazität der Vollzelle um den bestimmten Betrag nach rechts geschoben hat, sind die Ergebnisse für den Lade- und Entladefall gleich, weshalb resümiert werden kann, dass der Verlust aktiven Lithiums in jedem Fall zu einer relativen Verschiebung der Anodenkurve nach links führt.

In Abbildung 4.11(a) ist der Fall skizziert, dass die Anode bei 50% SoC, bezogen auf die Vollzelle (am Punkt der blauen gestrichelten Linie), 25% ihrer Kapazität ver-

liert bzw. 25% ihrer Partikel bei dem entsprechenden Lithierungsgrad (SoC = 50%) abbrechen. Wird aus dem verbliebenen Anodenmaterial während des weiteren Ent-

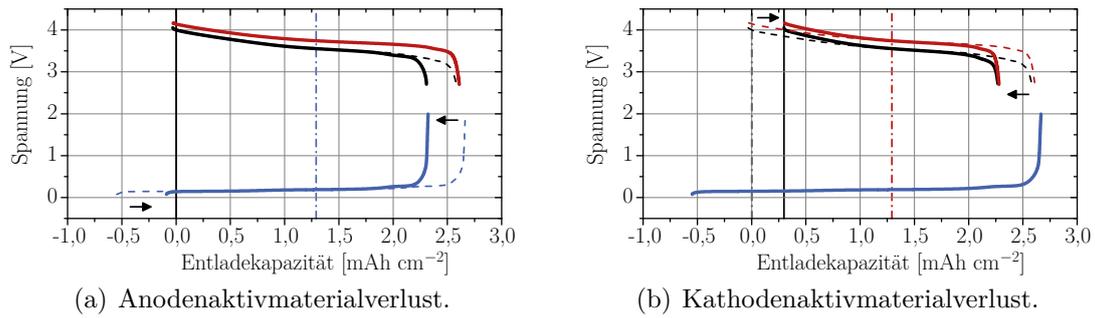


Abbildung 4.11.: Verlust von Aktivmaterial während des Zyklierens und dessen Auswirkung auf die 3-Elektrodenkurven. Der Übersichtlichkeit halber ist die Legende in Abb. 4.8(b) dargestellt.

ladens das verbliebene Lithium ausgelagert, so kann nur noch 25% weniger Ladung aus der Anode gezogen werden. Beim Laden über den betrachteten Punkt hinaus kann nur noch ein Teil von 75% des Lithiums in die Anode interkaliert werden. Der betrachtete Fall entspricht somit einer Stauchung der Anodenkurve um den betrachteten Punkt, was die schwarzen Pfeile verdeutlichen. Diese Stauchung kann um jeden beliebigen zugehörigen SoC der Vollzellkennlinie stattfinden. Als Extremfall kann ein Teil des vollständig delithiierten Graphits abbrechen, was einer Stauchung der Anodenkurve auf den rechten Rand zu gleichbedeutend wäre. In diesem Fall würde die Vollzellkurve bis zu dem Punkt, an dem der Anodenkapazitätsüberschuss aufgebraucht ist, nur sehr geringen Änderungen unterliegen. Im allgemeinen Fall führt der beschriebene Mechanismus jedoch dazu, dass einerseits die Vollzellkapazität sinkt und andererseits der Überschuss der Anodenkapazität abnimmt. Die Gefahr der Abscheidung metallischen Lithiums wird somit durch einen Kapazitätsverlust der Anode erhöht.

Im Fall des Kapazitätsverlusts der Kathode findet ein analoger Prozess statt. In Abbildung 4.11(b) ist der Verlust von 25% der Kathodenkapazität bei 50% SoC der Vollzelle (rote gestrichelte Linie) dargestellt. Analog zur Anode findet aufgrund der geringeren Kapazität eine Stauchung der Kathodenkennlinie von beiden Seiten auf den bestimmten SoC zu statt. Als Resultat des Kapazitätsverlusts sinkt die Vollzellkapazität, da einerseits der rechte Punkt der Entladekennlinie der Vollzelle nach links verschoben wird und sich andererseits der relative Nullpunkt der Entladekennlinie der Vollzelle nach rechts verschiebt. Im Spezialfall, dass nur vollständig lithiierte Kathodenpartikel den Kontakt verlieren, wird die Kurve auf das rechte Ende der Entladekennlinie zu gestaucht, wodurch es keine relative Verschiebung der Entladeschlusspunkte von Anode und Kathode, jedoch einen entsprechend großen Vollzellkapazitätsverlust gibt.

Eine Veränderung der Potentiallagen der Elektrodenkennlinien kann ebenfalls durch zunehmende Überpotentiale herbeigeführt werden, die z. B. durch Umstrukturierung

4. Experimentelle Ergebnisse

der Partikeloberflächen zustande kommen können [68]. In den Abbildungen 4.12(a) sowie 4.12(b) ist der Fall für ein SoC-unabhängiges Überpotential beider Elektroden skizziert. In beiden Fällen bewirken die Überpotentiale eine Verschiebung der Voll-

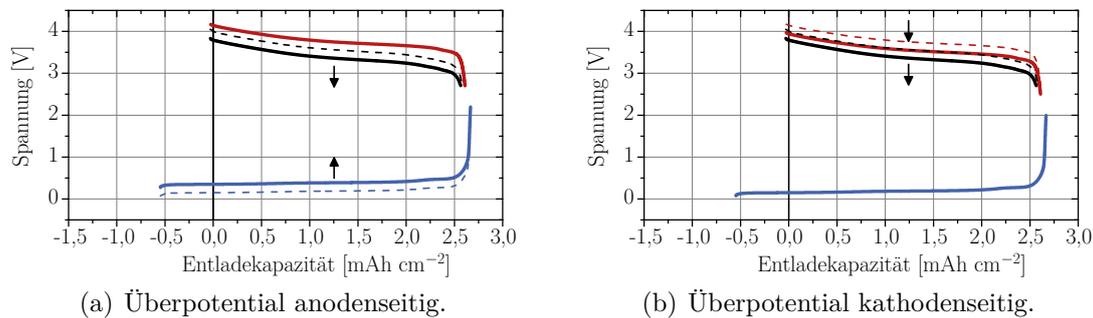


Abbildung 4.12.: Auswirkung von Überpotentialen der einzelnen Elektroden auf die 3-Elektrodenkurven. Der Übersichtlichkeit halber ist die Legende in Abb. 4.8(b) dargestellt.

zellkennlinie zu niedrigeren Spannungen, während die Entladekapazität nur gering beeinflusst wird.

Die beschriebenen Degradationsmechanismen treten jedoch meist im Zusammenspiel auf, sodass sie nicht immer eindeutig voneinander separiert werden können. Bei einer mehrphasigen Kathode ist es darüber hinaus möglich, dass nur eine bestimmte Phase an Kapazität verliert oder Überpotentiale ausbildet, sodass nur ein Teil der Kathodenkennlinie Stauchungen bzw. Verschiebungen unterliegt.

4.2.2. Identifikation der Degradation

4.2.2.1. Zyklisierungsexperimente

In Abbildung 4.13 ist die 3-Elektrodenmessung der BoL-Zelle dargestellt. Die Entladekapazität der Vollzelle beträgt 1,61 mAh cm⁻². Wie in Abschnitt 4.2.1 erklärt, zeigt die Anode einen Kapazitätsüberschuss, um die Abscheidung metallischen Lithiums zu verhindern. Zudem ist zu erkennen, dass die Anode die kapazitätslimitierende Elektrode ist, da der Entladeschlusspunkt der Vollzelle nicht mit dem Entladeschlusspunkt der Kathode übereinstimmt. Da im Fall der BoL-Zelle noch kein Kapazitätsverlust der Elektroden zu erwarten ist, scheint diese initiale Verschiebung der Anodenkurve gegenüber der Kathodenkurve dem Lithiumverlust während des Formierens zuzuschreiben zu sein.

Die 3-Elektrodenmessung der Zelle LR25 ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Die Zelle LR25 wurde als erste Zelle geöffnet und das Elektrodenmaterial wurde danach mehrfach zwischen verschiedenen Gloveboxen transportiert. Das Material wurde dabei zwar luftdicht versiegelt, dennoch führte der Transport zu einer Degradierung

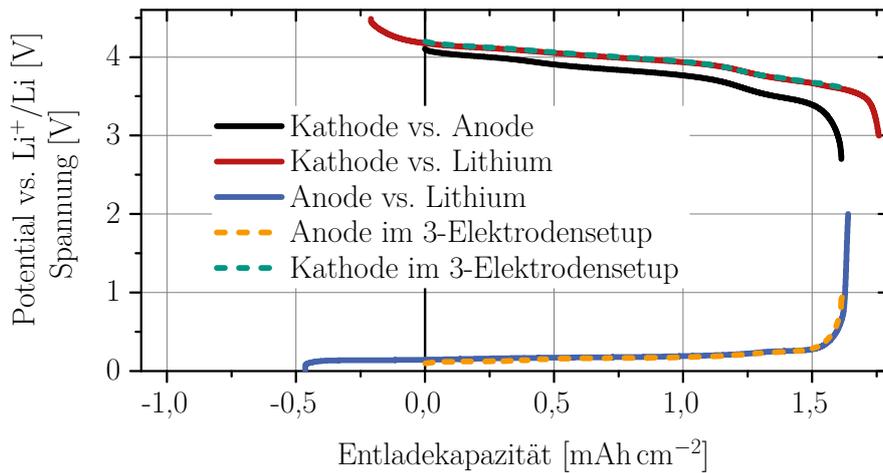


Abbildung 4.13.: 3-Elektrodenmessung von Anode vs. Kathode der BoL-Zelle sowie die daraus erhaltenen Potentiale der jeweiligen Elektroden gegenüber Li⁺/Li (gestrichelte Linien). Daran angefügt wurden die Messungen derselben Elektroden gegen Lithiummetall in einem größeren Spannungsfenster [19].

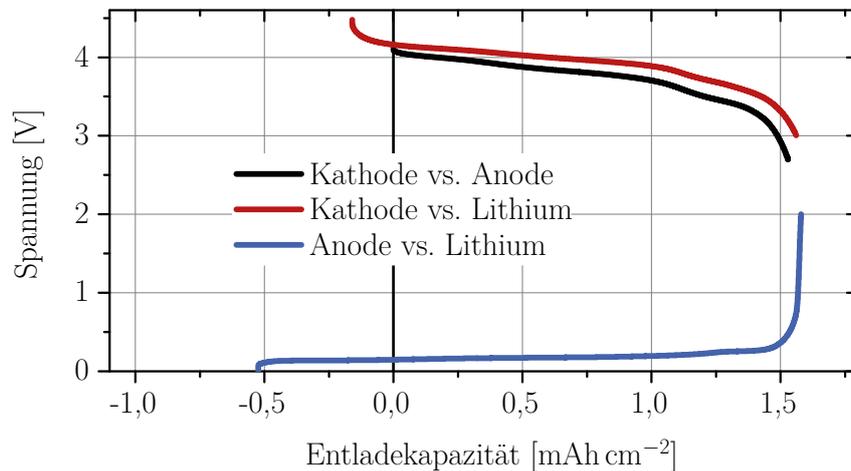


Abbildung 4.14.: 3-Elektrodenmessung der Zelle LR25 [19].

des Materials, die nicht auf das Ermüdungsexperiment zurückzuführen war. Die Methode der 3-Elektrodenmessung war vor den beschriebenen Transporten des Zellmaterials noch nicht vollständig etabliert. Nach den Transporten konnte die Messung dann nicht mehr wie im Fall aller anderen Zellen durchgeführt werden, weshalb eine Messung der Zelle vor den genannten Transporten dargestellt ist. Die Entladekapazität der Vollzelle liegt mit $1,53 \text{ mAh cm}^{-2}$ um 5,3% unterhalb der Kapazität der BoL-Zelle. Der Kapazitätsverlust, der aus der Messung bestimmt wurde, ist somit kleiner als der Kapazitätsverlust der ungeöffneten 60 Ah-Zelle mit 13,4%. Die Abweichung lässt sich darauf zurückführen, dass die Messmethode zum Zeitpunkt der Messung noch nicht vollständig etabliert war.

Im Fall der 3-Elektrodenzellmessung fallen die Entladeschlusspunkte von Vollzelle, Anode und Kathode annähernd aufeinander, sodass nicht eindeutig zu klären ist, welche Elektrode kapazitätslimitierend ist. Die Kapazität der Kathode hat im Ver-

4. Experimentelle Ergebnisse

gleich zur BoL-Zelle um 12,6% abgenommen, während die Anodenkapazität gleichgeblieben ist. Durch den Kapazitätsverlust hat die Kathodenkennlinie eine Formveränderung erfahren, sodass unter anderem Anteile der Kennlinie um einen bestimmten Punkt gestaucht wurden. Ob ein Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden stattfand, kann mit dieser Messung nicht geklärt werden, da sich der Abstand des Entladeschlusspunkts der Anode gegenüber dem der Kathode nicht nach links, sondern nach rechts geschoben hat. Ein Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden kann also nur bestimmt werden, wenn bei gleichbleibender Anodenkapazität der Abstand zwischen diesen beiden Punkten größer ist als im BoL-Fall.

In Abbildung 4.15 ist die 3-Elektrodenmessung der Zelle HR25 dargestellt. Der Kapazitätsverlust der Vollzelle liegt mit 18,2% recht nah am Kapazitätsverlust der 60 Ah-Zelle mit 20,7%. Während der Anodenkapazitätsverlust zu vernachlässigen ist, hat die Kathode 20,5% an Kapazität verloren. Es hat wie im Fall der LR25-Zelle eine Formveränderung der Kathodenkurve stattgefunden. Der Abstand der Entladeschlusspunkte von Anode und Kathode hat sich von $119 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ auf $187 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ vergrößert. Bei gleichbleibender Anodenkapazität muss diese Verschiebung auf den Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden zurückzuführen sein. Da sich die Entladepunkte von Anode und Kathode jedoch bei einem Kapazitätsverlust der Kathode aufeinander zubewegen können (vgl. Abschnitt 4.2.1), ist es möglich, dass eine größere Menge aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden verbraucht wurde. Dies kann jedoch mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Im Folgenden wird deshalb der minimale Verlust aktiven Lithiums bestimmt. Bezogen auf die Vollzellkapazität der BoL-Zelle entspricht die oben genannte Verschiebung der Entladeschlusspunkte einem Kapazitätsverlust von 4,2%.

Während die Kathodenkapazitätsverluste mit 7,9% pro 1000 Zyklen gegenüber 9,8% pro 1000 Zyklen für die LR25-Zelle bzw. die HR25-Zelle einen leichten Anstieg erfahren, steigt der Kapazitätsverlust der Vollzelle von 8,4% pro 1000 Zyklen auf 9,9% pro 1000 Zyklen im Fall der 60 Ah-Zellmessung. Eine Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C scheint daher nur einen geringen Einfluss auf die Ermüdung der Kathode zu haben und zu einem geringen zusätzlichen Verlust aktiven Lithiums zu führen.

Der Vollzellkapazitätsverlust der LR40-Zelle aus der 3-Elektrodenmessung, die in Abbildung 4.16 dargestellt ist, liegt bei 34,7% und somit in der Größenordnung des Kapazitätsverlusts der 60 Ah-Zelle mit 37,4%. Während auch im Fall dieser Zelle der Anodenkapazitätsverlust zu vernachlässigen ist, zeigt die Kathode einen Kapazitätsverlust von 31,6%. Die zusätzliche Verschiebung der Entladeschlusspunkte der Elektroden liegt bei $42 \mu\text{Ah cm}^{-2}$, was einem minimalen Kapazitätsverlust von 2,6% durch den Verlust aktiven Lithiums entspricht.

In Abbildung 4.17 ist die 3-Elektrodenmessung der HR40-Zelle dargestellt. Der Kapazitätsverlust der Vollzelle liegt mit 47,8% dicht beim Kapazitätsverlust der 60 Ah-Zelle von 48,7%. Der Anodenkapazitätsverlust dieser Messung wurde zu 10,7% bestimmt. In Abschnitt 4.4.1 wird jedoch gezeigt, dass der durchschnittliche Kapazitätsverlust der HR40-Anode bei 1,5% pro 1000 Zyklen liegt und somit auch im

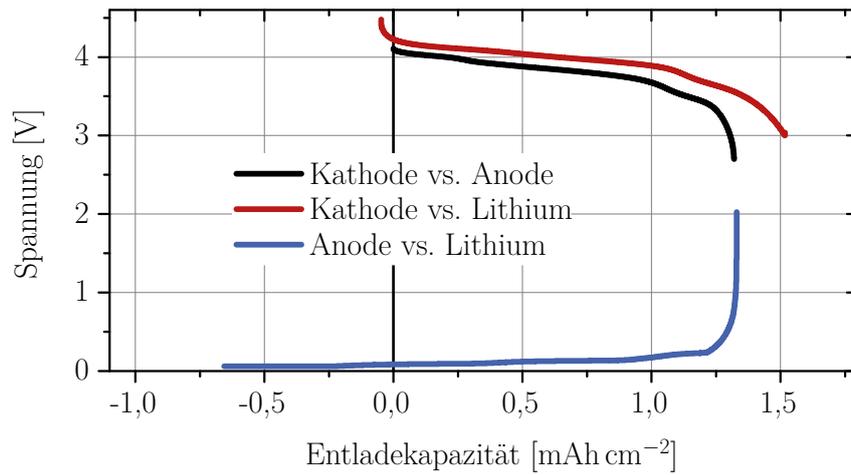


Abbildung 4.15.: 3-Elektrodenmessung der Zelle HR25 [19].

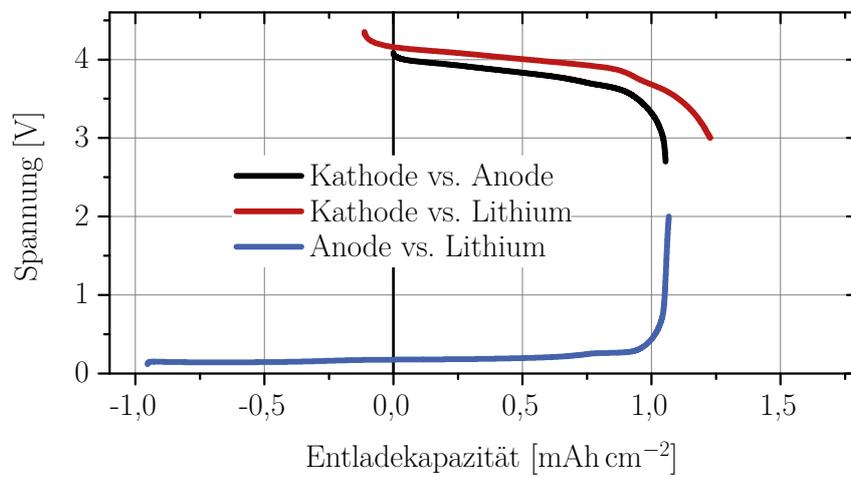


Abbildung 4.16.: 3-Elektrodenmessung der Zelle LR40 [19].

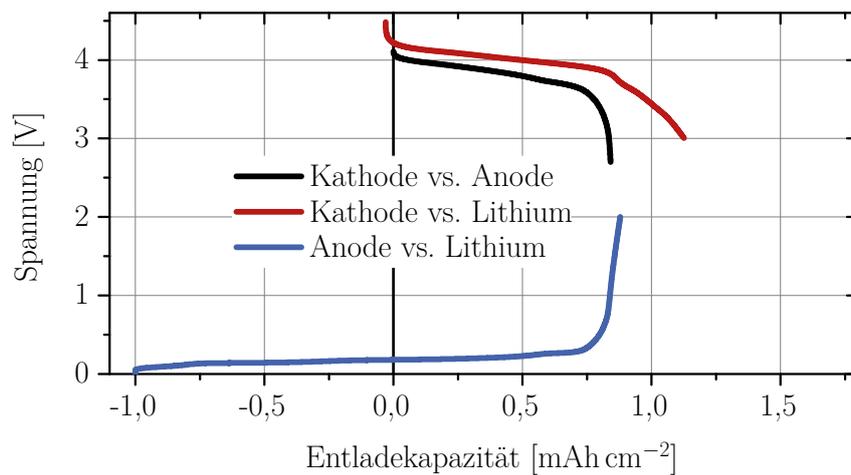


Abbildung 4.17.: 3-Elektrodenmessung der Zelle HR40 [19].

4. Experimentelle Ergebnisse

Fall dieser Zelle vernachlässigbar klein ist. Die Abweichung in der 3-Elektrodenzellmessung ist somit auf die Methode zurückzuführen, bei der dieselbe Elektrode in einem 2-Elektrodensetup verbaut wird. Unter der Annahme, dass die Anode keinen Kapazitätsverlust erfahren hat, ist die Verschiebung der beiden Halbzellkennlinien gegeneinander auf den Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden zurückzuführen. Die zusätzliche Verschiebung der Anodenkurve gegenüber der Kathodenkurve im Vergleich zur BoL-Zelle liegt bei $128 \mu\text{Ah cm}^{-2}$, was einem Kapazitätsverlust von 8,0% entspricht. Die Kapazität der Kathode hat um 41,3% abgenommen.

Der Kathodenkapazitätsverlust der HR40-Zelle liegt mit 19,1% pro 1000 Zyklen leicht oberhalb dessen der LR40-Zelle mit 16,8% pro 1000 Zyklen, während der Vollzellkapazitätsverlust von 18,2% pro 1000 Zyklen auf 22,2% pro 1000 Zyklen steigt. Die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C führt auch im Fall der bei 40 °C zyklerten Zellen zu einer leichten Zunahme der Kathodenermüdung sowie zu einem zusätzlichen Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden. Die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C hat jedoch einen stärkeren Einfluss. Die Kathodenkapazitätsverluste steigen von 7,9% auf 16,8% pro 1000 Zyklen im Fall der moderateren Raten und von 9,8% auf 19,1% pro 1000 Zyklen im Fall der höheren Raten. Dies entspricht Zunahmen der Kapazitätsverluste um das 1,13-Fache bzw. das 0,96-Fache, während die Erhöhung der Lade-/Entladeraten zu einem Anstieg des Kapazitätsverlusts um das 0,24-Fache im Fall der bei 25 °C zyklerten Zellen bzw. um das 0,14-Fache im Fall der bei 40 °C zyklerten Proben führt. Der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Kathodenkapazität liegt somit fast eine Größenordnung oberhalb des Einflusses der Ratenerhöhung.

Der Vollzellkapazitätsverlust steigt durch Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben um das 0,18-Fache. Wie oben geschrieben, wurde hierbei der Wert der 60 Ah-Zellen verwendet. Der Kapazitätsverlust der bei 40 °C zyklerten Proben steigt um das 0,22-Fache pro 1000 Zyklen. Durch Erhöhung der Temperatur steigt der Kapazitätsverlust der bei moderaten Raten zyklerten Zellen um das 1,35-Fache pro 1000 Zyklen im Fall der 60 Ah-Zellen. Der Kapazitätsverlust durch Temperaturerhöhung der bei höheren Raten zyklerten Proben steigt um das 1,56-Fache pro 1000 Zyklen. Die Vollzellkapazitäten verhalten sich demnach ähnlich den Kathodenkapazitäten. Die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C führt gegenüber der Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C auch in diesem Fall zu einem fast um eine Größenordnung größeren Anstieg des Vollzellkapazitätsverlusts.

4.2.2.2. Lagerungsexperimente

In Abbildung 4.18 ist die 3-Elektrodenmessung der Zelle S40 dargestellt. Der ermittelte Vollzellkapazitätsverlust liegt mit 9,4% nah am Kapazitätsverlust der 60 Ah-Zelle mit 10,6%. Die Kathodenkapazität hat gegenüber der BoL-Zelle um 3,5% abgenommen, während der Anodenkapazitätsverlust auch im Fall dieser Zelle vernachlässigt werden kann. Die Verschiebung der Anodenkennlinie gegenüber der Kathodenkennlinie um $48 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ ist daher auf den Verlust aktiven Lithiums außerhalb

der Elektroden zurückzuführen und entspricht einem Kapazitätsverlust von 3,0%. Die Lagerung bei 40 °C führt somit nur zu einer geringen Alterung der Kathode, jedoch zu einer wahrnehmbaren Zunahme des Vollzellkapazitätsverlusts.

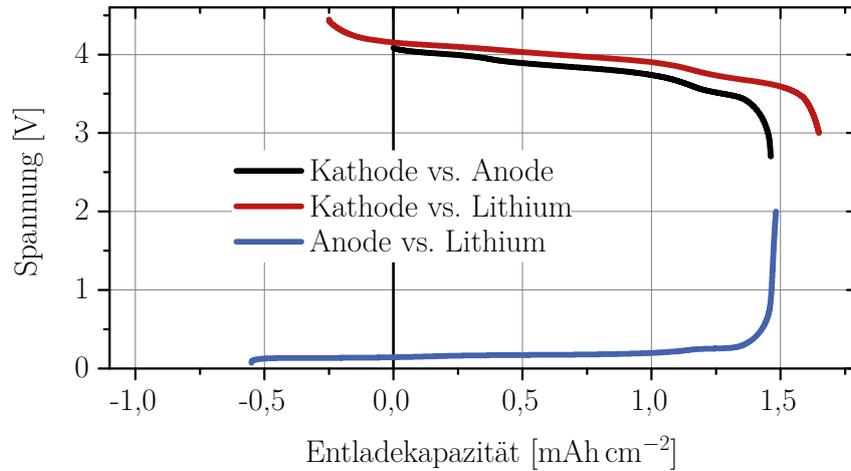


Abbildung 4.18.: 3-Elektrodenmessung der Zelle S40.

Die 3-Elektrodenmessung der Zelle S60 ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Der Kapazitätsverlust der Vollzellkurve konnte zu 28,8% bestimmt werden und liegt dicht am Wert der 60 Ah-Zelle von 27,5%. Die Kathodenkapazität ist gegenüber der BoL-Zelle um 10,7% gesunken, während die Anodenkapazität zwar um 6,1% abgenommen hat, dies jedoch wie im Fall der HR40-Zelle auf die Präparationsmethode zurückzuführen ist und auch in diesem Fall der Anodenkapazitätsverlust zu vernachlässigen ist. Die zusätzliche Verschiebung der Anodenkurve gegenüber der Kathodenkurve beträgt $274 \mu\text{Ah cm}^{-2}$, was einem Kapazitätsverlust von 17,0% entspricht und dem Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden zugeordnet werden kann.

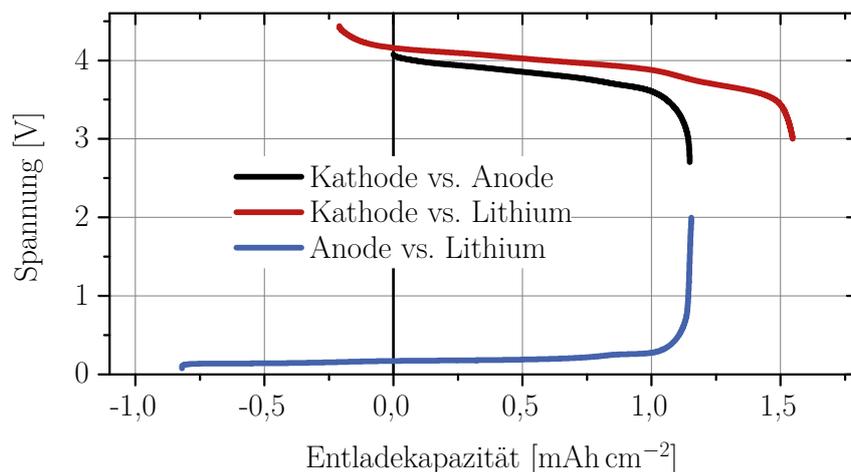


Abbildung 4.19.: 3-Elektrodenmessung der Zelle S60.

Bei Erhöhung der Lagertemperatur von 40 °C auf 60 °C steigt der Kathodenkapazitätsverlust von 0,6% pro 100 Tage um das 3,00-Fache auf 2,4% pro 100 Tage

4. Experimentelle Ergebnisse

Lagerungszeit. Der Vollzellkapazitätsverlust steigt dabei von 1,6% pro 100 Tage auf 8,0% pro 100 Tage, was einen Anstieg um das 4,00-Fache bedeutet. Obwohl die Kathodenkapazität bei 60 °C stärker abnimmt, ist bei beiden Zellen die Anode die limitierende Elektrode, weshalb der Vollzellkapazitätsverlust hauptsächlich auf die Verschiebung der Anodenkennlinie und somit auf den Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden zurückzuführen ist. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1.1 diskutiert wurde, ist die BoL-Zelle mit einer bei 25 °C gelagerten Zelle gleichzusetzen. Die Lagerung bei 25 °C führt somit zu keiner Alterung, während die Erhöhung der Lagertemperatur auf 40 °C eine geringe Alterung und die Lagerung bei 60 °C eine deutlich stärkere Alterung der Zellen nach sich zieht.

Mit Ausnahme der Zelle LR25 ist allen Zellen gemein, dass die Anode die kapazitätslimitierende Elektrode ist. Der Hauptermüdungs- als auch der Hauptalterungsmechanismus ist somit die Verschiebung der Anodenkennlinie gegenüber der Kathodenkennlinie nach links (vgl. Abbildungen 4.9(b) und 4.10(b)). Die Abnahme der Kathodenkapazität hat somit nur geringe Auswirkungen auf die Entladekapazität der Vollzelle, jedoch größeren Einfluss auf die Form der Vollzellentladekennlinie. Im Fall der Zelle LR25 liegen die Entladeschlusspunkte von Anode und Kathode jedoch sehr nahe beieinander. Da jedoch nach Etablierung der 3-Elektrodenzellmessung keine Messungen an der Zelle mehr durchgeführt werden konnten, liegt unter Annahme eines ähnlichen Kathodenkapazitätsverlusts die Vermutung nahe, dass auch in dieser Zelle die Anode die kapazitätslimitierende Elektrode darstellt.

Da bereits bei der BoL-Zelle die Entladeschlusspunkte von Anode und Kathode nicht beieinander liegen, kann die absolute Menge verlorengegangenen aktiven Lithiums nicht quantifiziert werden und jeweils nur die minimale Abnahme bestimmt werden. Zusätzlich zur Verschiebung der Kennlinien gegeneinander verändern sich die Ladeschlusspotentiale von Anode und Kathode. Da die Entladekurve der Anode monoton steigend ist, führt eine Verschiebung der Kennlinie nach links dazu, dass dem gleichbleibenden Kathodenpotential nun ein höheres Anodenpotential gegenübersteht. Da das Spannungsfenster der Zelle jedoch gleich bleibt, verschiebt sich auch das Potential des Ladeschlusspunkts der Kathode zu höheren Potentialen. Der Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden geht deshalb mit dem Anstieg der Ladeschlusspotentiale von Anode und Kathode einher.

Die Degradationsmechanismen der 60 Ah-Zellen wurden mithilfe der 3-Elektrodenmessung dem Kapazitätsverlust der Kathode und dem Verlust aktiven Lithiums außerhalb der Elektroden zugeordnet. Im folgenden Abschnitt sind deshalb die detaillierten Ergebnisse zur Degradation der Kathode und in Abschnitt 4.4 die detaillierten Ergebnisse zum Verlust aktiven Lithiums dargestellt. In letzterem wird zudem die Degradation der Anode betrachtet.

4.3. Degradation der Kathode

Zur Untersuchung der Degradation der Kathode wurden zunächst allgemeine elektrochemische Untersuchungen durchgeführt, die GCPL-Messungen bei verschiedenen Raten beinhalteten. Daraufhin wurde die phasenspezifische Degradation sowohl elektrochemisch, u. a. mittels PITT, als auch durch die materialwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden SEM, XRD, XAS, ICP-OES, TEM sowie XPS untersucht.

4.3.1. Elektrochemische Ergebnisse

4.3.1.1. Kapazitätsverlust

Die Kathoden der verschiedenen Degradationszustände wurden in Halbzellen mit Lithiummetall als Referenzelektrode mittels GCPL untersucht. Jeweils eine Entladekennlinie aller Zellen bei einer Rate von C/3 bezogen auf die BoL-Kapazität ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Entladekennlinie der BoL-Kathode weist dabei drei offensichtliche Plateaus auf. Die beiden Plateaus oberhalb von 3,9 V entsprechen dabei dem in diesem Potentialbereich aktiven LMO, während das Plateau unterhalb von 3,9 V der Aktivität der beiden Schichtoxide zugewiesen werden kann. Die Aktivitätsfenster der drei Phasen wurden in Abschnitt 4.1.2.3 diskutiert und sind in Abbildung 4.6 (S. 38) dargestellt.

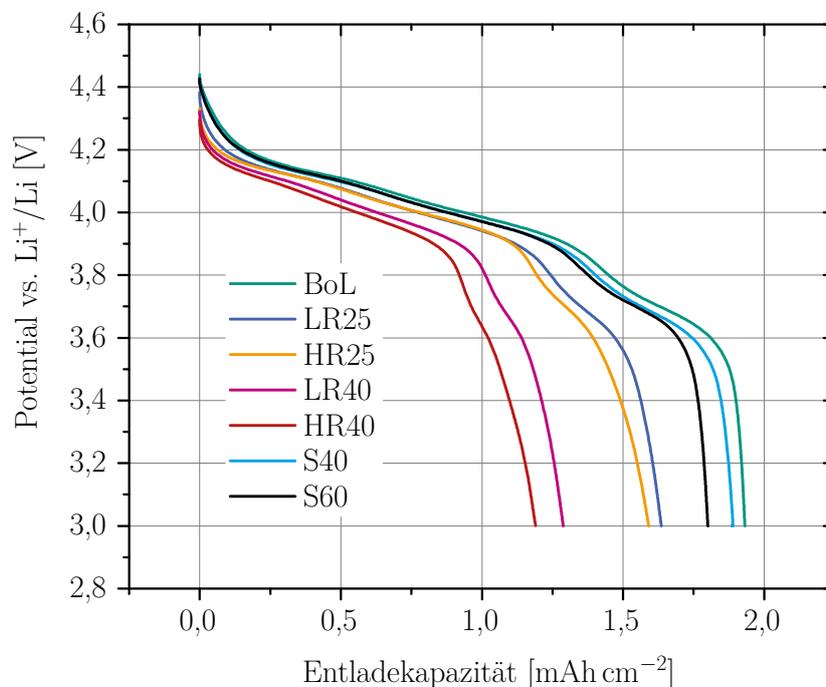


Abbildung 4.20.: Entladekennlinien der Kathoden aller Zellen.

4. Experimentelle Ergebnisse

Zudem ist zu erkennen, dass die Kathode der gelagerten Zellen weniger stark gealtert ist, als die Kathoden der zyklisierten Zellen ermüdet sind. Die Kathoden der Lagerzellen weisen zudem ebenfalls die charakteristischen Plateaus auf. Im Fall der zyklisierten Zellen liegen jeweils die Restentladekapazitäten der Kathoden, deren Zellen der gleichen Temperatur während des Zyklisierens ausgesetzt wurden, dicht beieinander. Somit ist bereits anhand der Kennlinien klar, dass die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C einen stärkeren Einfluss auf die Ermüdung der Kathode hat als die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C.

Darüber hinaus ist bereits anhand der Kennlinien zu erkennen, dass vor allem das Plateau unterhalb von 3,9 V mit zunehmender Ermüdungsstärke immer kleiner wird.

Die aus jeweils mindestens 9 Zellen bestimmten Entladekapazitäten sowie die Kapazitätsverluste der Kathoden bei einer Rate von C/3 sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Dabei fällt auf, dass die Kathoden, deren Zellen bei 2C/3C Lade-/Entladeraten zyklisiert wurden, einen geringeren Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen zeigen als die Kathoden der Zellen, die bei 1C/2C Lade-/Entladeraten zyklisiert wurden. Der Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen nimmt im Fall der bei 25 °C zyklisierten Proben um das 0,17-Fache ab, während er im Fall der bei 40 °C zyklisierten Proben um das 0,03-Fache abnimmt. Der Effekt nimmt somit bei höheren Zyklisertemperaturen ab.

Zelle	Entladekap. [mAh cm ⁻²]	Kapazitätsverlust [%]	$\frac{\%}{1000 \text{ Zyklen}}$ bzw. $\frac{\%}{100 \text{ d}}$
BoL	(1,995 ± 0,015)	–	–
LR25	(1,792 ± 0,007)	(10,2 ± 0,7)	(6,4 ± 0,5)
HR25	(1,774 ± 0,034)	(11,1 ± 1,8)	(5,3 ± 0,9)
LR40	(1,364 ± 0,011)	(31,6 ± 0,7)	(16,6 ± 0,4)
HR40	(1,303 ± 0,015)	(34,7 ± 0,9)	(16,1 ± 0,4)
S40	(1,925 ± 0,007)	(3,5 ± 0,8)	(0,6 ± 0,1)
S60	(1,825 ± 0,006)	(8,6 ± 0,7)	(2,4 ± 0,2)

Tabelle 4.6.: Kathodenentladekapazitäten sowie die daraus resultierenden Kapazitätsverluste bei Zyklisierung mit C/3.

Guan et al. haben kommerzielle LCO/Graphit-Zellen bei verschiedenen Raten zyklisiert und stellten fest, dass das LCO für Zykliserraten der Zellen oberhalb von 1,5C mit zunehmender Rate weniger stark ermüdet als im Falle niedrigerer Raten [69]. Sie schlussfolgerten, dass die Ermüdungsmechanismen in der Zelle bei Raten oberhalb von 1,5C anders als im Fall kleinerer Raten sind. Trotz des ähnlichen Verhaltens der 60 Ah-Kathoden unterscheiden sich die Ermüdungsmechanismen der bei verschiedenen Raten zyklisierten Zellen nicht, wie nachfolgend gezeigt wird. Eine mögliche Erklärung des geringeren Kapazitätsverlusts ist, dass die HR-Zellen einen größeren Kapazitätsverlust zeigen und somit, wie in Abschnitt 4.2.2.2 gezeigt, eine stärkere Verschiebung der Anodenkurve gegenüber der Kathodenkurve stattgefunden hat. Da dies gleichbedeutend mit einem größeren Überschuss an Kathodenkapazität (vgl.

Abbildungen 4.9(b) und 4.10(b)) ist, werden die SoC-Zustände der Kathode bei niedrigen Potentialen nicht mehr in der Vollzelle erreicht. Die Schichtoxide sind in dem Fall weniger aktiv. Der daraus resultierende geringere DoD der Schichtoxide könnte die weniger starke Ermüdung zur Folge haben [59]. Wie in Abschnitt 4.3.2.2.2 beschrieben wird, spricht gegen diese Vermutung, dass mit zunehmender Verschiebung der Kennlinien gegeneinander und der damit einhergehenden Erhöhung der Ladeschlusspotentiale der Kathode die Rissbildung in den Schichtoxiden begünstigt wird.

Während der Kathodenkapazitätsverlust im Fall der höheren Raten kleiner ist, steigt der Kapazitätsverlust bei Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C um das 1,60-Fache im Fall der LR-Zellen und um das 2,03-Fache im Fall der HR-Zellen. Wie in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben, zyklisierten Wang et al. 1,5 Ah-Zellen mit einem Blend aus einer NCM- und einer LMO-Spezies als positivem Elektrodenmaterial [61]. Bei einer Entladerate von 0,5C und einem DoD von 50% über 2000 Zyklen zeigten die Zellen nach Zyklisierung bei 20 °C einen Kathodenkapazitätsverlust von 4%, während dieser nach Zyklisierung bei 46 °C bei 11% lag. Dies entspricht einem Anstieg um das 1,75-Fache. Trotz verschiedener Temperaturen liegt die Kapazitätsverlustzunahme bei Erhöhung der Betriebstemperatur somit in der gleichen Größenordnung wie bei den 60 Ah-Zellen. Die Abweichungen der Absolutwerte können sowohl auf den anderen Zelltyp als auch auf die geringere DoD zurückgeführt werden. Da die Änderung der Rate im Vergleich zur Temperaturänderung zu einer um eine bzw. zwei Größenordnungen kleineren Änderung des Kathodenkapazitätsverlust der 60 Ah-Zellen führt, ist es wahrscheinlich, dass die Ergebnisse beider Zelltypen trotz der verschiedenen gewählten Raten vergleichbar sind.

4.3.1.2. Ratentests

Neben der Bestimmung des Kapazitätsverlusts bei C/3 wurden auch Ratentests an allen degradierten Kathoden durchgeführt. Dabei wurden 5 verschiedene Raten von 3C bis C/10 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 für die BoL-Zelle sowie die am stärksten degradierte Zelle HR40 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Fall der BoL-Zelle die Kapazitäten von C/10, C/5 und C/3 dicht beieinander liegen. Bei einer Rate von 1C liegt die Entladekapazität jedoch um 7,5% unterhalb der Entladekapazität bei C/10. Bei einer Entladerate von 3C ist die Entladekapazität hingegen 27,7% geringer als im Fall der C/10-Messung. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, ist das vor allem den aus den hohen Strömen resultierenden großen Überspannungen zuzuschreiben, da die Kurven mit zunehmender Rate auf der Potentialachse weiter nach unten geschoben werden. Im Fall der 3C-Messung ist bereits im BoL-Fall das Plateau der Schichtoxide nicht mehr sehr deutlich ausgeprägt (vgl. Abb. 4.25(a)), was später detaillierter diskutiert wird.

Im Fall der HR40-Zelle ist der bereits oben beschriebene Kapazitätsverlust durch die Ermüdung zu erkennen. Zudem fällt auf, dass insbesondere bei kleineren Strömen die Abweichungen von der C/10-Entladekapazität stärker ausfallen als im BoL-Fall. Während die Entladekapazität der C/3-Messung im Vergleich zur C/10-Messung bei

4. Experimentelle Ergebnisse

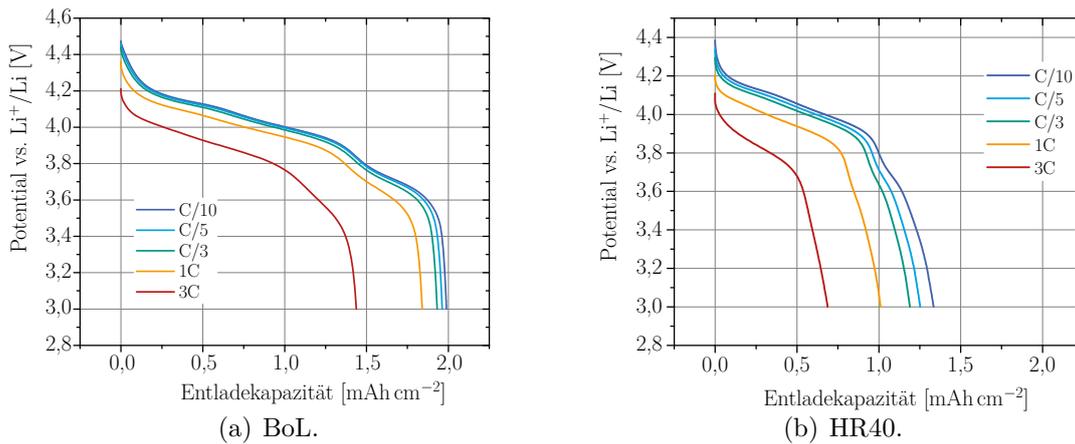


Abbildung 4.21.: Entladekennlinien der BoL- sowie der HR40-Kathoden bei verschiedenen Raten.

der BoL-Kathode um 2,9% gesunken ist, ist diese bei der HR40-Kathode um 10,9% gesunken. Die Entladekapazität der Kathode bei der C/10-Messung der HR40-Zelle ist um 32,9% geringer als die der BoL-Zelle, während die Entladekapazität der Kathode bei der C/3-Messung der HR40-Zelle um 38,4% geringer ist als die der BoL-Probe. Der Kapazitätsverlust stellt somit für eine bestimmte Kathode keine feste Größe dar, sondern ist stark stromabhängig. Daher wird im Folgenden der Kapazitätsverlust aller Zellen als Funktion der Entladeraten betrachtet.

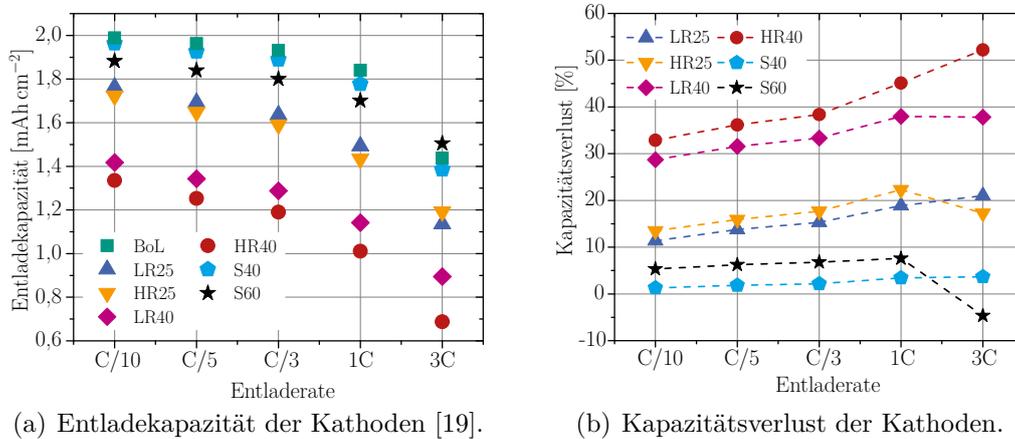


Abbildung 4.22.: Entladekapazität der Kathoden bei verschiedenen Raten und die daraus ermittelten Kapazitätsverluste bezogen auf die BoL-Kathode. Die gestrichelten Linien sind nur zur Verdeutlichung der Trends eingezeichnet.

Neben den Entladekapazitäten der Kathoden aller Zellen sind in Abbildung 4.22 auch die Entladekapazitätsverluste bei den verschiedenen Raten im Bezug auf die

BoL-Kathode dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die bereits in Abschnitt 4.3.1.1 diskutierten Trends bei den Kapazitätsverlusten der Zellen bestehen bleiben. Der ermittelte Kapazitätsverlust aller Zellen steigt jedoch mit steigender Rate von C/10 bis 1C monoton an. Lediglich im Fall von 3C liegen die ermittelten Kapazitätsverluste für die Zellen HR25, LR40 und S60 unterhalb der 1C-Kapazitätsverluste. Im Fall der Zelle S60 liegt die ermittelte Entladekapazität oberhalb der BoL-Kapazität, was ein Hinweis darauf ist, dass die Experimentalzellen nicht für derart hohe Stromdichten optimiert sind.

Generell lässt sich somit der Trend ablesen, dass die Kathodenkapazitätsverluste mit steigender Rate zunehmen und somit die Ratenbeständigkeit der ermüdeten und gealterten Zellen abnimmt. Zum Vergleich der Einflüsse der verschiedenen Betriebsbedingungen, sind die Kapazitätsverluste pro 1000 Zyklen bzw. pro 100 Tage Lagerung in Abbildung 4.23 dargestellt.

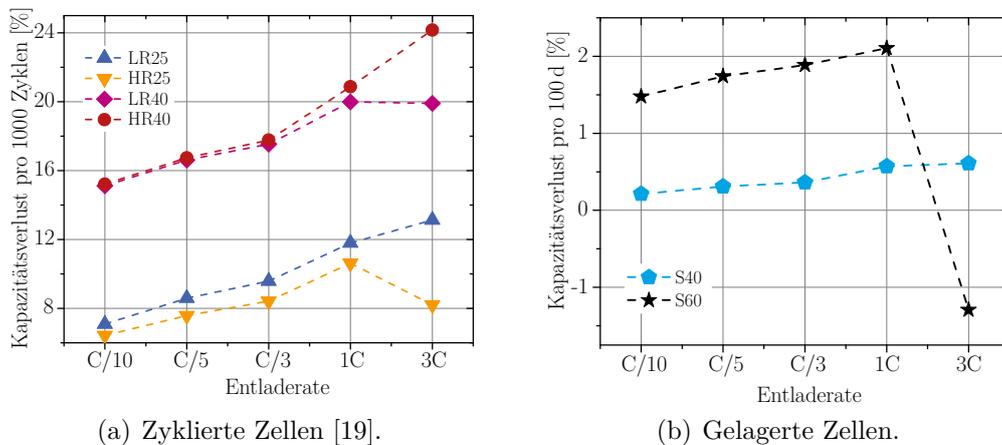


Abbildung 4.23.: Kapazitätsverluste der Kathoden im Bezug auf die BoL-Kathode pro 1000 Zyklen bzw. pro 100 Tage Lagerdauer.

Die Abweichungen bei 3C vom allgemein steigenden Trend wurden im vorigen Abschnitt erwähnt. Darüber hinaus fällt auf, dass vor allem bei den 25 °C-Zellen die HR-Zelle einen geringeren Kathodenkapazitätsverlust zeigt als die LR-Zelle. Das gleiche Verhalten ist in Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Dennoch liegen die Verluste der beiden Zellen dicht beieinander, was auch auf die Verluste der 40 °C-Zellen zutrifft. Demnach gilt auch bei der Ratenbeständigkeit, dass die Zyklierrate der 60 Ah-Zellen nur einen geringen Einfluss hat, während die Temperaturerhöhung von 25 °C auf 40 °C einen größeren Effekt hat.

Im Fall der gelagerten Zellen, zeigt die bei 60 °C gelagerte Zelle den größeren Kathodenkapazitätsverlust. Grundsätzlich steigt auch bei diesen Zellen der Verlust mit steigender Rate von C/10 bis zu 1C an. Die Werte der Zelle S60 liegen minimal um das 2,7-Fache und maximal um das 6,0-Fache oberhalb der Werte der Zelle S40.

Brown et al. haben 3 Ah-Pouch-Zellen mit LMO als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial bei verschiedenen DoD und Betriebstemperaturen zyklert

[70]. Die 3 Ah-Zellen zeigten ebenfalls alle den gleichen Effekt, dass die Kathoden mit zunehmender Entladerate einen höheren Kapazitätsverlust aufwiesen. Brown et al. führten das auf einen Anstieg der Impedanz der Kathoden zurück. Zheng et al. zyklerten kommerzielle LFP/C-1,06 Ah-18650-Zellen bei verschiedenen Raten und Temperaturen und stellten dabei ebenfalls fest, dass die Kathodenentladekapazitätsverluste mit zunehmender Entladerate gegenüber einer BoL-Zelle anstiegen. Sie führten dies ebenfalls auf eine Vergrößerung des Oberflächenwiderstands des Kathodenmaterials zurück [71]. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass auch im Fall der 60 Ah-Zellen Impedanzvergrößerungen der Kathode durch Veränderungen an den Oberflächen des Aktivmaterials die Ursache für die schlechtere Ratenbeständigkeit darstellen.

4.3.1.3. Differentielle Kapazität

Aus den aufgenommenen Lade- und Entladekennlinien kann durch Ableiten der Kurven nach dem Potential die differentielle Kapazität zu

$$Q_{\text{diff}} = \frac{dQ}{dV} \quad (4.1)$$

bestimmt werden. Durch die Auftragung der differentiellen Kapazität über dem Potential können die Plateaus der Kennlinien deutlicher sichtbar gemacht werden, da sie sich in diesem Fall als Peaks darstellen. Die verschiedenen Phasen der Kathode weisen unterschiedliche Potentialfenster auf, in denen sie aktiv sind und der Lithiumein- und -ausbau stattfindet (vgl. Abb. 4.6, S. 38). Da in einem Blend die einzelnen Phasen unabhängig voneinander geladen bzw. entladen werden, können die Peaks des Blends den Peaks der Einzelphasenkathoden zugeordnet werden [32].

Die differentiellen Kapazitäten aller Proben, berechnet aus den C/3-Kennlinien, sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Die BoL-Kurve weist beim Laden insgesamt 4 Peaks auf. Der erste Peak bei 3,64 V lässt sich aufgrund der PITT-Messungen an den Pulverproben eindeutig dem NCA zuweisen, während der zweite Peak bei 3,72 V überwiegend der Aktivität des NCM zuzuordnen ist. Bei 4,03 V und 4,17 V sind zwei Peaks zu finden, die sich der Aktivität des LMO zuordnen lassen. Im Entladeschritt sind die Schichtoxide mit dieser Methode nicht mehr voneinander unterscheidbar, weshalb im Folgenden nur das Ladeverhalten diskutiert wird. Die differentielle Kapazität eines Blends stellt sich als die Summe der differentiellen Kapazitäten der Einzelphasen dar [72]:

$$Q_{\text{diff}}^{\text{Blend}} = \beta_{\text{NCA}} \cdot Q_{\text{diff}}^{\text{NCA}} + \beta_{\text{NCM}} \cdot Q_{\text{diff}}^{\text{NCM}} + \beta_{\text{LMO}} \cdot Q_{\text{diff}}^{\text{LMO}}. \quad (4.2)$$

Die β_i sind dabei Fitfaktoren, die im Fall der inkrementellen Kapazität bestimmt werden konnten (vgl. Tab. 4.7, S. 63). Eine Verringerung der Peakhöhe einer bestimmten Komponente ist somit gleichbedeutend mit dem Verlust an Aktivmaterial dieser Komponente bzw. mit einem Verlust der Menge an Lithium, die diese Komponente aufnehmen bzw. abgeben kann. Wohingegen eine Verschiebung des Peaks zu

höheren Potentialen im Lade- und zu niedrigeren Potentialen im Entladefall auf zunehmende Überpotentiale der entsprechenden Phase hinweisen. Eine Überlagerung beider Effekte ist wahrscheinlich [73].

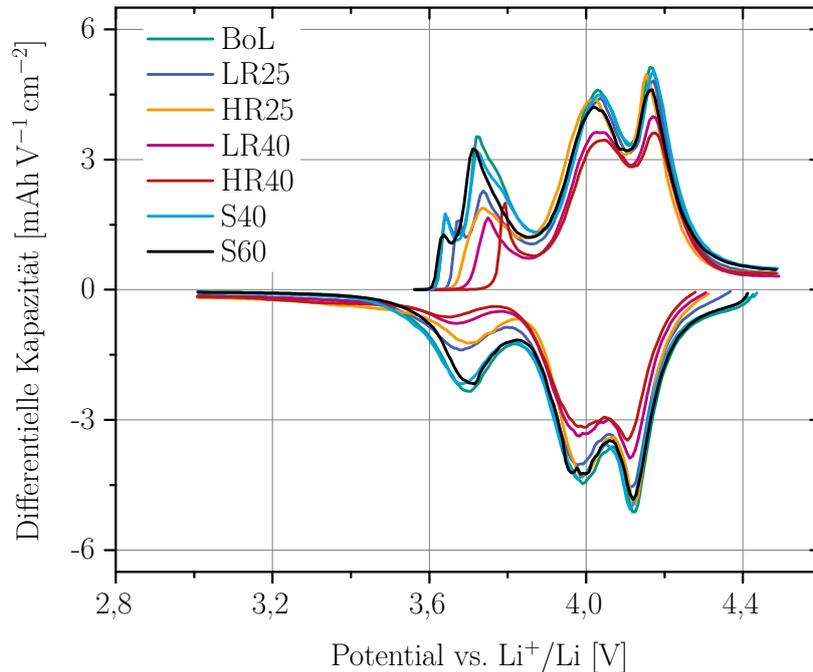


Abbildung 4.24.: Differenzielle Kapazität der Kathoden aller Zellen bei C/3.

Die Kathode der Zelle LR25 weist weiterhin zwei unterscheidbare Peaks im unteren Potentialbereich auf, wobei der NCA-Peak bereits um 30 mV gegenüber dem BoL-Potential verschoben ist. Zusätzlich hat die Höhe des NCM-Peaks drastisch abgenommen. Da die Höhe des NCA-Peaks gleichgeblieben ist, ist davon auszugehen, dass der Oberflächenwiderstand des NCA gestiegen ist, jedoch kein Aktivmaterial verloren wurde, während der Oberflächenwiderstand des NCM unverändert blieb, jedoch ein bedeutender Anteil des Aktivmaterials verlorengegangen ist. Die LMO-Peaks bleiben weiterhin genauso ausgeprägt, wie in der BoL-Zelle, weshalb hier davon ausgegangen werden kann, dass das LMO keine signifikante Ermüdung erfahren hat.

Die Zelle HR25 unterscheidet sich dahingehend von der Zelle LR25, dass kein NCA-Peak ausgebildet ist. Es ist also anzunehmen, dass die Überpotentiale des NCA derart groß sind, dass der Peak mit dem NCM-Peak zusammengefallen ist oder NCA praktisch nicht mehr aktiv ist. Die Zelle LR40 zeigt ein ähnliches Verhalten. Dem NCA kann kein Peak mehr zugeordnet werden. Im Vergleich zur HR25-Kathode hat die Intensität des Schichtoxidpeaks nochmals abgenommen. Zusätzlich sind die LMO-Peaks kleiner geworden, was auf eine Ermüdung des LMO hinweist. Die Kathode der Zelle HR40 zeigt ebenfalls eine Verringerung der LMO-Peaks um einen ähnlichen Betrag wie für die LR40-Zelle. Darüber hinaus ist die Fläche unter dem Schichtoxidpeak kleiner als bei der LR40-Kathode und der Peak hat sich nochmals

4. Experimentelle Ergebnisse

um ca. 40 mV zu höheren Potentialen verschoben. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass im Fall der HR40-Zelle auch beim NCM Oberflächenveränderungen stattgefunden haben (vgl. Abs. 4.3.2.5.1, S. 87).

Da die LMO-Peaks der Kathoden, die bei der gleichen Temperatur zyklisiert wurden, jeweils ähnlich sind, scheint das Ermüdungsverhalten des LMO nur sehr schwach von der Zyklierrate der Zellen abzuhängen. Die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C zeigt jedoch einen größeren Einfluss. Während bei 25 °C keine Ermüdung des LMO festgestellt werden kann, verliert das LMO bei 40 °C einen Teil seiner Aktivität.

Die Schichtoxide ermüden bereits bei Zyklisierung bei 25 °C, der Effekt wird durch Erhöhung der Temperatur auf 40 °C noch einmal verstärkt. Eine Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C führt dazu, dass die Überpotentiale der Schichtoxide weiter ansteigen.

Wie in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben, haben Stiaszny et al. Zellen mit einem Blend aus einer LMO- und einer NCM-Spezies 800-fach zyklisiert [60]. Dabei zeigten diese 2 Ah-Zellen ebenfalls einen Verlust der dem NCM zuzuordnenden Kapazität, während das LMO etwa die gleiche Kapazität wie die entsprechende BoL-Probe aufwies. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zum allgemeinen Befund, dass LMO eine schlechte Zyklenstabilität und NCA/NCM eine deutlich bessere Zyklenstabilität aufweisen [23]. Wie sich später herausstellen wird, spielt dabei vor allem das gewählte Spannungsfenster der Zellen eine Rolle.

Da die Vermutung besteht, dass die Überpotentiale der ermüdeten Kathoden gestiegen sind, ist auch das Verhalten bei verschiedenen Raten interessant. Dazu sind in Abbildung 4.25 die differentiellen Kapazitäten der BoL- und der HR40-Zelle dargestellt.

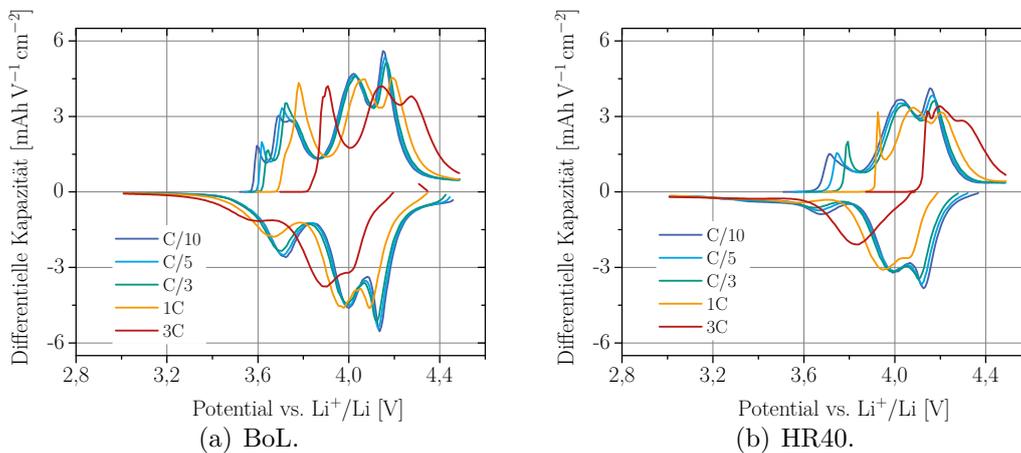


Abbildung 4.25.: Differentielle Kapazität der BoL- sowie HR40-Kathoden bei verschiedenen Raten.

Dabei fällt auf, dass die Kurven von C/10, C/5 und C/3 der BoL-Kathode sehr ähnlich sind, wie es aus den Ratentests zu erwarten war. Im Fall der 1C-Rate ist der

NCA-Peak noch durch eine Schulter vom NCM-Peak zu unterscheiden, während bei 3C nur noch ein gemeinsamer Peak der Schichtoxide zu sehen ist. Der LMO-Peak wird in beiden Fällen verschoben, wobei der Peak bei höheren Potentialen mit zunehmender Rate kleiner wird.

Im Fall der HR40-Zelle ist auffällig, dass vor allem der Schichtoxidpeak sehr stark ratenabhängig ist. Bei C/10 liegt der Potentialbereich des Schichtoxidpeaks im Bereich des reinen NCM. Zusätzlich nimmt die Fläche unter dem Peak mit steigender Rate ab. Im Gegensatz zum LMO, dessen erster Peak sich von C/10 hin zu 3C um ca. 180 mV verschiebt, verschiebt sich der Schichtoxidpeak um ca. 430 mV. Dies bestätigt die Annahme, dass die Überpotentiale der Schichtoxide aufgrund von Oberflächenveränderungen deutlich stärker gestiegen sind als die des LMO. Somit lässt sich auch der in Abschnitt 4.3.1.2 beschriebene ratenabhängige Kapazitätsverlust erklären, da die Ratenbeständigkeit der Schichtoxide stärker abnimmt als die des LMO.

Die differentiellen Kapazitäten der Storagezellen (vgl. Abb. 4.24) zeigen, dass die Kathode der S40-Zelle generell nur geringe Abweichungen vom BoL-Verhalten zeigt, jedoch der NCM-Peak weniger stark ausgeprägt ist als im BoL-Fall. Bei der S60-Kathode sind ebenfalls alle drei Phasen voneinander zu unterscheiden, jedoch ist die Fläche unter allen Peaks gegenüber BoL etwas verringert. Die Lagerung bei 40 °C führt somit zu einer leichten Alterung des NCM, während die Lagerung bei 60 °C zu einer leichten Alterung aller Kathodenphasen führt. Stiaszny et al. lagerten kommerzielle 2 Ah-Zellen (vgl. Abs. 4.1.1.1) bei 60 °C und stellten ebenfalls eine leichte Abnahme der Kapazität aller Komponenten fest [74].

4.3.1.4. Überpotentiale

Um die bereits im vorigen Abschnitt angesprochenen Überpotentiale η^x quantifizieren zu können, wurden diese für alle Zellen x bei allen Ladezuständen Q_i zu

$$\eta_i^x = \frac{1}{2} [E_{\text{laden}}(Q_i) - E_{\text{entladen}}(Q_i)] \quad (4.3)$$

bestimmt [75], was in Abbildung 4.26(a) grafisch dargestellt ist. Am Ende des Ladevorgangs wurde das Ladeschlusspotential aller Kathoden solange konstant gehalten, bis der Strom auf C/10 im Bezug auf die BoL-Probe abgefallen ist. Dadurch konnte trotz verschiedener Überpotentiale der einzelnen Proben die Vergleichbarkeit sichergestellt werden. Die so berechneten Überpotentiale aller Zellen bei C/3 sind in Abbildung 4.26(b) dargestellt.

Die Kurve der BoL-Probe zeigt nach einem starken Abfall bei niedrigen Potentialen einen weitgehend konstanten Verlauf zwischen 25 mV und 36 mV bei höheren Potentialen, d.h. sowohl im Aktivitätsfenster der Schichtoxide als auch im Aktivitätsfenster des LMO sind die Überpotentiale gleich groß. Bei der LR25-Kathode findet vor allem eine Veränderung der Kurve unterhalb von 4 V statt. Mit der Erhöhung des Überpotentials einer bestimmten Phase geht ein Shift des Ladepotentials zu höheren Potentialen bei gleichem SoC einher. Die Kurven der entsprechenden

4. Experimentelle Ergebnisse

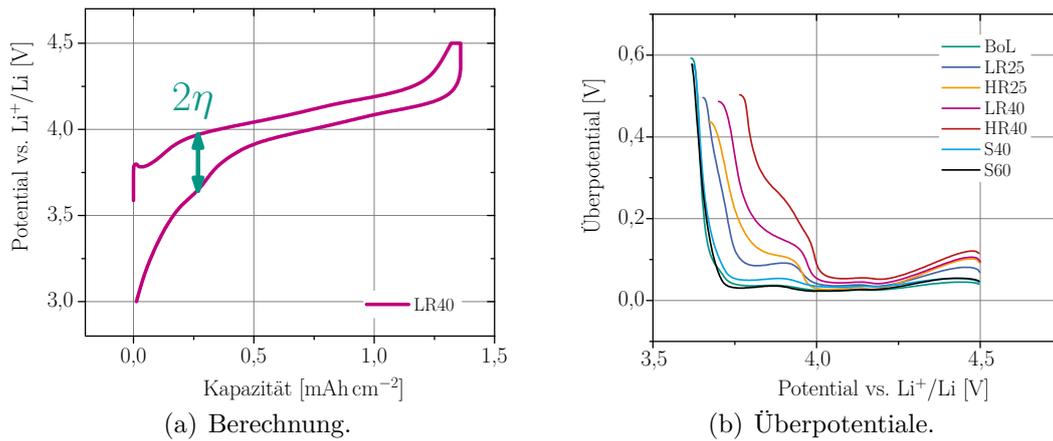


Abbildung 4.26.: Überpotentiale der Kathoden aller Zellen während des Ladens bei C/3 sowie Skizzierung deren Berechnung [19].

Phasen in Abb. 4.26(b) verschieben sich demnach nach oben rechts. Die Überpotentiale der LR25-Kathode erhöhen sich im Bereich unterhalb 4 V von 36 mV im BoL-Fall auf etwa 86 mV, während sie bei 4,1 V von 25 mV auf 37 mV steigen. Somit weisen vor allem die Schichtoxide bei dieser Probe größere Überpotentiale auf, während die Überpotentiale des LMO eine geringere Änderung erfahren haben.

Im Fall der weiteren zyklisierten Zellen steigt das Überpotential im Bereich der Schichtoxide auf bis zu ca. 280 mV im Fall der HR40-Kathode, während das Überpotential im Bereich des LMO auf ca. 55 mV steigt. Die Überpotentiale der Schichtoxide steigen somit drastisch sowohl bei Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C als auch bei Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C, während die Überpotentiale des LMO nur einen leichten Anstieg zeigen. Die materialchemischen Ursachen dafür werden in Abschnitt 4.3.2 diskutiert. Die Überpotentiale wurden ebenfalls bei verschiedenen Raten berechnet und sind für die BoL- sowie die HR40-Zelle in Abbildung 4.27 dargestellt.

Dabei ist zu erkennen, dass die Überpotentiale mit steigender Rate ansteigen. Die Kurven der BoL-Kathode liegen dabei dichter beieinander als die Kurven der HR40-Proben. Während sich die Überpotentiale der BoL-Probe im Bereich der Schichtoxide von C/10 hin zu C/3 von 22 mV auf 36 mV erhöhen, steigen sie bei der HR40-Kathode für diese Raten von ca. 200 mV auf ca. 280 mV an. Für höhere Raten ist es im HR40-Fall schwierig, ein Plateau zu definieren, was an der abnehmenden Aktivität der Schichtoxide liegt, wie sie in Abschnitt 4.3.1.3 beschrieben wurde. Auch diese Messung zeigt, dass vor allem die Schichtoxide ermüden, während das LMO nur geringe Veränderungen erfährt. Es kann daher weiterhin von einer Veränderung des Oberflächenwiderstands der Schichtoxide ausgegangen werden.

Die Überpotentiale der Lagerzellen (vgl. Abb. 4.26(b)) liegen im Bereich der BoL-Zelle. Im Fall der S60-Zelle liegen die Kurven annähernd aufeinander, während die Zelle S40 vor allem im Aktivitätsfenster der Schichtoxide einen leichten Anstieg der

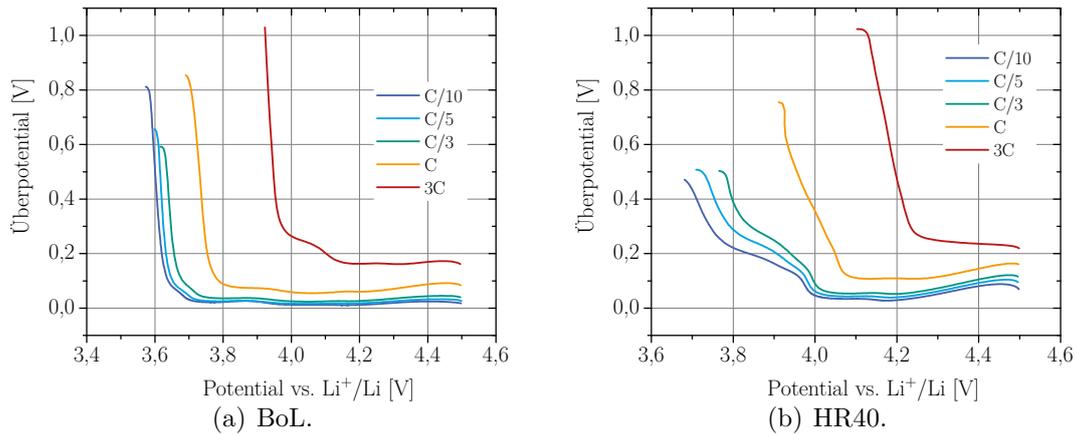


Abbildung 4.27.: Überpotentiale der BoL- sowie der HR40-Kathoden bei verschiedenen Raten.

Überpotentiale zu verzeichnen hat. Letztendlich scheint es jedoch weder in der Zelle S40 noch in der Zelle S60 zu großen Veränderungen der Oberflächenwiderstände gekommen zu sein.

4.3.1.4.1. Zyklovoltammetrie

Als komplementäre Messung zur differentiellen sowie zur inkrementellen Kapazitätsbestimmung soll die Zyklovoltammetrie (CV) an dieser Stelle der Übersicht halber angeführt werden, da sie vor allem die Auswirkungen der Überpotentiale verdeutlicht. Die Zyklovoltammogramme bei zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten von 25 mV s^{-1} sowie 250 mV s^{-1} sind für die Proben BoL, LR25 sowie HR40 in Abbildung 4.28 dargestellt.

Dabei fällt auf, dass bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten die Polarisation der Kathoden deutlich zu erkennen ist, was den oben bestimmten höheren Überpotentialen bei höheren Raten entspricht. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass vor allem der NCA-Peak, der im BoL- sowie im LR25-Fall noch klar zu erkennen ist, bei höheren Raten nicht mehr vom NCM-Peak zu unterscheiden ist, was bereits im Fall der differentiellen Kapazität festgestellt wurde. Die Aktivität der Schichtoxide der HR40-Kathode ist zudem im Fall der höheren Vorschubgeschwindigkeit nicht mehr durch einen Peak, sondern nur noch durch eine ausgebildete Schulter zu erkennen. Der Peak scheint somit unter den LMO-Peak geschoben zu werden. Eine weitere Erkenntnis gegenüber den oben genannten Messungen kann durch die Zyklovoltammetrie nicht gewonnen werden. Mithilfe der inkrementellen Kapazität kann jedoch der phasenspezifische Kapazitätsverlust quantifiziert werden, weshalb diese Methode im folgenden Abschnitt ausführlich betrachtet wird.

4. Experimentelle Ergebnisse

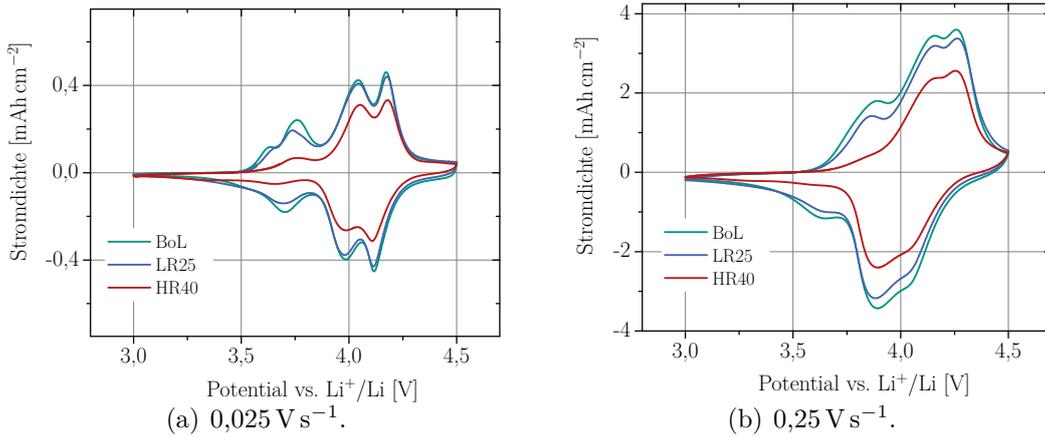


Abbildung 4.28.: Zyklovoltammogramme der Kathoden der BoL-, LR25- sowie HR40-Zellen bei zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

4.3.1.5. PITT und inkrementelle Kapazität

Mittels Treppenvoltammetrie (PITT) (von engl.: „Potentiostatic Intermittent Titration Technique“) kann die Ladungsmenge, die nach der Erhöhung um eine bestimmte Potentialdifferenz ausgetauscht wurde, als Funktion des Potentials bestimmt werden. Es handelt sich somit um die inkrementelle Kapazität, die wie die differentielle Kapazität Schlüsse darauf zulässt, in welchem Potentialbereich die Kathode aktiv ist. Da das Abbruchkriterium für den Strom auf einen Wert von $C/100$ gesetzt wurde, können Ladungstransfer- und Diffusionsüberpotentiale bei dieser Messung vernachlässigt werden und es wird damit näherungsweise die reine potentialabhängige Kapazität betrachtet.

Wie im Fall der differentiellen Kapazität gilt auch in diesem Fall, dass die inkrementelle Kapazität des Blends der Summe der inkrementellen Kapazitäten der Einzelphasen entspricht [72]. Gleichung 4.2 kann dann analog als

$$Q_{\text{ink}}^{\text{Blend}} = \beta_{\text{NCA}} \cdot Q_{\text{ink}}^{\text{NCA}} + \beta_{\text{NCM}} \cdot Q_{\text{ink}}^{\text{NCM}} + \beta_{\text{LMO}} \cdot Q_{\text{ink}}^{\text{LMO}}. \quad (4.4)$$

formuliert werden. Die inkrementellen Kapazitätskurven der Pulvermessungen der Einzelphasen können somit an die Kurven der jeweiligen Blendproben angefügt und somit die β_i für jeden Zustand bestimmt werden. Dies ist im Fall der BoL-Probe in Abbildung 4.29 dargestellt. Da die Masse des verwendeten Aktivmaterials der Pulverproben für die einzelnen Komponenten bestimmt wurde, entspricht die Masse der jeweiligen Phasen im Blend dem Produkt aus dem entsprechenden β_i und der Aktivmaterialmasse m_{pulver}^i . Somit kann die Phasenzusammensetzung der Kathode bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass ca. zwei Drittel des Aktivmaterials des Blends aus LMO bestehen, während ein Drittel aus den Schichtoxiden besteht. Diese Werte liegen nahe an den mittels XRD bestimmten Werten (vgl. Abs. 4.3.2.2, S. 71).

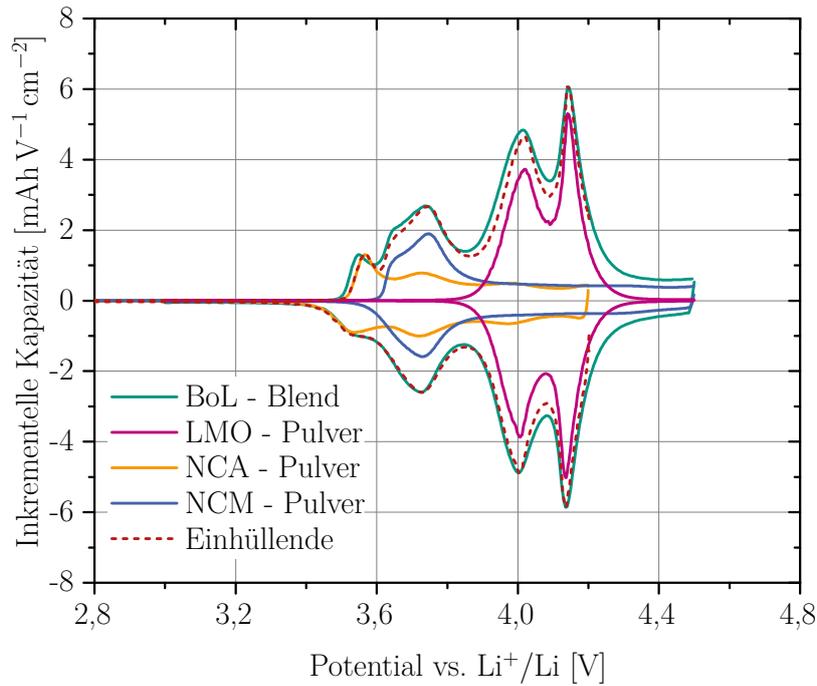


Abbildung 4.29.: Inkrementelle Kapazität der BoL-Kathode und Fit der Inkrementellen Kapazitäten der Pulver der Kathodenphasen an die BoL-Kurve.

Phase	m_{Pulver}^i [mg]	Fitfaktor β_i [-]	Phasenanteil [Gew. %]
LMO	9,4	6,62	67,5
NCM	8,9	2,01	19,4
NCA	4,0	3,02	13,1

Tabelle 4.7.: Masse des Aktivmaterials der Pulverproben der einzelnen Phasen und die mithilfe des Fitfaktors der PITT-Messung daraus bestimmten Phasenanteile.

Die inkrementellen Kapazitäten aller Proben sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Höhe der Peaks wie im Fall der differentiellen Kapazität mit stärkerer Ermüdung abnimmt. Im Unterschied zur differentiellen Kapazität verschieben sich die Peaks der Schichtoxide jedoch nicht bzw. nur sehr gering aufgrund von Überpotentialen, sodass der NCA-Peak selbst im Fall der am stärksten ermüdeten Probe HR40 für das Laden noch zu identifizieren ist. Es kann somit der Anteil an Aktivmaterial jeder Phase bestimmt werden, der selbst bei sehr langsamen Raten nicht mehr an der Reaktion teilnimmt. Dieser Kapazitätsverlust beschreibt somit den ratenunabhängigen Kapazitätsverlust der Phasen.

Das LMO im Blend ermüdet dabei nur bei 40 °C, während es bei 25 °C keinen Kapazitätsverlust zeigt. Die Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C führt dabei zu einer stärkeren Ermüdung. Anders als im Fall der differentiellen Kapazität ist zu erkennen, dass das NCA ebenfalls erst bei 40 °C Zykliertemperatur einen Kapazitätsverlust zeigt, wobei ebenfalls die HR-Probe den größeren Kapazi-

4. Experimentelle Ergebnisse

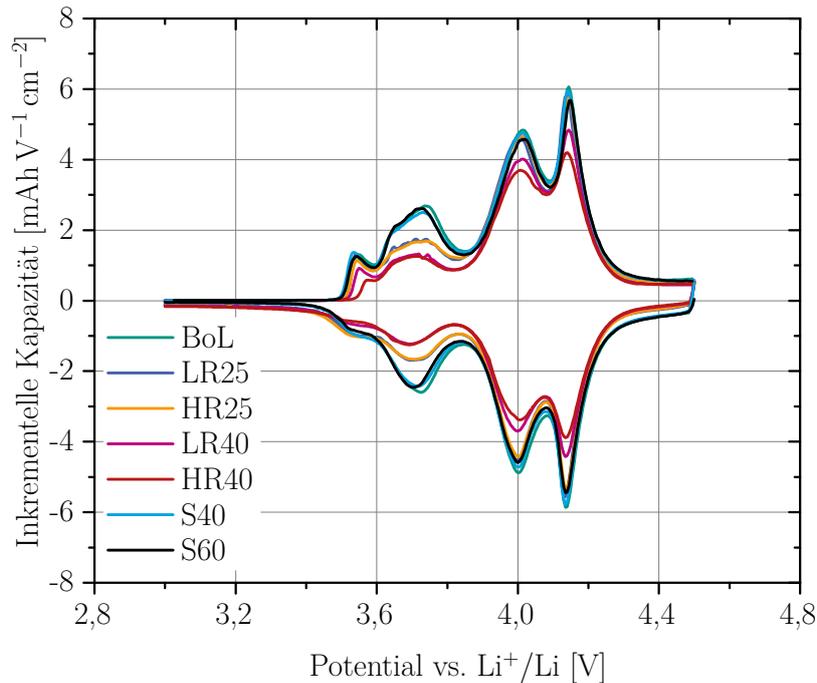


Abbildung 4.30.: Inkrementelle Kapazität der Kathoden aller Zellen [19].

tätsverlust zeigt. Das NCM ermüdet in allen Fällen, jedoch bei 40 °C stärker als bei 25 °C, während die Rate keinen Einfluss zu haben scheint. Aufgrund der niedrigeren Zyklenzahl der LR-Proben scheint die Ermüdung des NCM im Fall der LR-Proben deshalb leicht größer zu sein. Der reine Kapazitätsverlust der 25 °C-Proben ohne betrachtete Überpotentiale ist daher auf die Ermüdung des NCM zurückzuführen. Im Fall der Lagerzellen sind keine signifikanten Kathodenkapazitätsverluste aus den Kurven zu entnehmen.

Mithilfe des oben beschriebenen Vorgehens können die β_i der drei Phasen aller Kathoden bestimmt werden. Dabei wurden sowohl der Lade- als auch der Entladefall betrachtet und die Kapazitätsverluste aus beiden Fällen gemittelt. Die phasenspezifischen Kapazitätsverluste pro 1000 Zyklen bzw. pro 100 Tage Lagerung sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die bereits getroffenen Aussagen

Probe	Kap.V.Blend [%]	Kap.V.NCA [%]	Kap.V.NCM [%]	Kap.V.LMO [%]
LR25	8,2	(0,4 ± 0,7)	(33,0 ± 3,2)	(0,8 ± 0,3)
HR25	6,3	(1,6 ± 4,2)	(26,1 ± 3,4)	(1,9 ± 1,1)
LR40	14,2	(15,9 ± 0,3)	(33,2 ± 2,2)	(9,8 ± 1,1)
HR40	13,7	(22,3 ± 3,5)	(25,2 ± 1,1)	(13,7 ± 0,7)
S40	0,5	(-0,3 ± 0,4)	(1,8 ± 0,1)	(0,2 ± 0,2)
S60	1,4	(2,8 ± 0,4)	(-0,5 ± 0,3)	(1,2 ± 1,0)

Tabelle 4.8.: Gesamter sowie phasenspezifischer Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen bzw. pro 100 Tage Lagerung der einzelnen Kathoden.

weiter. Der Kapazitätsverlust des NCM ist dabei für die LR-Probe größer als für die HR-Probe. Dieses Phänomen ist in Abschnitt 4.3.1.1 (S. 51) beschrieben. Zusätzlich fällt auf, dass zwei Werte einen negativen Kapazitätsverlust aufweisen, was einerseits auf die Ungenauigkeit des Fits, aber auch auf Inhomogenitäten in der Kapazitätsverteilung zurückzuführen sein kann. Daher kann angenommen werden, dass der Kapazitätsverlust in diesen Fällen praktisch Null entspricht.

Für jede Potentialänderung kann der Diffusionskoeffizient aus der Steigung der aufgenommenen logarithmierten Stromkurven als Funktion der Zeit t für große Zeiten zu

$$D_{\text{PITT}} = \frac{4L^2}{\pi^2} \frac{d \ln(I)}{dt} \quad (4.5)$$

bestimmt werden [76]. Dabei wird eine glatte Schicht mit Dicke L sowie ein einphasiges Material angenommen. Da die untersuchten Elektroden weder glatte Oberflächen haben, noch aus nur einer Phase bestehen, sollen nicht die Absolutwerte der mithilfe von Gleichung 4.5 ermittelten Diffusionskoeffizienten betrachtet, sondern die Veränderungen dieser durch Alterung und Ermüdung untersucht werden. Die berechneten Diffusionskoeffizienten als Funktion des Potentials vs. Li^+/Li sind in Abbildung 4.31 dargestellt.

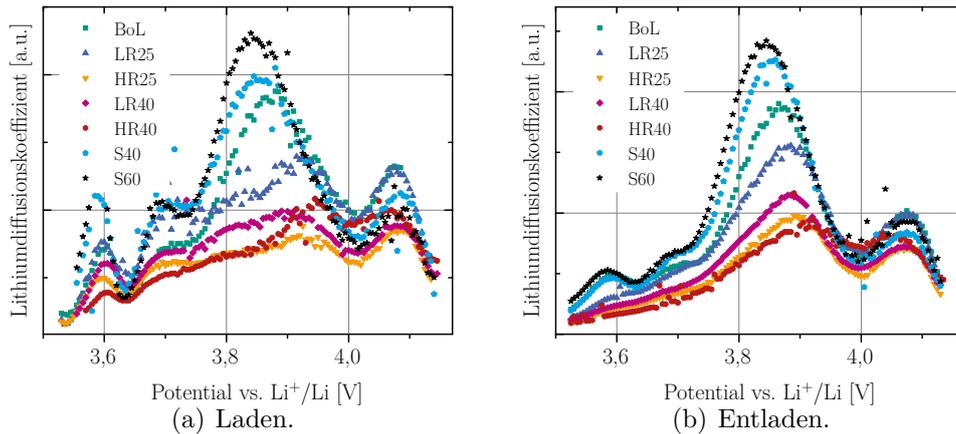


Abbildung 4.31.: Aus den PITT-Messungen ermittelte Diffusionskoeffizienten der Kathoden aller Zellen als Funktion des Potentials.

Die Diffusionskoeffizienten konnten unterhalb von 3,5 V und oberhalb von 4,15 V nicht sinnvoll bestimmt werden, sodass nur der Bereich dazwischen aufgetragen ist. Über das Aktivitätsfenster des NCA (vgl. Abb. 4.6) kann somit keine Aussage getroffen werden. Die beiden Peaks bei ca. 3,59 V und 3,70 V können jedoch dem NCM und die beiden Peaks bei etwa 3,85 V sowie 4,08 V dem LMO zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, dass die Diffusionskoeffizienten der gelagerten Zellen größtenteils oberhalb derer der BoL-Zelle liegen, während die der zyklisierten Zellen unterhalb dieser liegen. Die Werte der LR25-Zelle liegen im Bereich des ersten NCM-Peaks auf dem BoL-Niveau, während sie beim zweiten Peak sogar oberhalb liegen, im Bereich

4. Experimentelle Ergebnisse

des LMO fallen sie beim ersten Peak jedoch unter das BoL-Niveau. Die Werte aller weiteren zyklerten Zellen liegen stets unterhalb des BoL-Niveaus, die HR-Zellen liegen dabei bei geringeren Werten als die LR-Zellen.

Die Veränderung der Diffusionskoeffizienten korreliert somit nicht mit den bereits beschriebenen phasenspezifischen Kapazitätsverlusten und Überpotentialen. Da die Diffusionskoeffizienten für große Zeiten bestimmt wurden, sind die Ergebnisse ein Indiz dafür, dass die Überpotentialen nicht von den Diffusionskoeffizienten des Kathodenmaterials, sondern hauptsächlich von den Ladungstransferwiderständen abhängig sind. Dies bestätigt die Ergebnisse der Überpotentialmessungen (vgl. Abs. 4.3.1.4) weiter, wonach der Anstieg der Überpotentialen vorrangig auf Veränderungen der Oberflächenwiderstände zurückzuführen zu sein scheint.

Grundsätzlich wurde in diesem Abschnitt festgestellt, dass sowohl Kapazitätsverluste durch Überpotentialen als auch Kapazitätsverluste durch nicht mehr an der Lithiumreaktion teilnehmendes Aktivmaterial zur Degradation der Kathode beitragen, wobei sich phasenspezifische Unterschiede ergeben. Die materialchemischen Ursachen dessen sollen im folgenden Abschnitt untersucht werden.

4.3.2. Materialwissenschaftliche Charakterisierung

4.3.2.1. SEM

Zur Untersuchung der morphologischen Veränderungen wurden die Kathoden ohne Luftkontakt in das SEM transferiert. Die SEM-Aufnahmen der BoL-Probe sowie die der zyklerten Proben sind nach Phasen sortiert im Anhang A.1.1 in den Abbildungen A.1, A.2 sowie A.3 zu finden. Dabei fällt auf, dass anhand der SEM-Aufnahmen der Probenoberflächen für NCA und LMO keine offensichtlichen Veränderungen festgestellt werden können. Im Fall des NCM können bei den ermüdeten Proben vereinzelt Risse zwischen den Partikeln festgestellt werden, jedoch könnten diese bereits im BoL-Zustand vorgelegen haben.

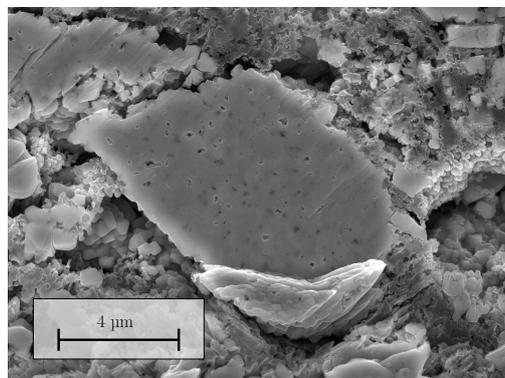
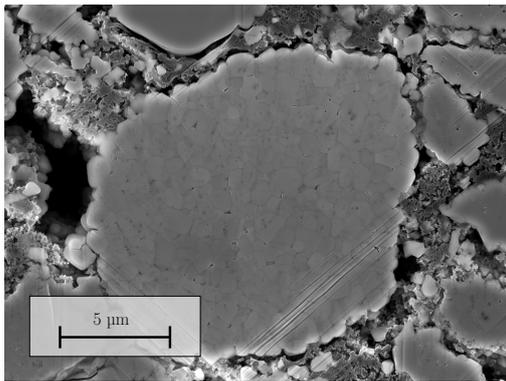


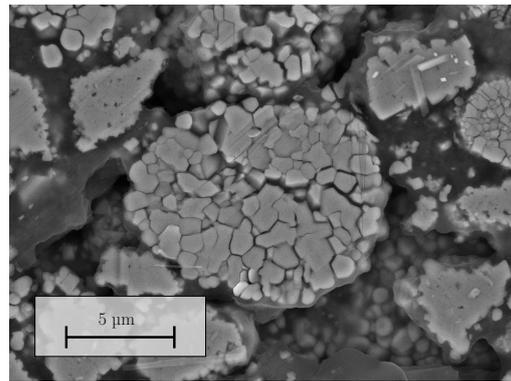
Abbildung 4.32.: SEM-Bild des Querschnitts des LMO der LR25-Kathode.

Da an der Oberfläche von Primär- und Sekundärpartikeln keine Veränderungen festgestellt werden konnten, wurden die Proben mittels Ionenstrahlätzen glatt durchgeschnitten, sodass Schnitte durch die Sekundärpartikel untersucht werden konnten. Die SEM-Aufnahmen dieser Schnitte sind in den Abbildungen 4.32, 4.33 sowie 4.34 für die BoL-, die LR25- sowie die LR40-Probe dargestellt.

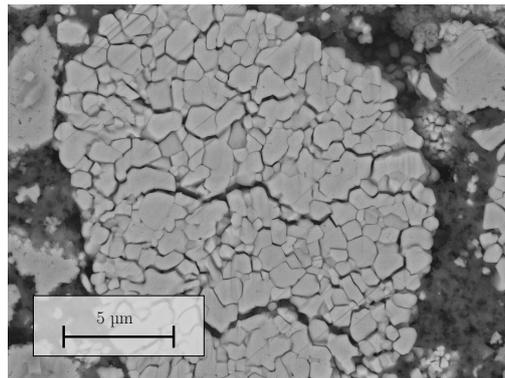
Wie am Beispiel der LR25-Kathode zu sehen ist, kann die Beschaffenheit der LMO-Primärpartikel mit dieser Methode nicht untersucht werden, da die Substruktur beim Ionenstrahlätzen zerstört wird.



(a) BoL [19].



(b) LR25.



(c) LR40 [19].

Abbildung 4.33.: SEM-Bilder der Querschnitte des NCM der BoL-, LR25- sowie der LR40-Kathode.

Die BoL-Proben von NCA und NCM weisen eine relativ dichte Agglomeration der Primärpartikel auf, bei der alle Primärpartikel miteinander verbunden sind. Es sind jedoch auch einzelne Poren zu erkennen, in die der Elektrolyt eindringen könnte [77]. Im Fall des NCA sind sogar vereinzelte größere Risse zu erkennen.

Die Sekundärpartikel der ermüdeten Proben von NCA und NCM weisen im Gegensatz zur BoL-Probe deutlich sichtbare Mikrorisse auf. Die Risse befinden sich dabei einerseits zwischen den Primärpartikeln, sodass diese fast gänzlich voneinander unterschieden werden können. Andererseits weisen sowohl NCM als auch NCA größere

4. Experimentelle Ergebnisse

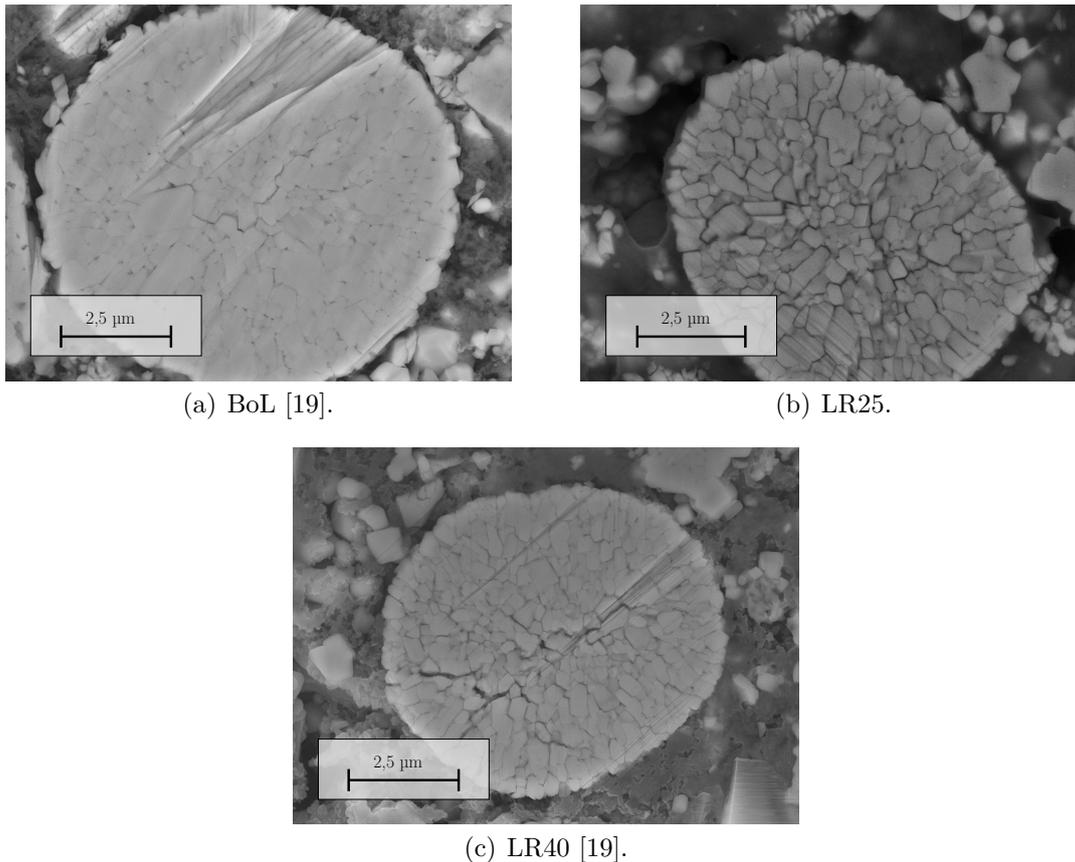


Abbildung 4.34.: SEM-Bilder der Querschnitte des NCA der BoL-, LR25- sowie der LR40-Kathode.

Risse innerhalb der Sekundärpartikel auf, was besonders in Abbildung 4.33(c) zu erkennen ist. Diese Mikrorisse können sowohl in der LR25- als auch in der LR40-Probe beobachtet werden. Da jeweils nur wenige Partikel untersucht werden können, wird auf eine Quantifizierung des Einflusses der Temperatur verzichtet. Die Veränderungen innerhalb der Sekundärpartikel können sowohl bei 25 °C als auch bei 40 °C beobachtet werden und unterscheiden sich in ihrem Ausmaß nicht zwischen den beiden Proben. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Zyklieren der Schichtoxide in dem gewählten Spannungsfenster der 60 Ah-Zelle zur Ausbildung der Mikrorisse führt. Die Risse sind jedoch in den NCM-Partikeln deutlich stärker ausgeprägt als in den NCA-Partikeln.

Während des Lithiumausbaus aus der Schichtoxidstruktur verkleinert sich der Gitterparameter a , während sich der Gitterparameter c aufgrund der Abstoßung der Sauerstoffionen zwischen den Schichten des Schichtoxids (vgl. Abb. 2.5) vergrößert [78]. Bei hohen SoCs der Kathode nimmt der c -Gitterparameter jedoch wieder ab, was in Abschnitt 4.3.2.2 genauer diskutiert wird. Beim Zyklieren der Kathode kommt es somit zu einer anisotropen Volumenänderung der Primärpartikel der Schichtoxide. Bei unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen der Primärpartikel kann

es daher zu Spannungen zwischen den Partikeln kommen, wodurch die beobachteten Mikrorisse entstehen können.

Um die kristallographischen Orientierungen der NCA- und NCM-Partikel zu untersuchen, wurden die ermüdeten Kathoden im SEM mittels EBSD untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.35 und 4.36 dargestellt.

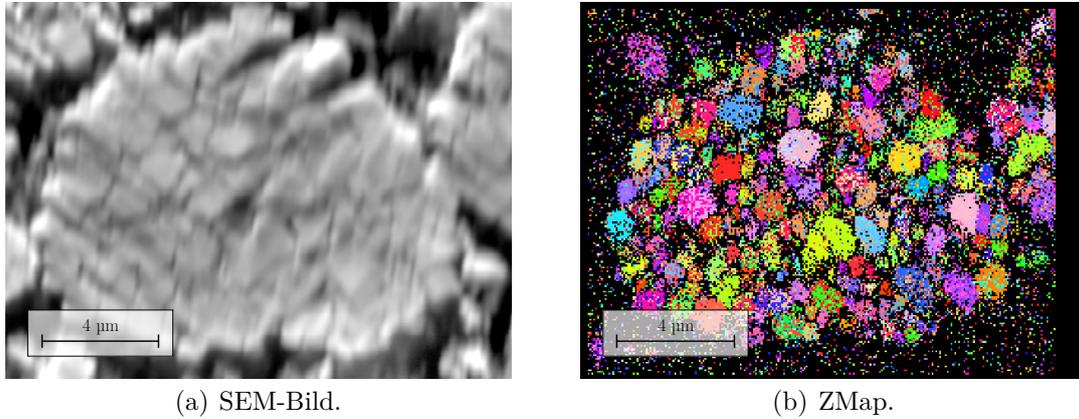


Abbildung 4.35.: EBSD-Aufnahmen des NCM der LR40-Kathode.

Aufgrund des hohen Umgebungsdrucks im SEM während der EBSD-Messung ist das SEM-Bild unscharf, die einzelnen Primärpartikel können jedoch identifiziert werden. Im EBSD-Bild entsprechen verschiedene Farben verschiedenen kristallographischen Orientierungen. Es ist zu erkennen, dass sowohl im NCM als auch im NCA wenig Primärpartikel gleicher Farbe nebeneinanderliegen, was darauf schließen lässt, dass die benachbarten Partikel unterschiedliche kristallographische Orientierungen aufweisen, wodurch die Rissbildung begünstigt wird.

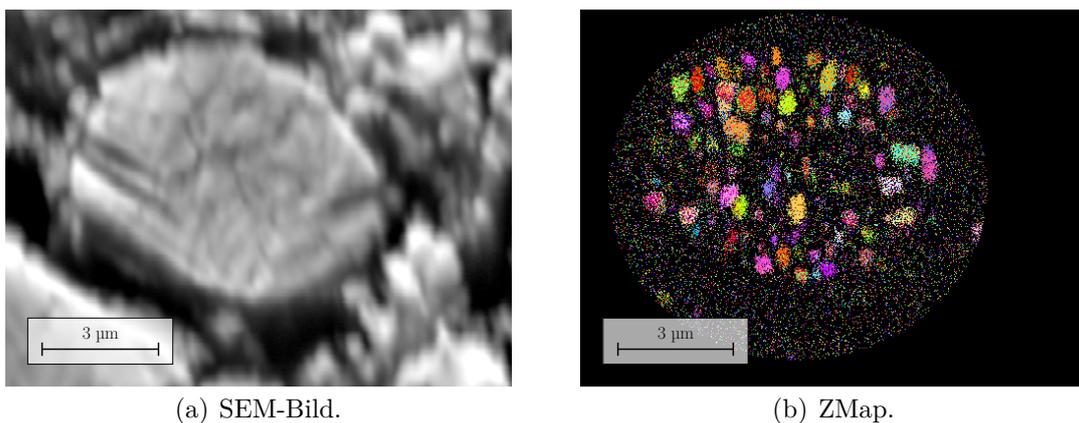


Abbildung 4.36.: EBSD-Aufnahmen des NCA der LR40-Kathode.

Durch die entstanden Risse kann Elektrolyt an Stellen gelangen, an denen zuvor kein Elektrolyt war [77], wodurch neue Grenzflächen zwischen Aktivmaterial und

4. Experimentelle Ergebnisse

Elektrolyt entstehen. An diesen Stellen wird dann wiederum eine neue Grenzschicht aus organischen und anorganischen Lithiumverbindungen ausgebildet [79], was zum Verbrauch aktiven Lithiums führt. Damit einhergehend ist die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Verschiebung der Kennlinien gegeneinander und der damit verbundene Vollzellkapazitätsverlust. Edström et al. führen für diese Grenzschicht aufgrund ihrer Beschaffenheit den Begriff einer festen permeablen Grenzschicht (SPI) (von engl.: „Solid Permeable Interphase“) ein [79], welcher im Folgenden zur besseren Unterscheidung von der anodenseitigen Grenzschicht (SEI) verwendet wird.

Das Auftreten von Mikrorissen beim Zyklieren von Schichtoxiden wird in der Literatur häufig berichtet [59, 78, 80, 81]. Die Ausprägung der Risse scheint dabei jedoch unterschiedlich stark zu sein. Während Araki et al. bei $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nach 250 Zyklen lediglich Risse im Sekundärpartikel, aber nicht zwischen den einzelnen Primärpartikeln feststellten [81], beobachteten Liu et al. die Mikrorissbildung zwischen einzelnen Primärpartikeln im Fall von NCA innerhalb von drei Zyklen [80]. Liu et al. berichteten darüber hinaus, dass die Rissbildung bei 100% DoD beobachtet werden konnte, wohingegen bei 60% keine Rissbildung auftrat. Watanabe et al. zeigten, dass die NCA-Spezies $\text{LiNi}_{0,76}\text{Co}_{0,14}\text{Al}_{0,10}\text{O}_2$ bei Zyklierung in hohen SoC und bei großen DoD stärker zur Rissbildung tendiert [59]. Dies erklärt das Verhalten der Schichtoxide in den 60 Ah-Zellen, da diese ebenfalls mit 100% DoD zyklisiert wurden. Wie in Abschnitt 4.3.2.2.2 gezeigt wird, befanden sich die Schichtoxide während des Zyklierens oberhalb des vorgesehenen Ladeschlusspotentials, was die Stärke der Ausprägung der Risse erklärt.

Durch die Mikrorisse kann es ebenfalls dazu kommen, dass sich der elektrische Kontakt einzelner Primärpartikel verschlechtert oder ein vollständiger Kontaktverlust eintritt [59]. Im Fall eines vollständigen Kontaktverlusts kann der betroffene Primärpartikel nicht mehr aktiv an der Zellreaktion teilnehmen, da die Elektronen zum Lithiumein- bzw. -ausbau nicht mehr zu- bzw. abgeführt werden können. Der Partikel wird elektrochemisch inaktiv, was zu einem Kapazitätsverlust der Kathode führt (vgl. Abb. 4.11(b)). Dies sollte sich im PITT dadurch bemerkbar machen, dass der Peak der entsprechenden Phase kleiner wird, so wie dies in Abbildung 4.30 im Fall von NCM und NCA festzustellen ist. Somit besteht die Vermutung, dass ein Teil dieser gemessenen Kapazitätsverluste auf inaktive Primärpartikel zurückzuführen ist.

Neben dem reinen Kapazitätsverlust ist auch der Fall denkbar, dass der elektrische Kontakt einzelner Partikel deutlich schlechter wird, z. B. aufgrund einer deutlich geringeren Kontaktfläche oder längerer Pfade für den Elektronentransport. Dies würde sich durch eine Verschiebung von Teilen der Peaks in der differentiellen Kapazität bemerkbar machen. Diese ist auch tatsächlich zu beobachten, jedoch ist es unwahrscheinlich, dass der Effekt tatsächlich der elektronischen Leitfähigkeit zuzuordnen ist, da die elektronische Leitfähigkeit der Schichtoxide etwa 2 bis 3 Größenordnungen oberhalb der ionischen Leitfähigkeit liegen sollte, sodass letztere die limitierende sein sollte [82].

4.3.2.2. XRD

Zur Aufklärung der strukturellen Veränderungen innerhalb der Kathode während des Lithiumein- und -ausbaus sowie der Veränderungen in den degradierten Kathoden wurden in situ-Synchrotronbeugungsexperimente durchgeführt. Ein Beispiel für ein Diffraktogramm der BoL-Probe im entladenen Zustand ist in Abbildung 4.37 zu sehen.

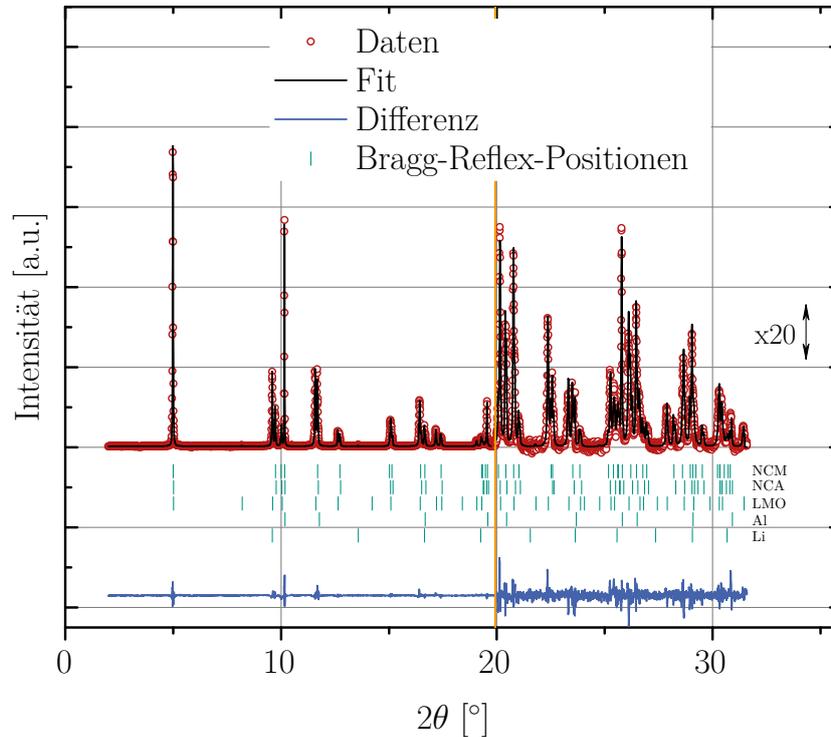


Abbildung 4.37.: Diffraktogramm einer entladenen BoL-Kathode bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,4150 \text{ \AA}$.

Dabei fällt auf, dass die Probe zwei Phasen in der Raumgruppe $R\bar{3}m$, NCA und NCM, aufweist sowie ebenfalls eine Phase in der $Fd\bar{3}m$ -Raumgruppe, die dem LMO zuzuordnen ist, umfasst. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass viele Reflexe der Schichtoxide mit denen des LMO überlappen. Daher ist das Verhalten ausgewählter Reflexe während des in situ-Experiments in Abbildung 4.38 dargestellt. Aus der Rietveld-Verfeinerung lässt sich die Phasenzusammensetzung der Kathode zu 63,5 Gew. % LMO, 14,5 Gew. % NCA und 22,0 Gew. % NCM bestimmen, was nahe an den in Tabelle 4.7 (S. 63) aufgeführten elektrochemisch bestimmten Werten liegt.

Die Größe q spiegelt dabei den Betrag des Streuvektors wider und ist zu

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.6)$$

4. Experimentelle Ergebnisse

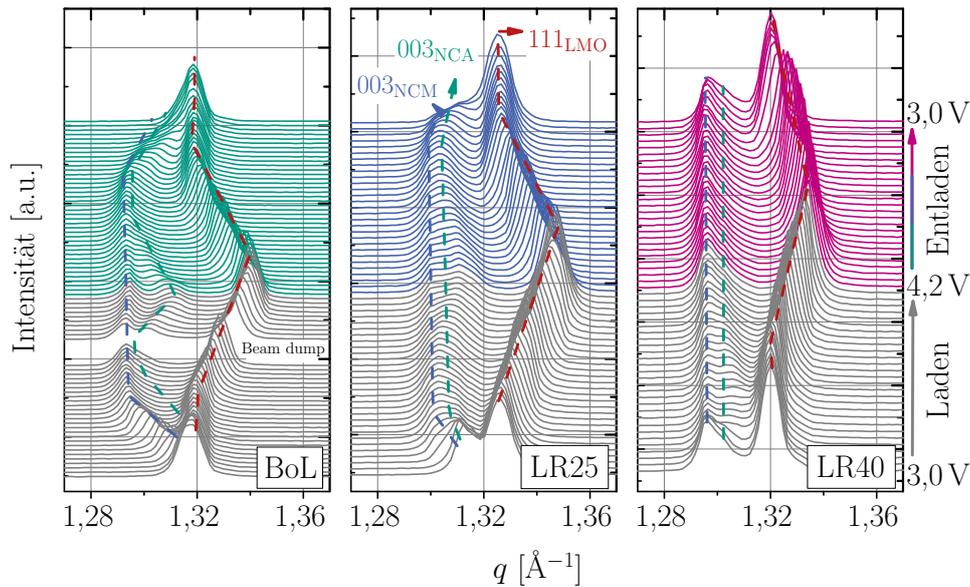


Abbildung 4.38.: In situ-Diffraktionsmessungen der BoL-, LR25- sowie der LR40-Kathode während eines Lade-/Entladezyklus gegen Lithiummetall [83].

gegeben [84]. Sie erlaubt auch bei verschiedenen Wellenlängen einen direkten Vergleich von Daten. Die gestrichelten Linien sollen dabei den Verlauf der Reflexe der einzelnen Phasen optisch unterstützen. Im BoL-Fall fällt auf, dass sich die 003-Reflexe der Schichtoxide zu Beginn zu kleineren Winkeln bewegen, während sich der 111-Reflex des LMO nicht bewegt. Nach Gleichung 3.2 bedeutet eine Verschiebung zu kleineren Winkeln die Zunahme des Netzebenenabstands. Der c -Parameter vergrößert sich bei der Extraktion der Lithiumionen zunächst (vgl. Abs. 4.3.2.1), weshalb die Verschiebung der Reflexe dem Lithiumausbau zuzuschreiben ist. Wie Abbildung 4.6 zeigt, sind unterhalb von 3,87 V zunächst nur die Schichtoxide aktiv, weshalb sich die LMO-Reflexe in diesem Potentialbereich nicht verschieben.

Bei höheren Potentialen verschieben sich die Reflexe der Schichtoxide zunächst nicht, während sich der 111_{LMO} -Reflex zu höheren Winkeln verschiebt. Letzteres ist erneut nach Gleichung 3.2 mit einer Verringerung des Netzebenenabstands gleichbedeutend, was auch in diesem Fall dem Ausbau des Lithiums zuzuschreiben ist [58]. Der LMO-Reflex bewegt sich bis zur gewählten Ladeschlussgrenze von 4,2 V vs. Li^+/Li zu größeren Winkeln, während sich der 003_{NCM} -Reflex bis 4,10 V und der 003_{NCA} -Reflex bis 4,03 V nicht bewegen. Danach bewegen sich diese wiederum zu größeren Winkeln, was einer Verringerung des c -Gitterparameters bis hin zum Ladeschlusspotential entspricht. Beim Entladen verschieben sich alle Reflexe reversibel in die entsprechend entgegengesetzten Richtungen.

Im Fall der LR25-Kathode ist das LMO weiterhin aktiv, während die Reflexe der Schichtoxide nur zu Beginn eine Verschiebung erfahren. Im Fall der LR40-Kathode ist aus den in situ-Diffraktogrammen keinerlei Aktivität der Schichtoxide zu erken-

nen, lediglich das LMO scheint aktiv zu sein. Mithilfe der Rietveld-Verfeinerung kann die Veränderung der Gitterparameter jedoch detaillierter bestimmt werden, weshalb deren Ergebnisse weiter unten gezeigt sind. Zunächst werden jedoch die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die BoL-Kathode vorgestellt.

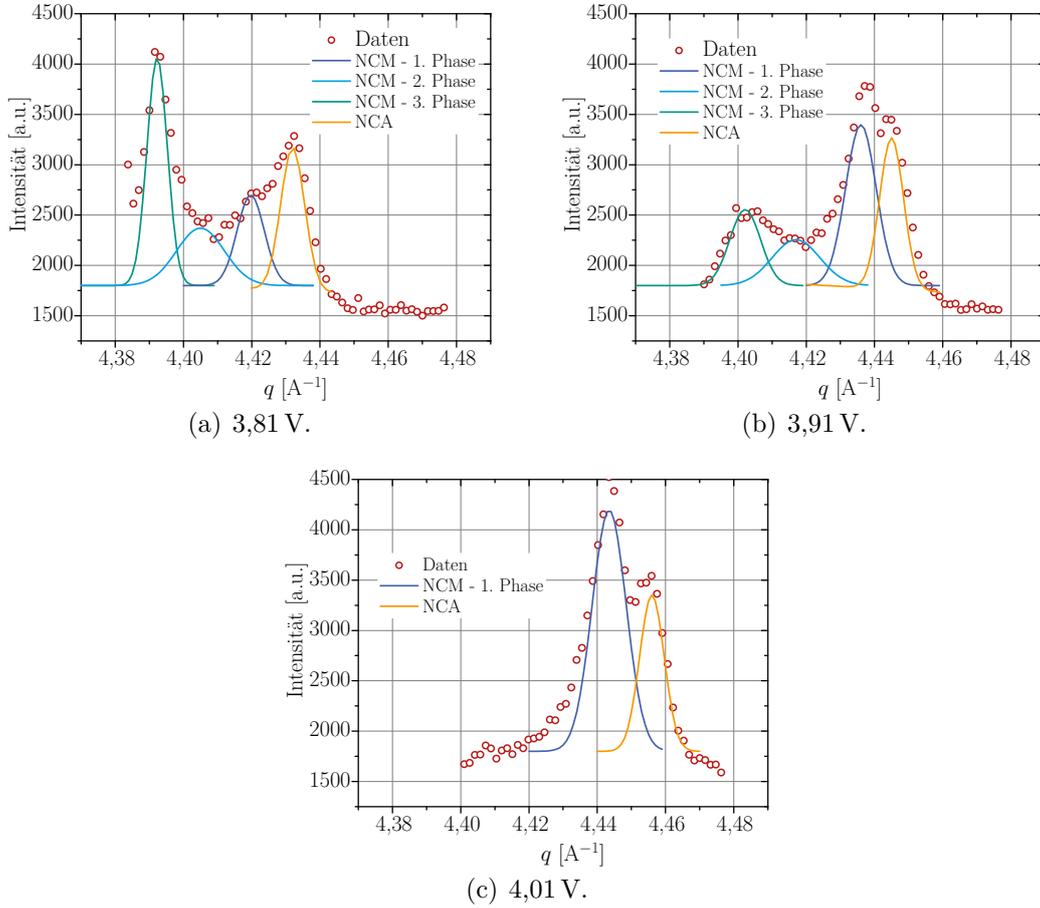
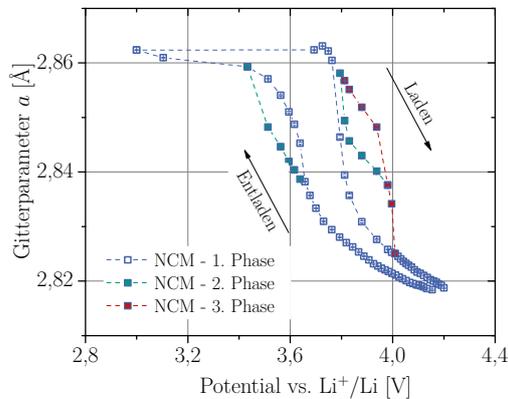


Abbildung 4.39.: Auftreten verschiedener 110_{NCM} -Reflexe und deren Verschiebung in Abhängigkeit des Potentials sowie die Verschiebung des 110_{NCA} -Reflexes einer BoL-Kathode. Es sind die Diffraktogramme dreier verschiedener Potentiale dargestellt [83].

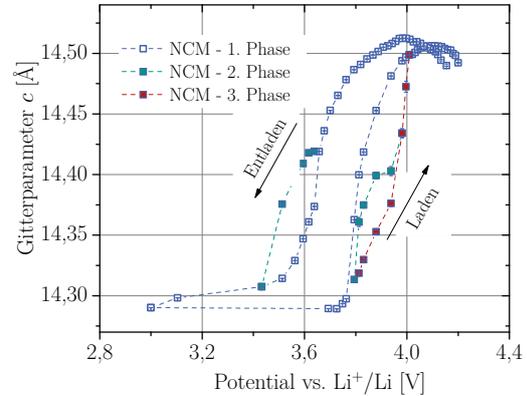
Die Reflexe der Schichtoxide sind im entladenen Zustand nicht voneinander zu unterscheiden. Da jedoch nach Abbildung 4.6 das NCA bereits unterhalb von 3,6 V elektrochemisch aktiv ist, kann der Reflex, der sich beim niedrigsten Potential bereits bewegt, dem NCA zugeschrieben werden. Die 110 -Reflexe der Schichtoxide bei drei verschiedenen Potentials sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Es wurden drei NCM-Phasen modelliert, welche bei einem Potential von 4,01 V wieder in eine einzige Phase übergehen. Das bedeutet, dass bei einem bestimmten Potential der Probe NCM bei verschiedenen SoC vorlag. Zur Modellierung wurden drei verschiedene Phasen angenommen, es ist jedoch wahrscheinlicher, dass das Diffraktogramm eine Verteilung aller Ladezustände zwischen dem höchst- und geringstmöglichen SoC

4. Experimentelle Ergebnisse

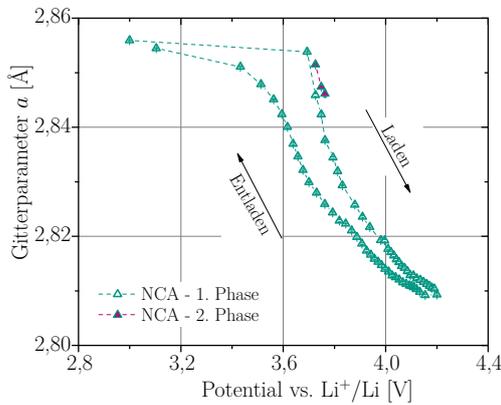
widerspiegelt. Dies zeigt, dass bereits innerhalb der BoL-Probe der Lithiumausbau nicht homogen vonstattengeht. Auch im Fall des NCA sind bei bestimmten Potentialen zwei Phasen zu beobachten (vgl. Abb. 4.40(c)).



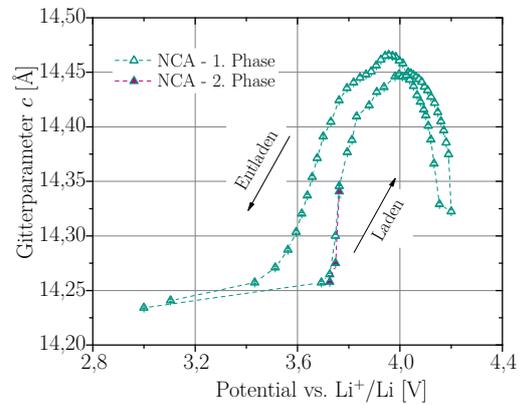
(a) a -Parameter des NCM.



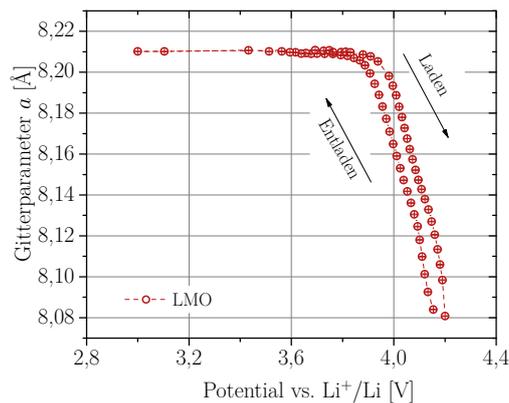
(b) c -Parameter des NCM.



(c) a -Parameter des NCA.



(d) c -Parameter des NCA.



(e) a -Parameter des LMO.

Abbildung 4.40.: In situ-Messung der Gitterparameter der Einheitszellen von NCM, NCA und LMO als Funktion des Potentials während des Ladens und Entladens der BoL-Kathode [83].

Kleiner et al. berichteten ebenfalls, dass im Fall von unzykliertem NCA bereits eine zweite rhomboedrische Phase während des Zyklierens zu finden war, die dann zu den Lade- und Entladeschlussspannungen hin in die erste Phase überging [68]. Dies deckt sich mit den für beide Schichtoxide der 60 Ah-Zellen festgestellten Ergebnissen.

Beim LMO liegt im BoL-Fall bei allen Potentialen nur eine Phase vor, was daran liegen könnte, dass LMO dreidimensionale Lithiumdiffusionswege bietet, während die Schichtoxide lediglich zweidimensionale Lithiumdiffusion ermöglichen [85]. Der Lithiumdiffusionskoeffizient von LMO liegt ca. drei Größenordnungen oberhalb derer der Schichtoxide, sodass der langsame Lithiumtransport innerhalb der Struktur das inhomogene Lade- und Entladeverhalten erklären könnte [86, 87].

Die aus der Rietveld-Verfeinerung für den BoL-Fall ermittelten Gitterparameter aller Phasen als Funktion des Potentials sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Das NCM weist dabei in bestimmten Potentialbereichen drei Phasen und das NCA zwei Phasen auf. Darüber hinaus fällt auf, dass der Gitterparameter c im Fall beider Schichtoxide ein Maximum aufweist und dann zu größeren Potentialen hin wieder abfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei diesen Potentialen Sauerstoff oxidiert wird und dadurch die Abstoßung zwischen den Schichten verringert wird, wodurch sich deren Abstand verkürzt [88]. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Lade- und Entladekurve von LMO dichter beieinander liegen als die der Schichtoxide, was wiederum auf die Lithiumdiffusion zurückgeführt werden kann. Bei einer Verringerung der Lade- und Entladeraten ist jedoch zu erwarten, dass die Kurven dichter beieinander liegen und auch eine homogene Lithiumverteilung innerhalb der Schichtoxide bei jedem Potential vorliegt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass nach einem vollständigen Lade-/Entladezyklus der Gitterparameter wieder den Ursprungswert annimmt und die Reaktion damit reversibel ist. Im Folgenden werden die Veränderungen durch die Ermüdung der Zellen an den Verläufen der Zellvolumina diskutiert.

4.3.2.2.1. Ermüdung des NCM

Der Verlauf der Volumina des NCM der verschiedenen Proben ist in Abbildung 4.41 dargestellt. Dabei ist in allen Fällen in Grün der Verlauf der BoL-Probe zum Vergleich gezeichnet, der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der zweiten und dritten Phase verzichtet. Im Fall der LR25-Probe ist zu erkennen, dass die erste Phase die gleiche Volumenänderung erfährt wie die BoL-Probe, während die zweite Phase nur eine sehr geringe Volumenänderung erfährt und nahezu inaktiv ist. Im Gegensatz zum BoL-Fall weisen beide Phasen jedoch deutlich stärkere Überpotentiale auf.

Das NCM der HR25-Kathode unterscheidet sich nicht stark vom Verhalten der LR25-Kathode, mit der Ausnahme, dass für bestimmte Potentiale eine dritte Phase modelliert werden musste. Die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C ändert in diesem Fall bei 25 °C Betriebstemperatur nicht das Ermüdungsverhalten der Kathode.

Im Fall der Zelle LR40 hat die Aktivität des NCM stark abgenommen, da die Volumendifferenz zwischen geladenem und ungeladenem Zustand deutlich kleiner

4. Experimentelle Ergebnisse

geworden ist. Die Überpotentiale sind zudem deutlich vergrößert, was vermutlich zur verminderten Aktivität beigetragen hat. Auch im Fall der HR40-Zelle ist das Verhalten ähnlich. Es musste lediglich für drei Potentialpunkte eine zweite Phase modelliert werden. Auch im Fall der 40 °C-Proben spielt die genannte Erhöhung der Raten keine Rolle bei der Ermüdung.

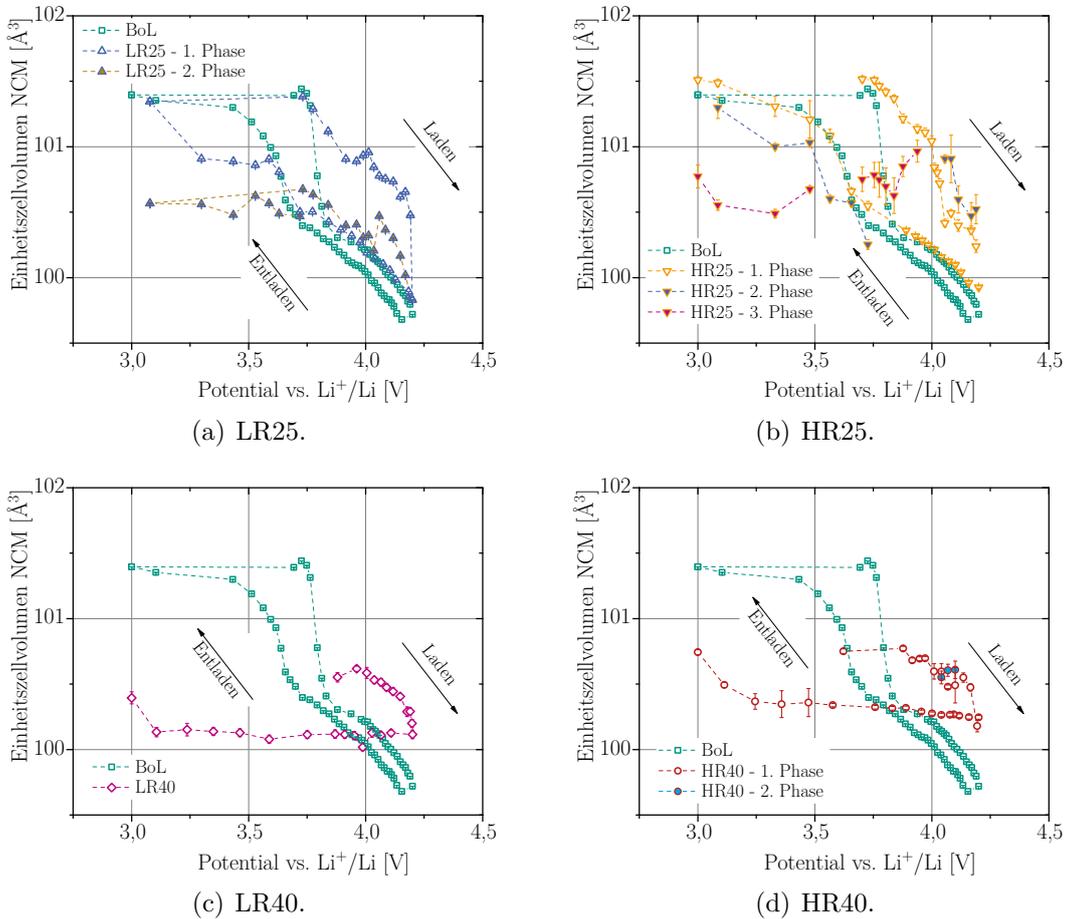


Abbildung 4.41.: In situ-Messung des Einheitszellvolumens des NCM als Funktion des Potentials während des Ladens und Entladens der jeweiligen ermüdeten Kathode. Der Verlauf der BoL-Kathode ist in allen Fällen als Referenz dargestellt [83].

Eine große Rolle spielt jedoch die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C, da bei 40 °C die Aktivität des NCM deutlich geringer ist als im Fall von 25 °C und die Überpotentiale größer sind. Zusätzlich zu den dargestellten Phasen weisen alle ermüdeten Kathoden eine inaktive NCM-Phase auf, deren Anteil und zugehöriger SoC in Tabelle 4.9 gezeigt sind. Mithilfe der gemessenen Lade- und Entladekurven der BoL-Kathode kann jedem Gitterparameter ein SoC zugeordnet werden. Den ermittelten Gitterparametern der inaktiven Phasen konnte somit ein SoC zugeordnet werden. Der Anteil der inaktiven Phase nimmt von den LR- hin zu

den HR-Proben bei 25 °C um das 0,39-Fache ab und bei 40 °C um das 0,22-Fache zu, während die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C zu einer Erhöhung des Anteils um das 0,78-Fache bzw. das 2,57-Fache führt. Der Einfluss der Temperatur scheint also auch in diesem Fall größer zu sein.

	LR25	HR25	LR40	HR40
Anteil [Gew.%]	23	14	41	50
SoC [%]	23	24	37	28

Tabelle 4.9.: Anteil der inaktiven Phase am gesamten NCM und SoC der inaktiven Phase bezogen auf die Entladekurve der BoL-Kathode.

Das Verhalten des NCM spiegelt ebenfalls die elektrochemischen Ergebnisse wider, da dort ebenfalls die Temperaturerhöhung eine größere Rolle spielt als die Ratenerhöhung. Die Überpotentiale steigen in beiden Fällen bei den 40 °C-Proben gegenüber den 25 °C-Proben und in allen Fällen gegenüber der BoL-Probe an. Die inaktive Phase des NCM könnte demnach in den PITT-Messungen zum Kapazitätsverlust des NCM führen. Es ist wahrscheinlich, dass die inaktive Phase durch jene Partikel gebildet wird, die durch die beim NCM stark ausgebildeten Mikrorisse den elektrischen Kontakt verloren haben (vgl. Abs. 4.3.2.1). Die Überpotentiale könnten ebenfalls darauf zurückgeführt werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass dafür eine Veränderung der Oberfläche verantwortlich ist, wie sie in Abschnitt 4.3.2.5 beschrieben wird.

4.3.2.2.2. Ermüdung des NCA

In Abbildung 4.42 ist der Verlauf der Einheitszellvolumina des NCA der verschiedenen Kathoden dargestellt, wobei auch in diesem Fall der BoL-Verlauf überall zum Vergleich mitgeplottet ist. Die Verläufe der LR25- und der HR25-Kathode sind sehr ähnlich. In beiden Fällen gibt es bei bestimmten Potentialen eine zusätzliche Phase, die jedoch in die andere Phase übergeht. Dies unterscheidet das Verhalten vom NCM der gleichen Kathoden, bei denen es eine Phase gab, die durchgängig geringere Aktivität zeigte. Die Volumendifferenz ist in beiden Fällen geringfügig kleiner als im BoL-Fall. Die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C scheint keinen Effekt auf das Ermüdungsverhalten zu haben.

Die Verläufe der LR40- und der HR40-Kathode sind ebenfalls sehr ähnlich. In beiden Fällen weist das NCA sehr große Überpotentiale auf und zeigt nur eine sehr geringe Aktivität, da die Volumendifferenz von niedrigem und hohem SoC in beiden Fällen sehr klein ist. Im Fall der HR40-Kathode scheint die Aktivität sogar geringfügig größer zu sein als im LR-Fall. Nichtsdestotrotz scheint die Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C nur einen geringen Einfluss auf die Ermüdung des NCA zu haben. Die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C bewirkt hingegen eine starke Abnahme der Aktivität sowie eine drastische Erhöhung der Überpotentiale.

4. Experimentelle Ergebnisse

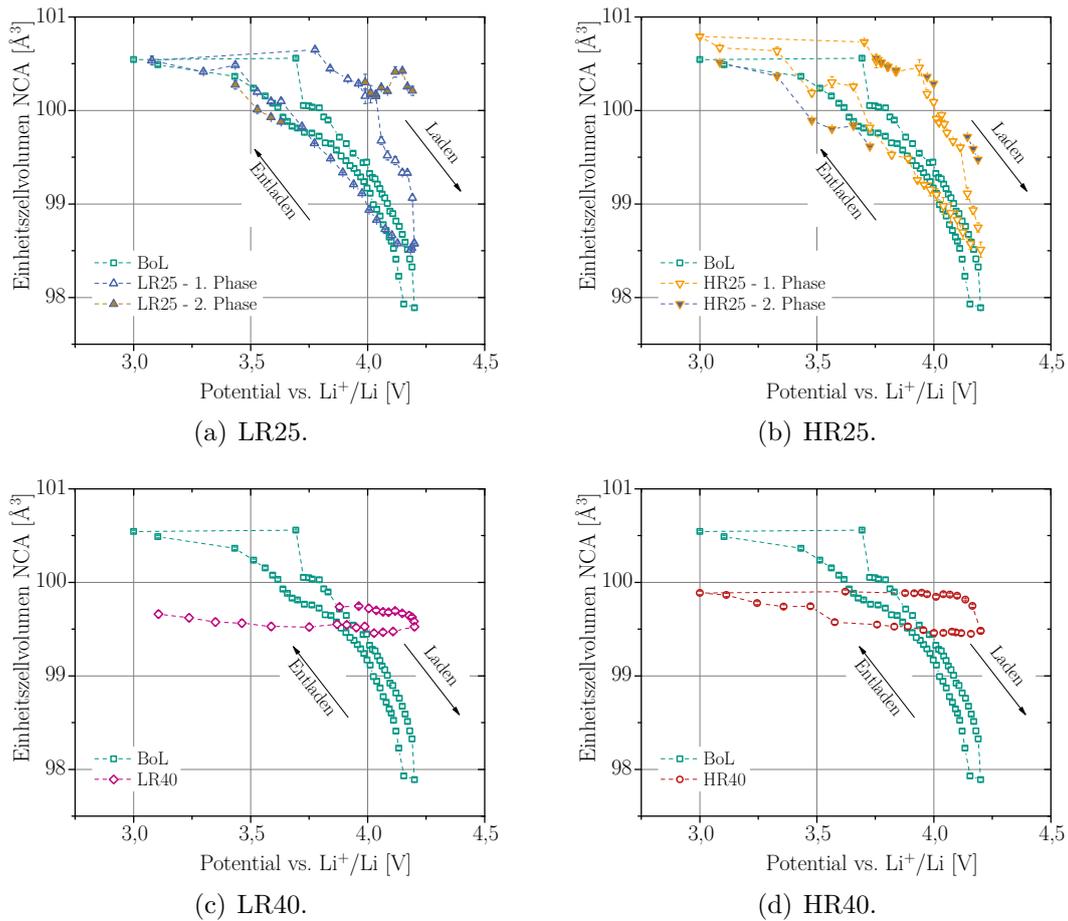


Abbildung 4.42.: In situ-Messung des Einheitszellvolumens des NCA als Funktion des Potentials während des Ladens und Entladens der jeweiligen ermüdeten Kathode. Der Verlauf der BoL-Kathode ist in allen Fällen als Referenz dargestellt [83].

Beide Fälle sind konsistent mit den elektrochemischen Ergebnissen. Der mittels der inkrementellen Kapazität ermittelte Kapazitätsverlust des NCA ist im Fall der 25 °C-Proben kleiner als 1,6%, während er im Fall der 40 °C-Proben oberhalb von 20% liegt (vgl. Tab. 4.8). Die hohen Überpotentiale machen sich vor allem bei den differentiellen Kapazitätsmessungen bemerkbar, da der NCA-Peak aller Zellen, aber insbesondere der der 40 °C-Zellen, beim Laden zu höheren Potentialen verschoben wird (vgl. Abb. 4.24). Darüber hinaus kann beim NCA keine inaktive Phase beobachtet werden. Die Mikrorisse im NCA sind deutlich kleiner als im NCM (vgl. Abb. 4.33 und 4.34). Es ist daher wahrscheinlich, dass trotz der Mikrorisse der elektrische Kontakt zu den Partikeln bestehen bleibt, da es dreidimensionale Zugangspfade zu den Partikeln gibt.

In Abbildung 4.43 ist der Quotient aus c - und a -Gitterparameter beider Schichtoxide als Funktion des Potentials dargestellt. Zusätzlich ist für beide Fälle das Maximum des Quotienten markiert. Da ab diesem Punkt auch Sauerstoff oxidiert wird und

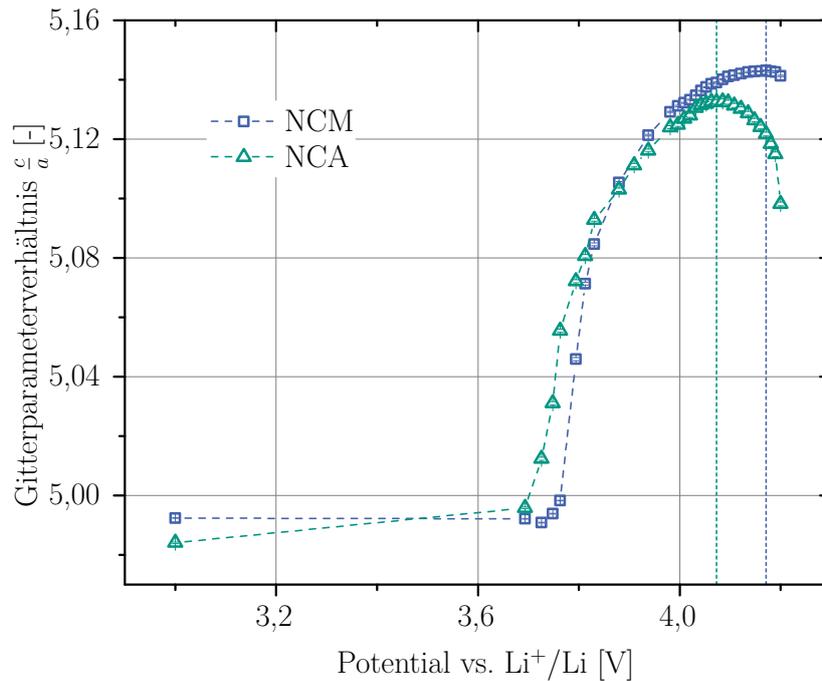


Abbildung 4.43.: Verhältnis der c - und a -Gitterparameter von NCM und NCA als Funktion des Potentials der BoL-Kathode. Die senkrechten gestrichelten Linien kennzeichnen die Maxima der jeweiligen Phasen.

daraufrin die Volumenänderung des Materials stark zunimmt [89], stellt dieses Maximum ein Stabilitätslimit der Schichtoxide dar [88]. Ein häufiges Überschreiten dieses Maximums stellt somit einen Hauptgrund für die einsetzende Rissbildung dar.

Die Maxima liegen bei 4,07 V im Fall des NCA und 4,17 V im Fall des NCM. Das Ladeschlusspotential der BoL-Kathode, das aus den Ladekurven der 3-Elektrodenzellmessung ermittelt wurde, liegt bei ca. 4,20 V. Das heißt, bereits im BoL-Fall wird das Stabilitätslimit der Schichtoxide während jedes einzelnen Zyklus überfahren. Wie in Abschnitt 4.2.2.2 beschrieben wurde, führt der zunehmende Verlust aktiven Lithiums zu einer Erhöhung der Ladeschlusspotentiale, wodurch die Schichtoxide mit zunehmender Ermüdung der Zellen immer höhere Potentiale erfahren und somit zu stärkerer Rissbildung tendieren. Durch die neu gebildeten Risse wird mehr aktives Lithium durch Oberflächenschichtbildung verbraucht (vgl. Abs. 4.3.2.1), wodurch wiederum aufgrund der Kennlinienverschiebung das Ladeschlusspotential steigt. Dieser Effekt verstärkt sich somit selbst.

4.3.2.2.3. Ermüdung des LMO und ex situ-XRD

Der Verlauf der Einheitszellvolumina des LMO ist in Abbildung 4.44 dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils ebenfalls der BoL-Verlauf gezeichnet. Es fällt auf, dass sich die Verläufe der LR25- und der HR25-Probe sehr stark ähneln und auch nicht

4. Experimentelle Ergebnisse

vom BoL-Verlauf unterscheiden. Das Zyklieren bei 25 °C scheint somit keinen Einfluss auf die Ermüdung des LMO zu haben.

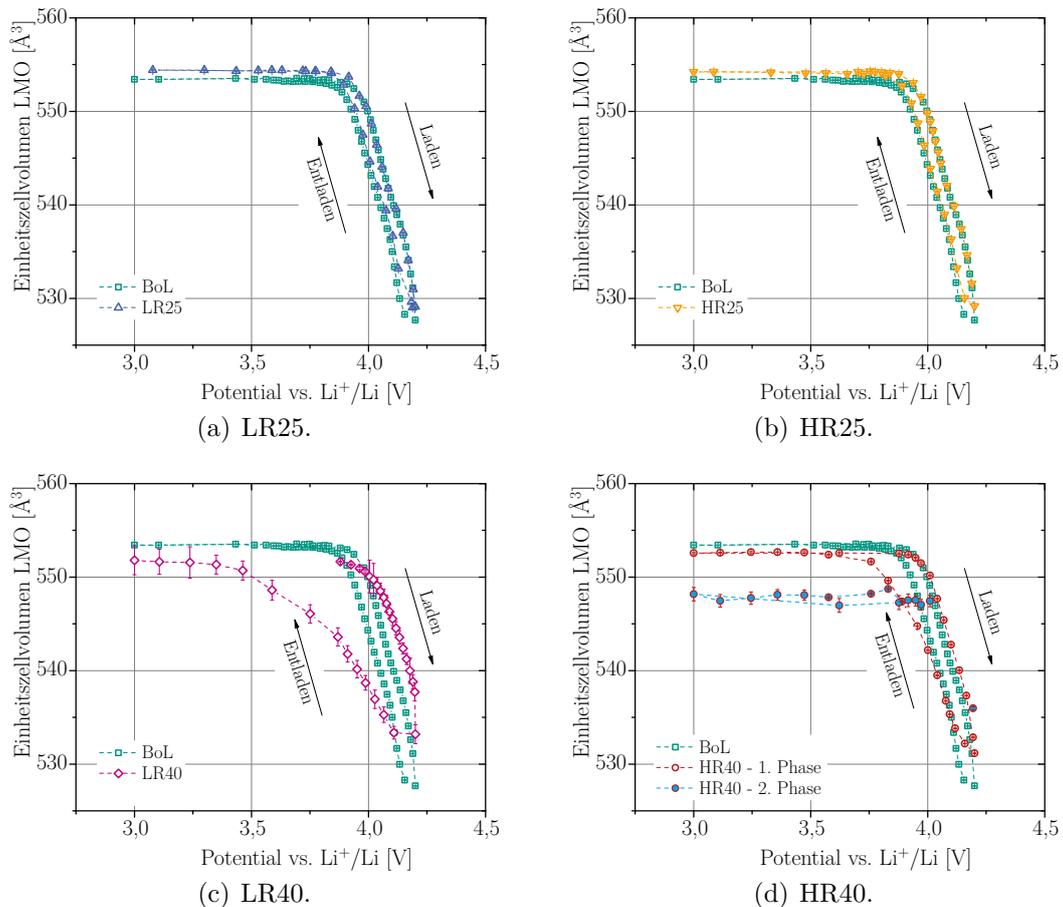


Abbildung 4.44.: In situ-Messung des Einheitszellvolumens des LMO als Funktion des Potentials während des Ladens und Entladens der jeweiligen ermüdeten Kathode. Der Verlauf der BoL-Kathode ist in allen Fällen als Referenz dargestellt [83].

Im Fall der LR40-Probe weicht der Verlauf vom BoL-Fall ab. Während es beim Laden geringe Überpotentiale zu geben scheint, treten beim Entladen deutlich größere Überpotentiale auf. Die Volumenänderung während des Entladens ist dabei geringer als bei der BoL-Probe. Im Fall der HR40-Probe treten zwei Phasen auf. Während die erste eine wenig geringere Volumenänderung als die BoL-Probe aufweist, zeigt die zweite Phase eine deutliche Verringerung der Volumendifferenz. Die Zyklierung bei 40 °C führt damit beim LMO dazu, dass die Aktivität abnimmt. Die Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C bei dieser Temperatur führt dazu, dass eine deutlich weniger aktive Phase ausgebildet wird.

Die Ergebnisse bestätigen zusätzlich zu den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen den Einblick in den wirksamen Mechanismus. Während der Kapazitätsverlust

des LMO bei 25 °C unterhalb von 2% pro 1000 Zyklen liegt (vgl. Tab. 4.8), liegt dieser bei 40 °C bei 9,8% bzw. 13,7% pro 1000 Zyklen. Da die Überpotentiale des LMO für die LR40- und die HR40-Kathode etwa gleich groß sind (vgl. Abb. 4.26(b)), könnten die größeren Überpotentiale in der in situ-XRD-Messung der LR40-Probe (vgl. Abb. 4.44(c)) auf einen fehlerhaften Zusammenbau der in situ-Zelle zurückzuführen sein. Die geringeren Überpotentiale im Vergleich zu den Schichtoxiden können wie oben beschrieben auf die dreidimensionale Lithiumdiffusion im LMO zurückgeführt werden.

Zur allgemeinen Untersuchung des Einflusses der Überpotentiale wurden ex situ-Proben der Zelle LR40 angefertigt, die galvanostatisch auf bestimmte Potentiale gebracht und anschließend bei diesem Potential für 24 h gehalten wurden. Diese Proben wurden daraufhin mittels Röntgenbeugung untersucht und die Ergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden in situ-Kurven der LR40-Zelle sowie den zugehörigen BoL-Kurven für alle Phasen in Abbildung 4.45 aufgetragen.

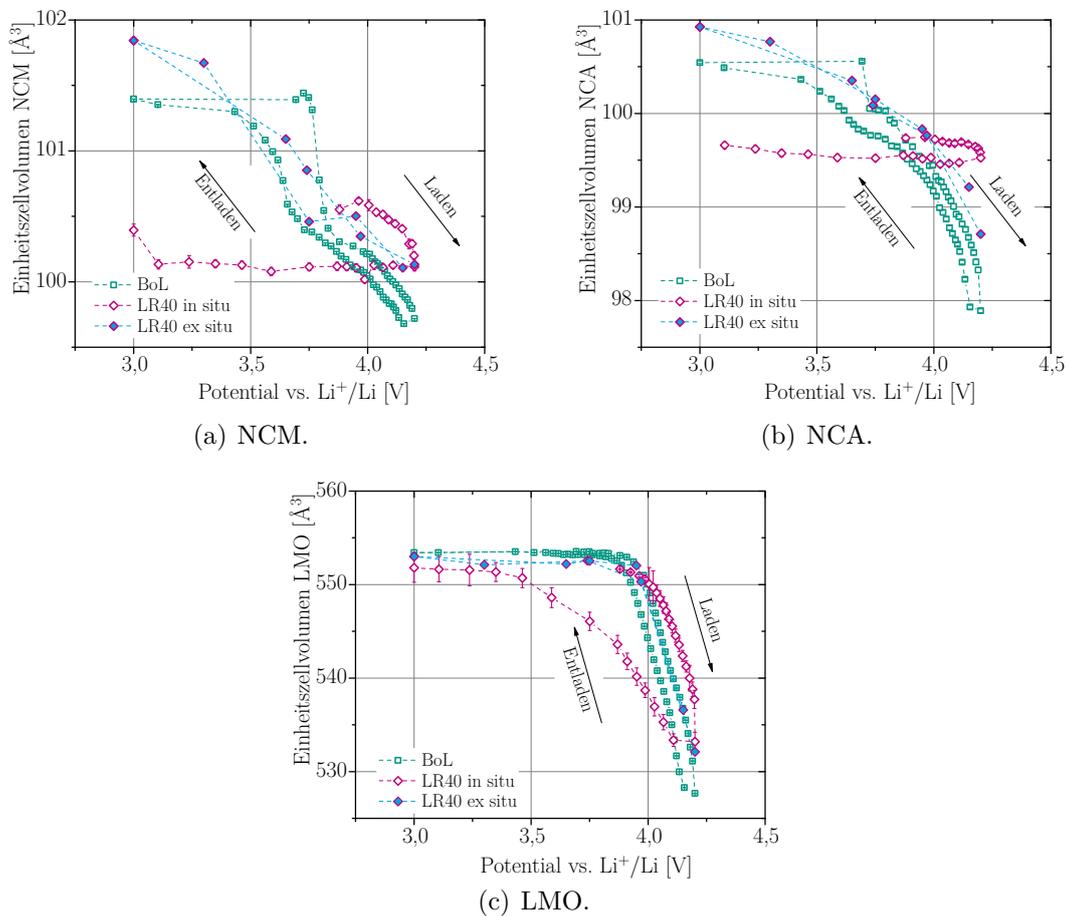


Abbildung 4.45.: Ex situ-Messungen der HR40-Kathode im Vergleich mit den in situ-Ergebnissen der BoL- sowie der HR40-Kathode aller Phasen [83].

Dabei ist im Fall der Schichtoxide zu erkennen, dass die Aktivität und somit letztlich

4. Experimentelle Ergebnisse

die zugängliche Kapazität dieser Materialien durch die effektiv sehr langsame Rate wieder erhöht werden kann. Die Überpotentiale sind auch nicht mehr ausgeprägt. Im LMO-Fall sind die Überpotentiale deutlich verringert, während die Volumenänderung gleich bleibt. Im Fall der Schichtoxide kann beim Laden nicht mehr das gleiche Volumen wie im BoL-Fall erreicht werden. Die gesamte Kapazität der BoL-Probe kann somit nicht zurückgewonnen werden. Bei niedrigen Potentialen fällt bei den Schichtoxiden auf, dass die Einheitszellen größere Volumina erreichen als die BoL-Probe in der C/3-Messung. Es ist daher möglich, dass die Überpotentiale in der BoL-Probe bereits derart hoch sind, dass sie ein Erreichen dieser hohen Lithierungsgrade der Schichtoxide verhindern. Dafür spricht ebenfalls die bereits in der BoL-C/3-Messung ausgeprägte Potentialdifferenz zwischen der Lade- und der Entladekurve, welche im ex situ-Fall bei der LR40-Probe nicht mehr zu erkennen ist. Es kann somit durch die starke Verringerung der Rate durch Minimierung der Überpotentiale eine größere Änderung des Lithiumgehalts und daraus resultierend auch Kapazität zurückgewonnen werden, wohingegen jedoch nicht die ursprünglichen Volumendifferenzen der Einheitszellen wiederhergestellt werden können.

4.3.2.3. XAS

Ex situ-XANES-Messungen wurden an den Proben BoL, HR25, LR40 sowie HR40 durchgeführt. Dabei wurden je 6 verschiedene Proben zu unterschiedlichen Potentialen zyklisiert und auf diesen Potentialen für 24 h gehalten. Es wurden die Nickel-, Cobalt- und Mangankanten untersucht. Die XANES-Messungen der BoL-Probe an der Nickelkante sind in Abbildung 4.46(a) dargestellt.

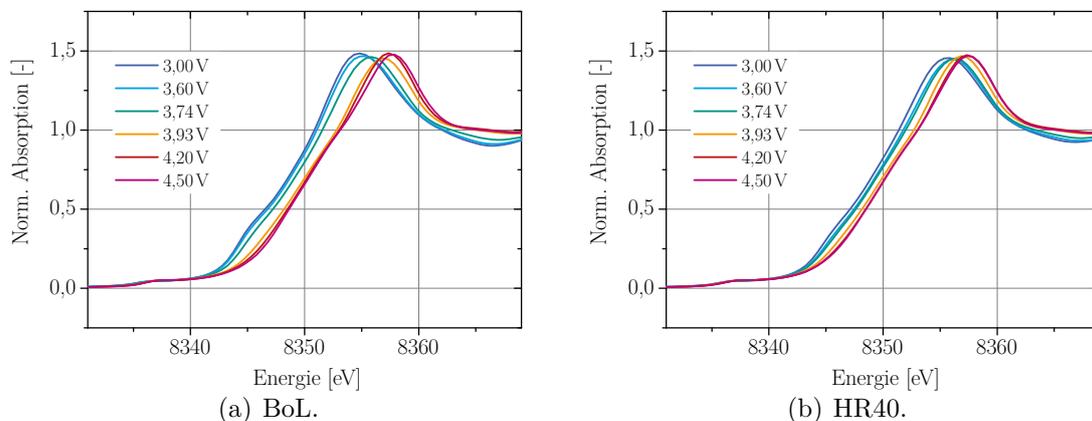


Abbildung 4.46.: XANES-Messungen bei verschiedenen Potentialen der BoL- sowie der HR40-Kathode an der Ni-Kante [19].

Es ist zu erkennen, dass sich die Kante mit zunehmendem Potential zu höheren Energien verschiebt. Dies kann auf die Oxidation der Nickelionen während des Lithiumausbaus aus NCM und NCA zurückgeführt werden [90, 91]. Die XANES-Messungen der BoL-Probe an der Co-Kante sind in Abbildung 4.47(a) zu sehen. Dabei fällt

auf, dass im Gegensatz zur Nickel-Kante bei Erhöhung des Potentials nur der obere Teil der Spektren und damit auch das Maximum, welches als „White Line“ bezeichnet wird, zu höheren Energien verschoben wird. Zudem ist zu erkennen, dass die Schulter bei etwa 7723 eV mit zunehmendem Potential verschwindet.

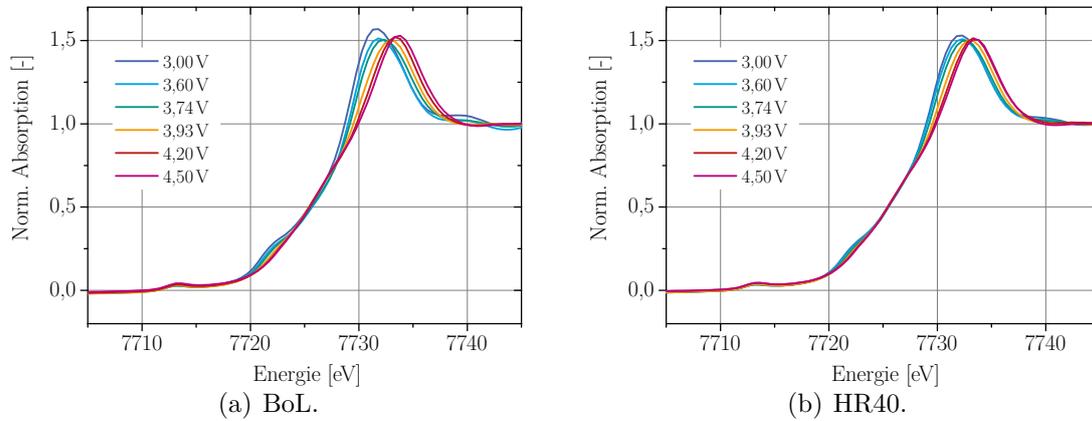


Abbildung 4.47.: XANES-Messungen bei verschiedenen Potentials der BoL- sowie der HR40-Kathode an der Co-Kante [19].

Ein ähnliches Verhalten wurde bei verschiedenen cobalthaltigen Schichtoxiden festgestellt [91–93]. Patridge et al. berichteten, dass die Verschiebung der White Line bei LCO direkt mit einer Erhöhung des Oxidationszustands des Cobalts zusammenhängt. Im Gegensatz dazu führten Balasubramanian et al. die Veränderung und Verschiebung der Peaks während des Lithiumausbaus aus $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ auf eine mit dem Lithiumausbau einhergehende Veränderung des Nickel-Wirtsgitters bei gleichbleibendem Cobalt-Oxidationszustand zurück [94]. Die Literatur ist somit bezüglich der Interpretation der Veränderungen der Cobalt-Spektren uneinheitlich. Da NCM und NCA sowohl Nickel als auch Cobalt enthalten, ist es kaum möglich, zwischen den Beiträgen der einzelnen Phasen zu den Veränderungen der Spektren zu unterscheiden, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

Die XANES-Spektren der BoL-Probe an der Mangankante sind in Abbildung 4.48(a) zu sehen. Es ist zu erkennen, dass es durch das Laden bis 3,93 V zu keiner signifikanten Verschiebung der Spektren zu höheren Energien kommt. Im Fall der Proben, die über ein Potential von 3,93 V hinaus geladen wurden, ist eine Verschiebung der Spektren zu höheren Energien auszumachen. Nach Deb et al. ändert sich der Oxidationszustand des Mangan in NCM während des Lithiumausbaus nicht [90]. Wie Abbildung 4.6 zu entnehmen ist, ist das NCM hauptsächlich unterhalb von 3,9 V aktiv, während LMO oberhalb von 3,9 V aktiv ist. Die Veränderungen der Manganspektren oberhalb von 3,93 V können somit der elektrochemischen Aktivität des LMO zugeschrieben werden. Die Verschiebung der Spektren zu höheren Energien ist somit auf die Oxidation des Mangans im LMO zurückzuführen [95].

Die Spektren der am stärksten ermüdeten Probe HR40 sind für alle drei Kanten

4. Experimentelle Ergebnisse

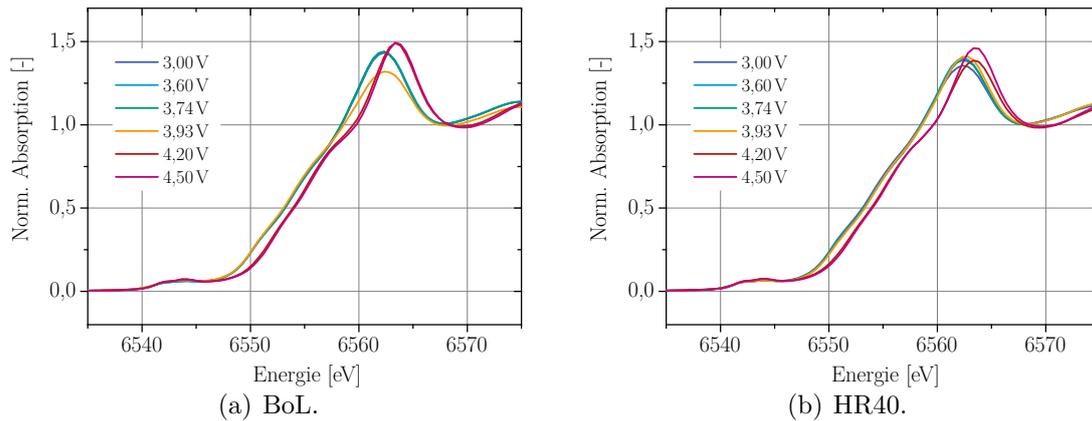


Abbildung 4.48.: XANES-Messungen bei verschiedenen Potentialen der BoL- sowie der HR40-Kathode an der Mn-Kante [19].

neben den BoL-Spektren in den Abbildungen 4.46(b), 4.47(b) sowie 4.48(b) dargestellt. Qualitativ haben sich die Spektren im Vergleich zu den BoL-Spektren nicht geändert und auch die Trends der Verschiebungen sind gleich geblieben. Daraus kann geschlossen werden, dass sich der grundsätzliche Reaktionsmechanismus während des Lithiumausbaus nicht verändert. Um eine quantitative Auswertung der Ermüdung zu ermöglichen, wurde der Betrag der Verschiebung der Kanten gegenüber der BoL-Probe für alle vermessenen Proben bestimmt. Diese Energiedifferenzen als Funktion des Potentials sind in Abbildung 4.49 dargestellt.

Es ist üblich, die Absorptionskante als diejenige Energie zu wählen, bei der die normierte Absorption einem Wert von 0,5 entspricht [91]. Diese Energien wurden für Mn und Ni berechnet und deren Differenz zum Wert der BoL-Probe bei 3,0 V aufgetragen. Wie bereits aus den Spektren zu erkennen ist, verschiebt sich die Mangankante bei allen Proben erst für Potentiale oberhalb von 3,93 V. Die Energiedifferenz zwischen dem geladenen und dem ungeladenen Zustand (ΔE) ist im Fall des Mangans und somit im Fall des LMO bei allen Proben etwa gleich groß. Wie im Fall für Nickel im nächsten Abschnitt beschrieben wird, kann somit davon ausgegangen werden, dass sich sowohl der Reaktionsmechanismus als auch die ausgetauschte Menge an Lithium in den ermüdeten Zellen nur geringfügig vom BoL-Fall unterscheidet. Daher wurde darauf verzichtet, die Energiedifferenzen der Mangankanten der verschiedenen Kathoden darzustellen. Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse aus den XRD-Messungen, bei denen im Fall der bei 25 °C zyklisierten Zellen keine Ermüdung des LMO festgestellt werden konnte (vgl. Abb. 4.44). Im Fall der bei 40 °C zyklisierten Proben zeigte das LMO eine leicht geringere Aktivität als die BoL-Probe. Diese Messung wurde jedoch bei C/3 durchgeführt. Im Fall der mit der XAS-Messung vergleichbaren ex situ-Messung (vgl. Abb. 4.45(c)) kann selbst im Fall der LR40-Probe fast die gesamte Aktivität wiedergewonnen werden, wie es die XAS-Ergebnisse widerspiegeln.

Im Fall von Ni ist zu erkennen, dass die Energiedifferenz ΔE der ermüdeten Zellen

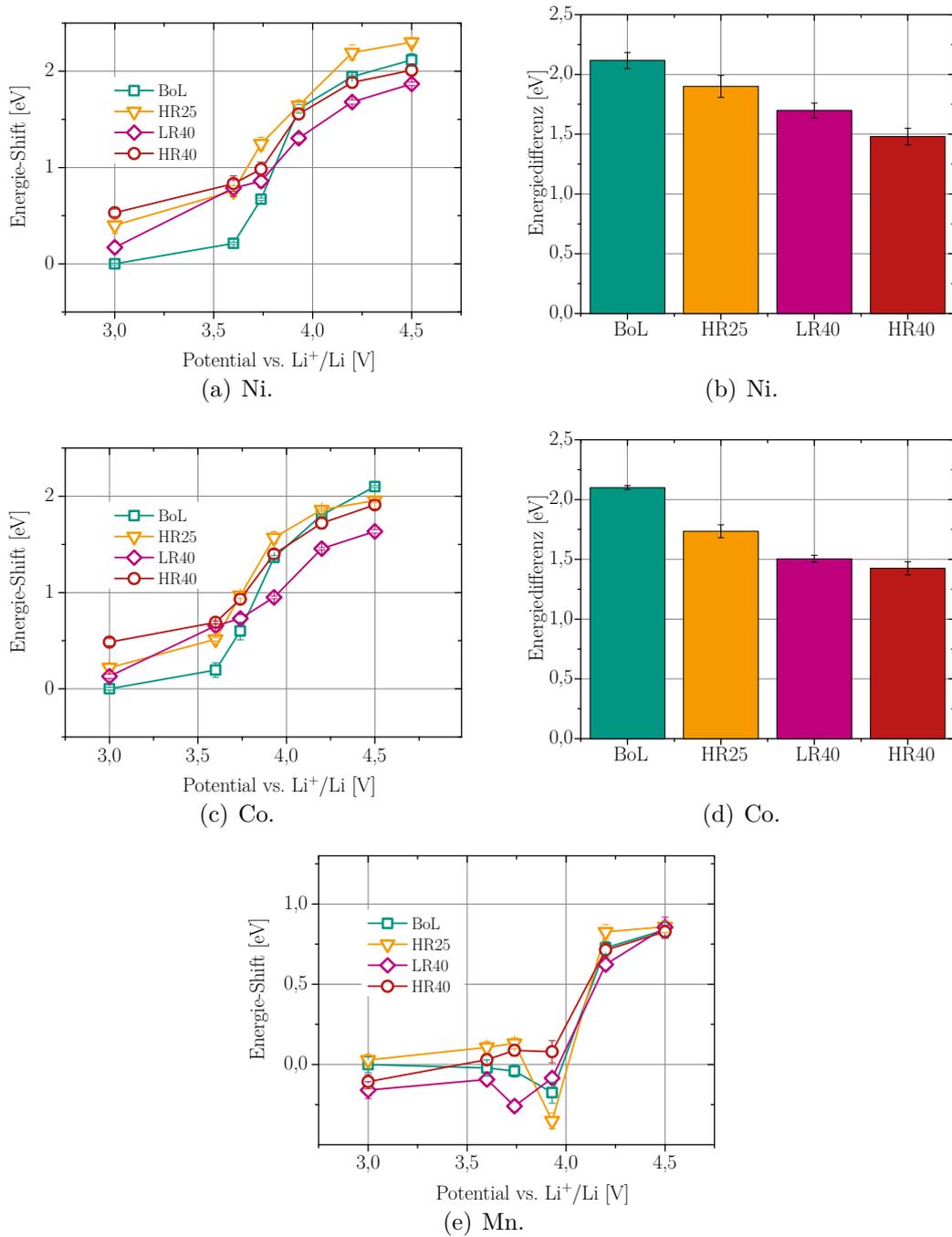


Abbildung 4.49.: Energie-Shift der Absorptionskanten der BoL-, HR25-, LR40- sowie HR40-Kathoden für Ni (a), Co (c) und Mn (e) als Funktion des Potentials. Energiedifferenz der Absorptionskanten zwischen geladenem und ungeladenem Zustand für Ni (b) sowie Co (d) [19].

geringer ist als im BoL-Fall, was in Abbildung 4.49(b) zu sehen ist. Die Energiedifferenz nimmt dabei mit dem Grad der Ermüdung ab. Der Shift der Absorptionskante geht mit der Erhöhung des durchschnittlichen Oxidationszustands der Nickelionen

4. Experimentelle Ergebnisse

einher und ist somit ein Maß für die Menge an ausgebautem Lithium [96]. Eine Abnahme der Energiedifferenz zwischen geladenem und ungeladenem Zustand bedeutet somit, dass eine geringere Menge an Lithium ausgetauscht wird und die Aktivität der ermüdeten Schichtoxide abnimmt. Es kann jedoch nicht zwischen NCA und NCM unterschieden werden. Grundsätzlich spiegeln diese Beobachtungen die XRD-Ergebnisse wider (vgl. Abb. 4.42 und 4.41), bei denen die Schichtoxide eine geringere Aktivität aufwiesen. Auch im Fall der vergleichbaren ex situ-XRD-Messungen (vgl. Abb. 4.45) kann die Volumendifferenz der BoL-Probe nicht mehr erreicht werden, was auf die verringerte Aktivität zurückzuführen ist.

Für Cobalt kann mittels der oben beschriebenen üblichen Methode keine Verschiebung der Absorptionskante festgestellt werden, weshalb der Shift wie in [93] aus der Verschiebung der White Line bestimmt wird. Die Energiedifferenz zwischen geladenem und ungeladenem Zustand zeigt dabei ein ähnliches Verhalten wie Nickel. In Anlehnung an die oben geführte Diskussion kann dies einerseits bedeuten, dass die Änderung des Oxidationszustands von Cobalt mit zunehmender Ermüdung abnimmt oder dass die Änderungen des Nickel-Wirtsgitters weniger stark ausfallen und somit die Änderung des Oxidationszustands des Nickels mit zunehmender Ermüdung geringer werden. In beidem der Fälle nimmt die ausgetauschte Menge an Lithium mit zunehmender Ermüdung ab, was die Ergebnisse des Nickels und somit auch die der XRD-Messungen widerspiegelt.

4.3.2.4. ICP-OES

Um die Aktivität und damit den Kapazitätsverlust der Kathoden zu bestimmen, kann die Änderung des Lithiumanteils (Δ_{Li}) der Kathoden als Funktion des Potentials bestimmt werden. Dies wurde mithilfe von ICP-OES für die Proben BoL, LR25 und LR40 durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 4.50 aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass Δ_{Li} im BoL-Fall am größten ist, während es mit zunehmender Ermüdung kleiner wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der Aktivität, wie sie sowohl mittels XRD (vgl. Abs. 4.3.2.2) als auch mittels XAS (vgl. Abs. 4.3.2.3) bestimmt wurde. Die Werte der Lithiumanteilsänderungen zwischen der entladenen und der geladenen Kathode und die sich daraus ergebenden Kapazitätsverluste sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Probe	Δ_{Li} [Gew $\%$]	Kapazitätsverlust [%]
BoL	(3,01 \pm 0,04)	–
LR25	(2,69 \pm 0,02)	(6,6 \pm 0,9)
LR40	(2,28 \pm 0,03)	(12,8 \pm 0,8)

Tabelle 4.10.: Lithiumanteilsänderungen und daraus ermittelte Kapazitätsverluste pro 1000 Zyklen.

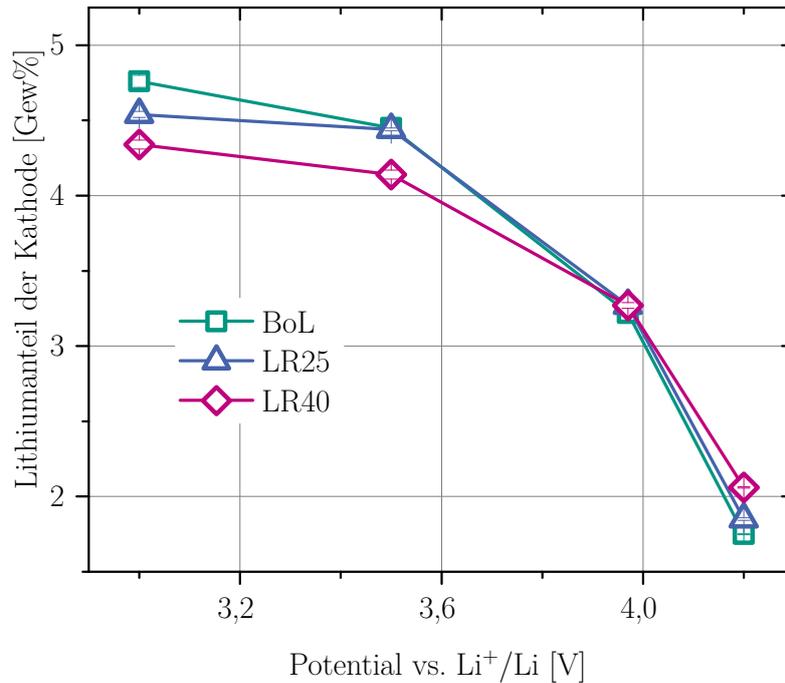


Abbildung 4.50.: Mittels ICP-OES gemessene Lithiumanteile unter allen Elementen der Kathoden als Funktion des Potentials [83].

Der mittels ICP-OES bestimmte Kapazitätsverlust weicht gegenüber dem mittels PITT festgestellten Kapazitätsverlust im Fall der LR25-Probe um das 0,19-Fache und im Fall der LR40-Probe lediglich um das 0,09-Fache ab (vgl. Tab. 4.8). Die durch ICP-OES bestimmten Werte liegen somit nahe an den durch PITT ermittelten Werten und spiegeln die im Betriebsspannungsfenster austauschbare Menge aktiven Lithiums recht gut wider. ICP-OES ist somit eine komplementäre Methode zur Elektrochemie sowie zu XRD und XAS.

4.3.2.5. TEM

An den Proben BoL und HR40 wurde Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Dabei wurden einzelne Primärpartikel jeder Phase isoliert und anschließend untersucht.

4.3.2.5.1. NCM

Die Beugungsmuster je eines NCM-Partikels der BoL- und der HR40-Kathode sind in Abbildung 4.51 dargestellt. Das BoL-Beugungsmuster zeigt Reflexe der $R\bar{3}m$ -Phase in $[\bar{1}00]_h$ -Orientierung (Index h für die hexagonale Symmetrie). Jedoch weist die Intensität entlang des eingezeichneten orangenen Pfeils (siehe Einschubdiagramm) auf die Existenz zusätzlicher Reflexe der $Fd\bar{3}m$ -Phase in $[110]_c$ (Index c für kubische Symmetrie) hin.

4. Experimentelle Ergebnisse

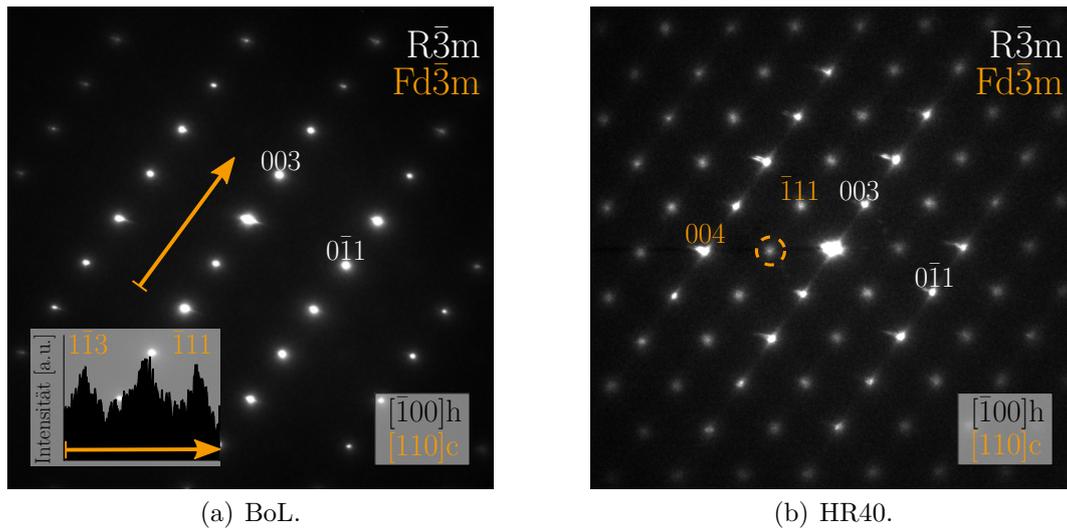


Abbildung 4.51.: Elektronenbeugungsmuster eines NCM-Partikels einer BoL- sowie einer HR40-Kathode [19].

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)-Aufnahme des NCM-Partikels (Abb. 4.52(a)) unterstützt diese Vermutung, da spinellartige Bereiche an der Oberfläche der Probe zu finden sind, wie es in der eingeschobenen Abbildung zu erkennen ist. Die Ausbildung dieser spinellartigen Phase könnte auf die in Abschnitt 3.1 beschriebenen initialen 100 Zyklen der BoL-Zelle zurückzuführen sein. Jung et al. berichteten die Ausbildung einer spinellartigen Oberflächenschicht bei NCM als Folge des Zyklierens [97]. Es liegt somit nahe, dass die Ausbildung einer solchen Schicht bereits innerhalb der ersten 100 Zyklen beginnt.

Das Beugungsmuster des NCM-Partikels der HR40-Probe weist ebenfalls Reflexe der $R\bar{3}m$ -Phase in $[\bar{1}00]_h$ -Orientierung auf. Zusätzlich sind nun jedoch eindeutig Reflexe der $Fd\bar{3}m$ -Phase in $[110]_c$ -Orientierung zu erkennen. Das Auftreten der verbotenen Reflexe, wie z. B. des markierten 002_c -Reflexes ist auf Umweganregung zurückzuführen [98]. Die gestiegene Intensität der kubischen Reflexe im Vergleich zum BoL-Fall weist auf eine deutlich stärker ausgeprägte spinellartige Phase hin. Dies wird durch die Dunkelfeldaufnahme des Partikels in Abbildung 4.53(b) bestätigt. Dabei ist die $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ -Orientierung ($[110]_c$ Zonenachse) angeregt. Es ist eine gleichmäßige Verteilung der Intensität über den ganzen Partikel zu erkennen. Da es sich jedoch um eine Projektion des dreidimensionalen Partikels handelt und die stärkste Intensität in der Nähe der Oberfläche auszumachen ist, liegt die Vermutung nahe, dass die gesamte Intensität aus oberflächennahen Bereichen stammt und die spinellartige Phase hauptsächlich an der Oberfläche gebildet wird.

Die HRTEM-Aufnahme (Abb. 4.52(b)) belegt diese Vermutung, da eine Konzentration der spinellartigen Phase an der Oberfläche des Partikels zu sehen ist, was das eingeschobene Bild verdeutlicht. Jung et al. untersuchten Degradationsmechanismen von NCM und berichteten die Ausbildung einer Oberflächenschicht mit der Zusam-

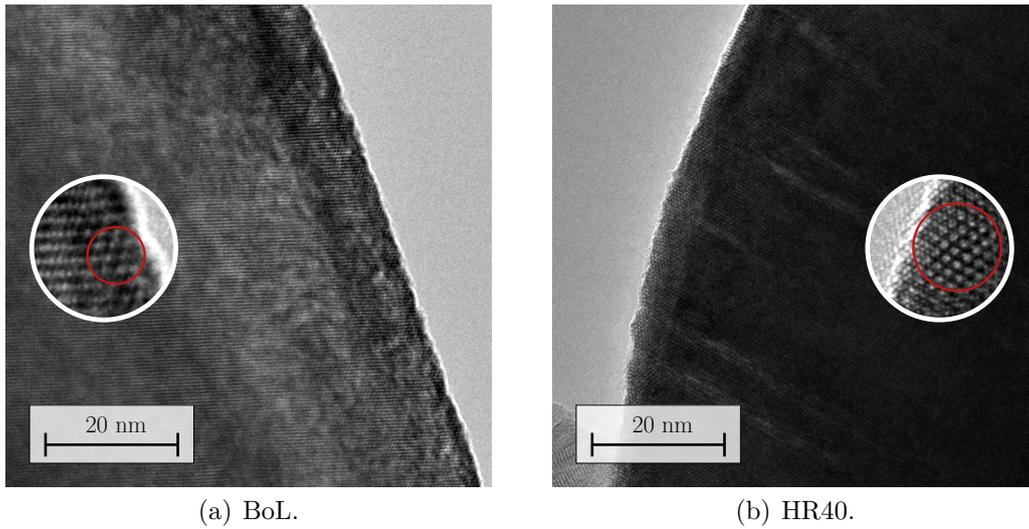


Abbildung 4.52.: HRTEM-Aufnahme eines NCM-Partikels einer BoL- sowie einer HR40-Kathode [19].

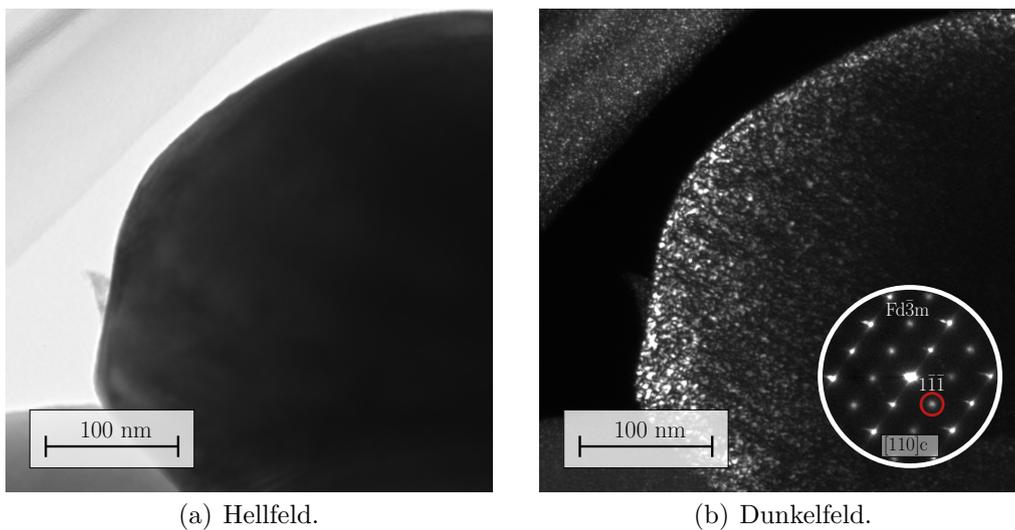


Abbildung 4.53.: Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahme eines NCM-Partikels der HR40-Kathode. In der Dunkelfeldaufnahme ist der $1\bar{1}\bar{1}$ -Reflex angeregt [19].

mensetzung $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3})_2\text{O}_4$ beim Zyklieren des NCM bis 4,5 V vs. Li^+/Li [97]. Wie in Abschnitt 4.3.2.2.2 beschrieben, wurde das NCM der 60 Ah-Zellen im BoL-Fall nur bis ca. 4,2 V vs. Li^+/Li zyklisiert. Es ist anzunehmen, dass im Fall des NCM der 60 Ah-Zelle keine Ausbildung einer vollständigen Oberflächenschicht stattfand, da das Ladeschlusspotential wesentlich unterhalb der angegebenen 4,5 V vs. Li^+/Li lag. Nichtsdestotrotz hat sich eine dichte Struktur spinellartiger Domänen (vgl. Abb. 4.53(b)) mit Ausdehnungen bis zu 3,5 nm ausgebildet. Die Ausbildung dieser spinellartigen Domänen findet während des Zyklierens an der Grenzfläche

4. Experimentelle Ergebnisse

zwischen NCM-Partikel und Elektrolyt statt [99].

Durch die in Abschnitt 4.3.2.1 beschriebene Ausbildung der Mikrorisse während des Zyklierens erhöht sich die Gesamtfläche an Elektrolyt-Kathoden-Grenzfläche, sodass es mit zunehmender Zyklenzahl an den Oberflächen vieler Primärpartikel zur Ausbildung dieser spinellartigen Oberflächenschichten kommt. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Oberflächenphase den Ladungstransferwiderstand erhöht, da sie die Lithiumdiffusion in die $R\bar{3}m$ -Phase des NCM erschwert. Zwar ist die Lithiumdiffusion im Spinell aufgrund der dreidimensionalen Lithiumbeweglichkeit schneller als im Schichtoxid [86, 87], jedoch ist zu vermuten, dass die Spinellphase im Potentialfenster der 60 Ah-Zelle nicht aktiv ist. Sollte die Phase die von Jung et al. vorgeschlagene oben genannte Zusammensetzung haben, dann liegt die Zusammensetzung des Spinells näher an der des Hochvoltspinells $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, welcher oberhalb von 4,5 V vs. Li^+/Li elektrochemisch aktiv ist [100], als an der des reinen LMO, welches bereits bei 3,9 V vs. Li^+/Li aktiv ist (vgl. Abb. 4.6). Eine vollständige elektrochemische Inaktivität wäre ebenfalls denkbar. Die spinellartige Phase wäre somit nicht im Betriebsspannungsfenster aktiv und wirkte somit als Hindernis für die Lithiumdiffusion. Jung et al. schrieben den Anstieg des Ladungstransferwiderstands ebenfalls der Ausbildung der spinellartigen Phase zu [97].

Die gefundenen Oberflächenveränderungen des NCM spiegeln sich auch in den elektrochemischen Messungen wider. Die schlechtere Ratenbeständigkeit (vgl. Abb. 4.22(b)) und damit einhergehend die stärkere Verschiebung des NCM-Peaks bei der differentiellen Kapazität (vgl. Abb. 4.25) sind auf den langsameren Ladungstransfer in die ermüdeten NCM-Partikel oder den langsameren Transport innerhalb dieser zurückzuführen. Besonders die deutlich angestiegenen Überpotentiale (vgl. Abb. 4.26(b)) weisen auf eine Verschlechterung der Kinetik beim Lithiumein- und -ausbau hin. Die deutliche Steigerung der Aktivität des NCM in der ex situ-Messung der LR40-Zelle im Vergleich zur in situ-Messung (vgl. Abb. 4.45(a)) kann ebenfalls auf die Oberflächenveränderungen zurückgeführt werden. Dies spiegelt sich zudem in den PITT-Messungen (vgl. Abb. 4.30) wider, wo der Kapazitätsverlust der Zellen aufgrund der niedrigen effektiven Rate von C/100 geringer ausfällt als im Fall der C/10-GCPL-Messung.

Da nur die am stärksten ermüdete Probe und von dieser lediglich ein Partikel untersucht werden konnte, ist eine Quantifizierung und statistische Absicherung des Effekts nicht möglich. Aufgrund der elektrochemischen Ergebnisse kann jedoch davon ausgegangen werden, dass alle zyklerten Proben qualitativ die gleichen Veränderungen erfahren haben, während diese in den gelagerten Proben nicht von signifikantem Ausmaß stattfanden.

4.3.2.5.2. NCA

In Abbildung 4.54 sind die Beugungsmuster je eines NCA-Primärpartikels der BoL- und der HR40-Kathode zu sehen. Das BoL-Beugungsmuster weist dabei Reflexe

der $R\bar{3}m$ -Phase in $[100]_h$ -Orientierung und im Gegensatz zum NCM keine weiteren Reflexe auf.

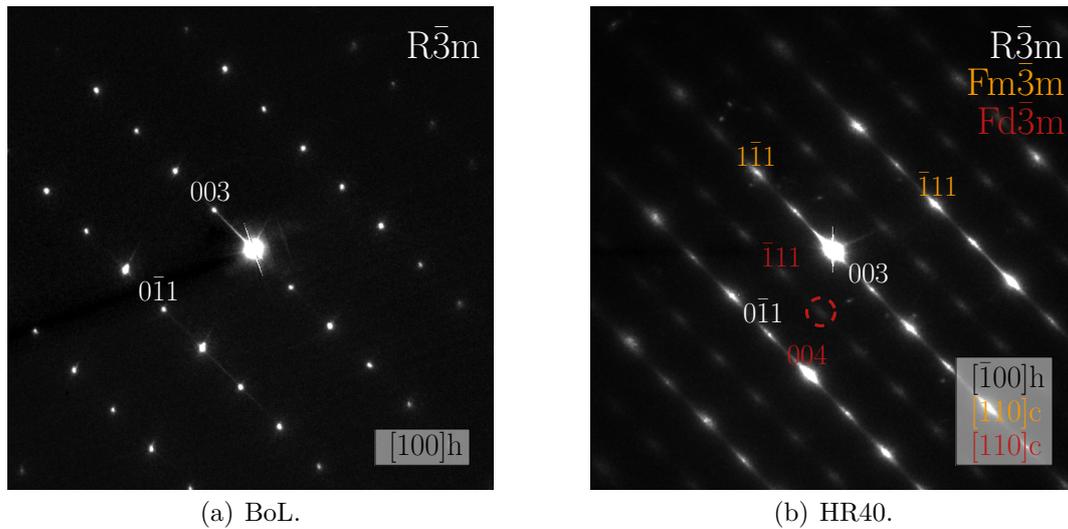


Abbildung 4.54.: Elektronenbeugungsmuster eines NCA-Partikels einer BoL- sowie einer HR40-Kathode [19].

Das NCA der BoL-Probe scheint demnach phasenrein zu sein. In der in Abbildung 4.55(a) dargestellten HRTEM-Aufnahme ist zu erkennen, dass das NCA im aufgenommenen Bereich defektfrei ist. Das Beugungsmuster des ermüdeten Primärpartikels weist Reflexe der $R\bar{3}m$ -Phase in $[\bar{1}00]_h$ -Orientierung auf. Darüber hinaus sind Reflexe zu erkennen, die mit der $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie von NiO in $[110]_c$ -Orientierung indiziert werden können [59]. Außerdem sind Reflexe zu finden, die mit einer $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie in $[110]_c$ -Orientierung indizierbar sind. Das Auftreten verbotener Reflexe, wie z. B. 002_c (Kreis in der Abbildung) letzterer Phase, ist auf Umweganregung zurückzuführen. Die Existenz der $Fd\bar{3}m$ -Reflexe lässt vermuten, dass im Fall von NCA ähnlich wie im Fall von NCM eine spinellartige Phase ausgebildet wird [97]. Die Ausbildung mehrerer Phasen wird durch die in Abbildung 4.55(b) dargestellte HRTEM-Aufnahme unterstützt, in welcher Domänen verschiedenen Kontrasts zu finden sind.

Kleiner et al. beschrieben die Ausbildung einer NiO-artigen Phase während des Zyklierens von NCA [101], wobei die Zellen dabei nur einen geringen DoD erfuhren. Watanabe et al. berichteten ebenfalls im Fall von NCA, dass mit zunehmendem DoD die Ausbildung einer NiO-artigen Phase favorisiert wurde [59]. Da das NCA der 60 Ah-Zellen viele Zyklen bei 100% DoD erfahren hat, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch in diesem Fall eine NiO-artige Phase ausgebildet hat. Im Fall von NCA konnte die Lage der Domänen nicht bestimmt werden, es kann jedoch aufgrund der in der Literatur berichteten Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass sich diese Phase ebenfalls an der Oberfläche der Primärpartikel, die mit dem Elektrolyt in Kontakt standen, gebildet hat [97].

4. Experimentelle Ergebnisse

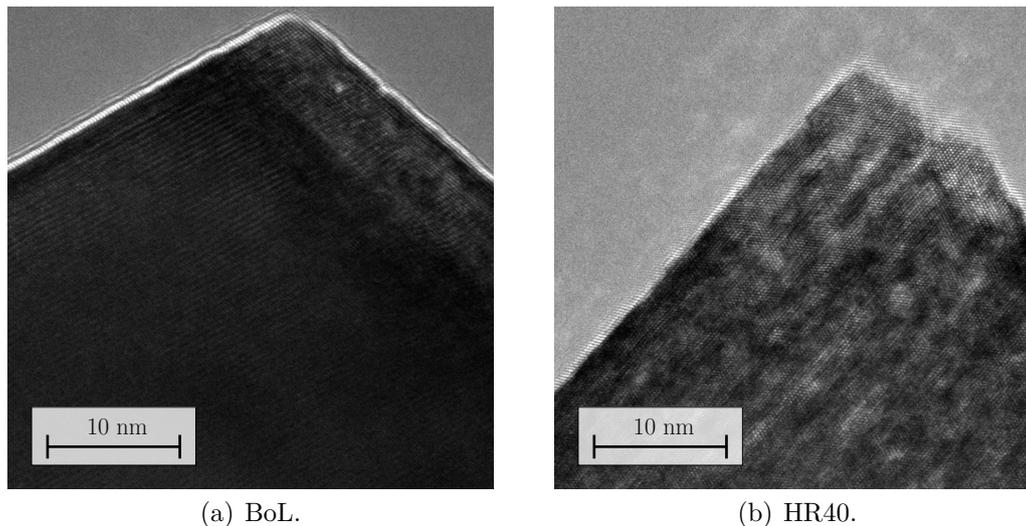


Abbildung 4.55.: HRTEM-Aufnahme eines NCA-Partikels einer BoL- sowie einer HR40-Kathode [19].

Jung et al. berichteten über NCM, dass sich eine spinellartige Phase bei Zyklieren bis 4,5 V vs. Li^+/Li ausbildete, während Zyklieren bis 4,8 V vs. Li^+/Li zur zusätzlichen Ausbildung einer NiO- oder CoO-artigen Phase an der Oberfläche führte [97]. Sie führten dies auf außergewöhnliche oxidative Bedingungen, die durch die hohen Potentiale induziert wurden, zurück, bei denen es mitunter zu durch Sauerstoffentwicklung hervorgerufenen Phasenübergängen kommen konnte. Die Ladeschlussspannung der 60 Ah-Kathode lag im BoL-Fall, wie in Abschnitt 4.3.2.2 beschrieben wurde, bei ca. 4,2 V vs. Li^+/Li und somit unterhalb von 4,8 V bzw. 4,5 V vs. Li^+/Li . Nichtsdestotrotz wurde in Abschnitt 4.3.2.5.1 gezeigt, dass bereits im Fall von NCM die Ausbildung einer spinellartigen Phase stattfand, weshalb dies auch im Fall von NCA zu vermuten war. Da die Sauerstoffoxidation beim NCA bereits bei ca. 4,07 V vs. Li^+/Li einsetzte, was etwa 0,1 V unterhalb des Werts für NCM liegt (vgl. Abb. 4.43), ist es möglich, dass die von Jung et al. beschriebenen oxidativen Bedingungen für NCA bereits bei geringeren Potentialen vorlagen und es somit zur Ausbildung einer NiO-artigen Phase kam [97].

Wie im Fall des NCM bildet NCA während des Zyklierens Mikrorisse aus, sodass auch beim NCA eine Vergrößerung der Elektrolyt-Partikel-Grenzflächen stattfindet und die beschriebene Ausbildung der Oberflächenphasen erfolgen kann. Im Gegensatz zum NCM bildet NCA jedoch zwei verschiedene Phasen aus. Der Einfluss einer spinellartigen Phase wurde bereits in Abschnitt 4.3.2.5.1 diskutiert. Es wurde berichtet, dass die NiO-artige Phase eine schlechte ionische Leitfähigkeit für Lithiumionen sowie eine schlechte elektronische Leitfähigkeit aufweist [59], sodass auch sie als Hindernis bei der Lithiumein- und -auslagerung fungiert.

Wie im Fall von NCM ist am Anstieg der Überpotentiale, an der Verschiebung der Peaks in der differentiellen Kapazität und auch an der gestiegenen Kapazität der er-

müdeten Kathoden in der PITT-Messung gegenüber der C/10-Messung zu erkennen, dass der Ladungstransfer des ermüdeten NCA abgenommen hat. Die Veränderung der Oberfläche spiegelt sich somit auch in den elektrochemischen Ergebnissen wider. Analog zum NCM-Fall kann die Aktivität des NCA im ex situ-XRD-Versuch gegenüber dem in situ-XRD-Versuch deutlich erhöht werden, was wiederum auf die schlechtere Kinetik beim Ladungstransfer hinweist. Das NCA erfährt im Fall aller ermüdeten Proben eine Verschiebung in der differentiellen Kapazität (vgl. Abb. 4.24), während das NCM vor allem bei den bei 40 °C zyklerten Proben eine Verschiebung erfährt. NCA zeigt somit für die gleiche Rate im Allgemeinen ein größeres Überpotential als NCM, was auf die Ausbildung der beiden Phasen anstelle einer einzigen Phase zurückzuführen sein könnte.

Bei geringeren Raten (effektiv C/100) in der PITT-Messung zeigt NCA im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben einen Kapazitätsverlust von 0,4% (LR25) bzw. 1,6% (HR25) pro 1000 Zyklen (vgl. Tab. 4.8). Durch Erhöhung der Temperatur auf 40 °C steigt auch der Kapazitätsverlust auf 15,9% (LR40) bzw. 22,3% (HR40) pro 1000 Zyklen an. Dies könnte mit einem stärker ausgeprägten Wachstum der NiO-artigen Schicht zusammenhängen, da auch Watanabe et al. berichteten, dass sich bei Zyklieren bei erhöhten Temperaturen eine dickere NiO-artige Schicht auf NCA ausbildete. Ein weiteres Indiz dafür sind die selbst bei effektiv C/100 in der inkrementellen Kapazitätsmessung verschobenen NCA-Peaks der bei 40 °C zyklerten Proben (vgl. Abb. 4.30).

4.3.2.5.3. LMO

Das Elektronenbeugungsmuster jeweils eines LMO-Primärpartikels der Proben BoL und HR40 sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Im BoL-Fall weist das Beugungsmuster Reflexe der $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie in $[110]_c$ -Orientierung auf. Das Auftreten der verbotenen Reflexe, wie z. B. 002_c (Kreis in der Abbildung), ist auf Umweganregung zurückzuführen. Wie die in Abbildung 4.57(a) dargestellte HRTEM-Aufnahme zeigt, scheint das LMO in diesem Bereich defektfrei zu sein.

Das Beugungsmuster des ermüdeten LMO weist wie im BoL-Fall Reflexe der $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie in $[110]_c$ -Orientierung auf. Darüber hinaus sind keine zusätzlichen Reflexe auszumachen. Verbotene Reflexe, wie der markierte 002_c -Reflex, sind erneut auf Umweganregung zurückzuführen. Im Gegensatz zum BoL-Fall weist das HRTEM-Bild (Abb. 4.57(b)) jedoch auf die Existenz von Stapelfehlern hin. Inoue et al. berichteten die Ausbildung von Gitterdefekten in LMO aufgrund von Manganauflösung als Ermüdungsmechanismus, welche zu ungeordneten Gitterstrukturen führten, die wiederum die Lithiumdiffusionswege blockierten [102]. Wang et al. zeigten, dass Stapelfehler im Fall von Si ebenfalls zu einer Behinderung des Lithiumtransports beitragen [103].

Da es mit Ausnahme der Stapelfehler keine signifikanten Strukturänderungen im LMO gab, ist es schwierig, diese Ergebnisse mit den elektrochemischen Ergebnissen zu korrelieren. Im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben zeigt das LMO ebenfalls in der Elektrochemie einen sehr geringen Ermüdungsgrad, wohingegen die bei 40 °C

4. Experimentelle Ergebnisse

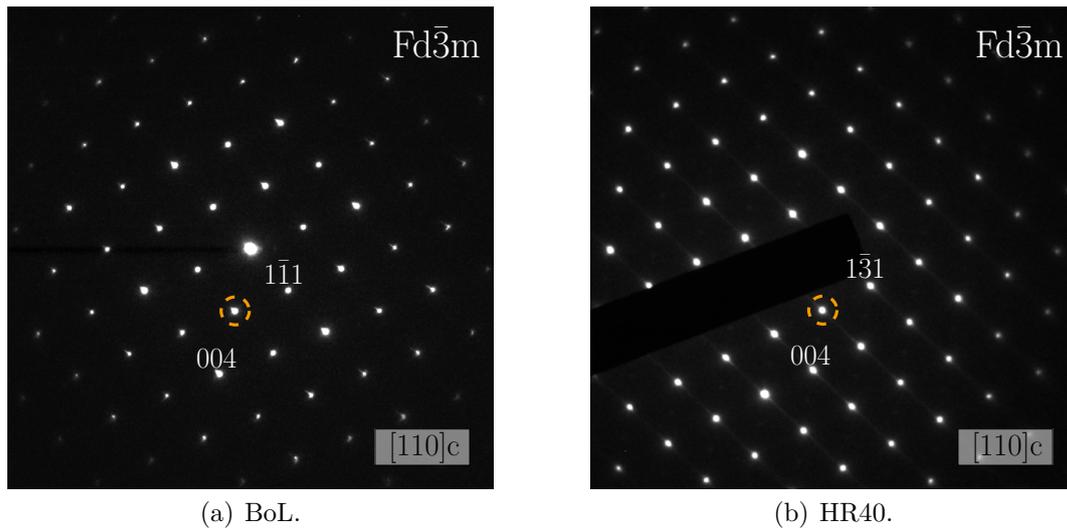


Abbildung 4.56.: Elektronenbeugungsmuster eines LMO-Partikels einer BoL- sowie einer HR40-Kathode [19].

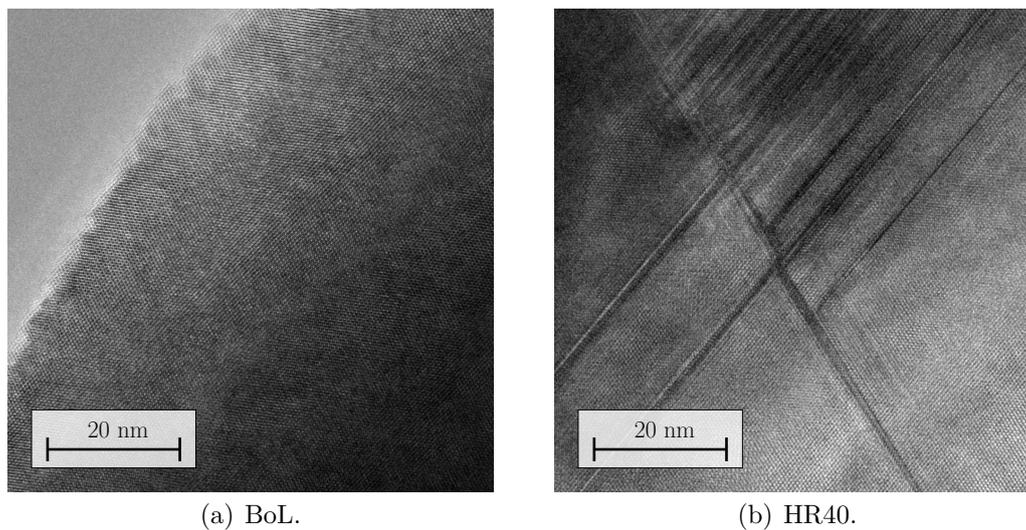


Abbildung 4.57.: HRTEM-Aufnahme eines LMO-Partikels einer BoL- sowie einer HR40-Kathode [19].

zyklierten Proben einen Kapazitätsverlust zeigen. Dieser ist wahrscheinlich nicht mit den Stapelfehlern korreliert, da diese lediglich als Barriere für die Lithiumdiffusion wirken können. Der leichte Anstieg der Überpotentiale (vgl. Abb. 4.26(b)) ist deshalb möglicherweise auf die Ausbildung der Stapelfehler zurückzuführen, jedoch berichteten Kim et al., dass eine hohe Anzahl an Stapelfehlern die Ratenbeständigkeit eines Kathodenblends erhöhen können [104]. Dies widerspricht der Annahme, dass die Stapelfehler zu erhöhten Überpotentialen führen. Letztendlich ist es möglich, dass die Stapelfehler auf den in Abschnitt 4.3.2.6 beschriebenen Ausbau von

Manganspezies aus dem LMO zurückzuführen sind.

4.3.2.6. Manganverlust

Mittels XPS und gleichzeitigem Argonsputtern konnte das Konzentrationsprofil von Mangan in der Oberfläche der Anode bestimmt werden. Die Sputterzeit ließ sich aufgrund der Unebenheit und Porosität der Proben nicht mit einer Sputtertiefe korrelieren. Die Ergebnisse für die LR25- und die LR40-Probe sind in Abbildung 4.58 dargestellt.

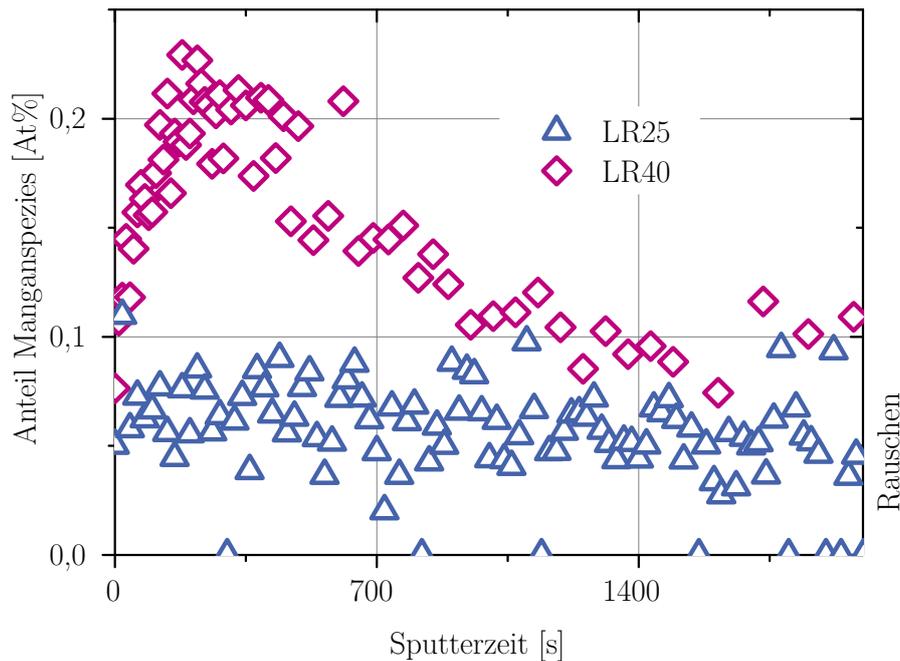
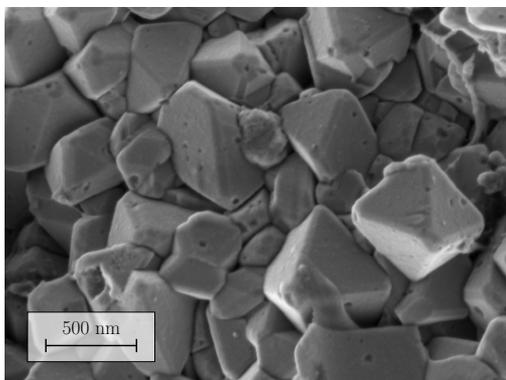


Abbildung 4.58.: Mittels Argonsputter-Tiefenprofil im XPS gemessener Anteil der Manganspezies in der stromableiternahen LR25- sowie LR40-Anodenoberfläche als Funktion der Sputterzeit [19].

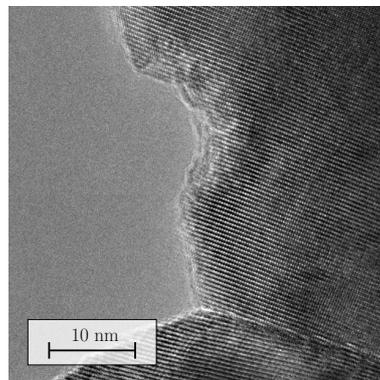
Dabei ist zu erkennen, dass im Fall der LR25-Probe keine Anwesenheit von Manganspezies in der Anodenoberfläche detektiert werden kann, während die Anode der Probe LR40 nahe der Oberfläche eine bestimmte Konzentration von Mangan aufweist, deren Maximum bei ca. 80s Sputterzeit liegt. Da die Anode initial kein Mangan enthält, folgt daraus, dass das Mangan aus der Kathode herausgelöst und zur Anode migriert sein musste. Der Effekt der Manganauflösung im Fall von LMO ist in der Literatur bereits häufig berichtet worden [105–107]. Nichtsdestotrotz ist auch die Auflösung von Nickel, Cobalt und Mangan aus einer NCM-Spezies beschrieben [108]. Da weder Nickel noch Cobalt in den Anodenoberflächen gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das detektierte Mangan aus dem LMO herausgelöst wurde. Mittels ICP-OES konnte im Rahmen der Messungenauigkeit keine Veränderung der Mangankonzentration der ermüdeten Kathoden festgestellt werden.

4. Experimentelle Ergebnisse

Ein weiteres Indiz für den Ausbau von Mangan aus dem LMO der bei 40 °C zyklerten Proben könnten die in Abbildung 4.59 gezeigten Elektronenmikroskopiebilder liefern. Dabei sind im SEM vereinzelte schwarze Punkte zu erkennen, die auf der BoL- sowie den bei 25 °C zyklerten Proben nicht zu erkennen sind (vgl. Abb. A.3). Da mittels des BSE-Detektors kein Kontrast zwischen diesen Punkten und dem Rest der Partikel festgestellt werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass es sich um eine topographische Veränderung handelt. Die Punkte weisen einen Durchmesser von 10 bis 40 nm auf. In der TEM-Aufnahme ist zudem eine Stelle eines LMO-Partikels gezeigt, an der die Oberfläche nicht nur eine Aufrauung zeigt, sondern eine Art Auswaschung des Materials. Diese Auswaschung hat einen Durchmesser von ca. 15 nm. Es könnte sich somit um eine der im SEM festgestellten Anomalien handeln. Möglicherweise führt der Ausbau von Mangan aus dem LMO somit zu Auswaschungen aus der Oberfläche des Materials. Ein ähnliches Verhalten ist in der Literatur nicht beschrieben.



(a) SEM-Bild.



(b) HRTEM-Bild.

Abbildung 4.59.: Elektronenmikroskopiebilder möglicher Auswaschungen aus LMO-Partikeln der HR40-Kathode.

Die Auslösung von Manganspezies aus dem LMO bei erhöhten Temperaturen passt mit den festgestellten weiteren Ermüdungsmechanismen zusammen. Das LMO zeigt im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben in der Elektrochemie und insbesondere im Fall der PITT-Messungen nur einen sehr geringen Kapazitätsverlust. Die XRD-Messungen dieser Proben zeigen ebenfalls das gleiche Verhalten wie die BoL-Zelle. Im Gegensatz dazu zeigt das LMO der bei 40 °C zyklerten Proben einen deutlichen Kapazitätsverlust (vgl. Tab. 4.8) in der PITT-Messung. In den XRD-Messungen weist das LMO ebenfalls eine geringere Aktivität auf. Es ist somit anzunehmen, dass die Stärke des Manganverlusts ein Indikator für den Ermüdungsgrad des LMO ist, welcher bei den Zellen, die bei erhöhter Temperatur zyklert wurden, am größten ist.

4.4. Verlust aktiven Lithiums

Die Anoden wurden analog zu den Kathoden elektrochemisch untersucht, sodass zunächst die Kapazitätsverluste der Anode präsentiert werden. Daraufhin werden die Untersuchungen an der SEI mittels XPS vorgestellt.

4.4.1. Kapazitätsverlust der Anode

Die Anoden aller Zellen wurden in Halbzellen mit Lithiummetall als Gegenelektrode verbaut und mittels GCPL untersucht. Die Entladekennlinien einer C/3-Messung sind dabei in Abbildung 4.60 dargestellt. Der Fall des Lithiumausbaus findet in der Vollzellreaktion während des Entladens der Zelle statt und geht mit dem Lithiumeinbau in die Kathode einher. Im Folgenden wird deshalb der Lithiumausbau als Entladeschritt bezeichnet.

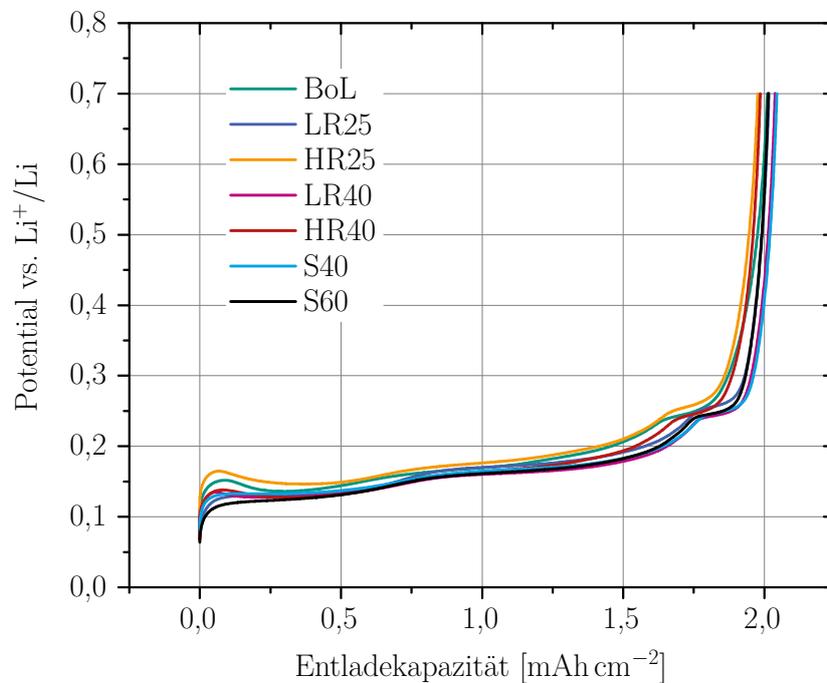


Abbildung 4.60.: Entladekennlinien der Anoden aller Zellen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Kurvenverläufe aller Zellen qualitativ gleichen. Es gibt jedoch geringe Unterschiede in der Entladekapazität und auch in den Potentialen der einzelnen Plateaus. Dazu ist jedoch zu erwähnen, dass alle Anoden in einem bestimmten Ungenauigkeitsfenster liegen, was auch Tabelle 4.11 zu entnehmen ist. Dies ist auf die Präparationsmethode zurückzuführen. Nicht alle Anoden, die auf die exakt gleiche Weise präpariert wurden, zeigten überhaupt elektrochemische Aktivität, was auf einen Kontaktverlust zwischen der Graphitschicht und dem Kupferableiter zurückzuführen sein könnte. Ebenso gab es entsprechende Abweichungen bei

4. Experimentelle Ergebnisse

gleicher Präparation bereits bei der BoL-Zelle. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass zwar kleine Änderungen der durchschnittlichen Entladekapazität auf die Degradationsexperimente, die Ungenauigkeit der Werte jedoch auf die Präparationsmethode zurückzuführen sind. Die aus jeweils mindestens 9 Zellen bestimmten Entladekapazitäten im Potentialfenster von 0,01 V bis 2,00 V vs. Li⁺/Li und die sich daraus ergebenden Kapazitätsverluste sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Zelle	Entladekapazität [mAh cm ⁻²]	Kapazitätsverlust [%]
BoL	(2,04 ± 0,07)	–
LR25	(1,99 ± 0,05)	(1,4 ± 2,7)
HR25	(1,96 ± 0,06)	(1,9 ± 2,1)
LR40	(2,00 ± 0,04)	(1,1 ± 2,1)
HR40	(1,97 ± 0,05)	(1,5 ± 2,0)
S40	(2,05 ± 0,04)	(–0,1 ± 0,7)
S60	(1,99 ± 0,04)	(0,7 ± 1,1)

Tabelle 4.11.: Entladekapazitäten (Lithiumausbau) der Anoden und daraus resultierender Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen bzw. pro 100 Tagen.

Da die Ungenauigkeit der Entladekapazität der BoL-Probe bereits recht hoch ist, resultiert für die degradierten Anoden eine viel höhere Ungenauigkeit der Kapazitätsverluste, die die entsprechenden Werte überschreiten. Dies bestätigt, dass die Ermüdung bzw. Alterung der Anoden kaum zu quantifizieren ist, da alle Messwerte im Rahmen ihrer Ungenauigkeitsfenster überlappen. Der Kapazitätsverlust fällt mit Werten unterhalb von 1,9% für alle Zellen sehr gering aus. Mit Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C steigt der Kapazitätsverlust um das 0,31-Fache im Fall der bei 25 °C zyklerten Zellen und um das 0,37-Fache im Fall der bei 40 °C zyklerten Proben. Die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C führt zu einer Erniedrigung des Kapazitätsverlusts um das 0,25-Fache im Fall der LR-Zellen bzw. um das 0,22-Fache im Fall der HR-Zellen. Die Lagerung der Zellen bei 40 °C führt zu einem Kapazitätsgewinn von 0,1%, sodass aufgrund der Präparationsmethode und möglicher Inhomogenitäten innerhalb der Probe (vgl. Abs. 4.3.1.5) davon ausgegangen werden kann, dass die Anode der S40-Zelle keine Alterung erfahren hat. Die Zelle S60 hat 0,7% an Kapazität verloren und somit weniger als alle zyklerten Zellen.

Nichtsdestotrotz stellt sich aufgrund der hohen Ungenauigkeiten die Frage, inwiefern ein Vergleich der Degradation zwischen den einzelnen Zellen einen Sinn ergibt und ob nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle Anoden unabhängig vom Zyklertprotokoll der Zellen annähernd keine Degradation erfahren haben. Diese Vermutung unterstützen zudem die PITT-Messungen der Anoden. Die daraus ermittelten inkrementellen Kapazitäten sind in Abbildung 4.61 dargestellt.

Dabei ist zu erkennen, dass alle Zellen die gleichen elektrochemischen Aktivitäten zeigen, da alle Peaks bei den gleichen Potentialen liegen und auch die Intensitäten

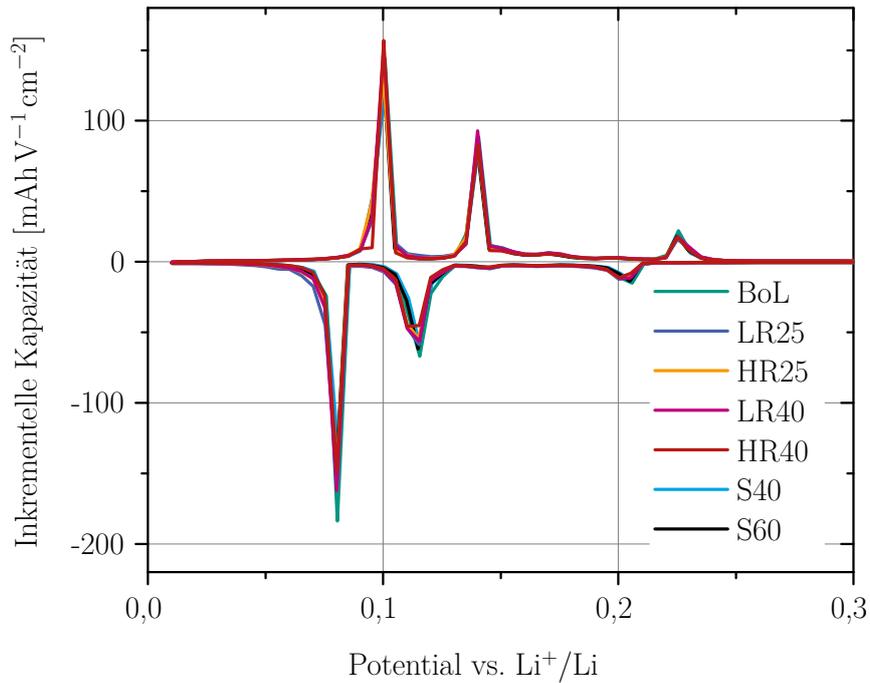


Abbildung 4.61.: Inkrementelle Kapazität der Anoden aller Zellen.

der Peaks sehr dicht beieinander liegen, sodass auch anhand der inkrementellen Kapazitäten keine signifikante Degradation der Anoden zu erkennen ist. Zheng et al. berichteten im Fall von LFP/Graphit-Zellen (vgl. Abs. 4.3.1.2) einen Kapazitätsverlust des Graphits von ca. 10% innerhalb von 200 Zyklen bei 1C und 25 °C [71]. Bei 10C und gleicher Temperatur lag der Kapazitätsverlust geringfügig höher und bei 10C und 55 °C abermals ein wenig darüber. Insgesamt lagen die drei ermüdeten Anodenkapazitäten jedoch dicht beieinander. Im Unterschied dazu berichteten Stiaszny et al. im Fall der NCM-LMO/Graphit-Zellen (vgl. Abs. 4.1.1.1) sowohl im Rahmen von Zyklierexperimenten [60], als auch im Rahmen von Lagerungsexperimenten [74], dass die Anode lediglich einen sehr geringen Kapazitätsverlust ($\leq 3\%$) erfahren hat, wie es im Fall der 60 Ah-Zellen festzustellen ist.

4.4.2. Veränderung und Wachstum der Grenzschichten zwischen Elektrolyt und Elektroden

Den Hauptbeitrag zum Verlust aktiven Lithiums stellen die Veränderung und das Wachstum der Grenzschichten zwischen Elektrolyt und Elektroden während des Zyklierens bzw. während der Lagerung dar [109]. Dies gilt insbesondere für die Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt (SEI) und nur bedingt für die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt (SPE). Die SEI kann bei erhöhten Temperaturen oder während des Zyklierens aufbrechen und muss daher ständig nachgebildet werden, wohingegen die SPE auch bei erhöhten Temperaturen nicht aufbricht, aber ein stetiges Wachstum zeigt [79].

Es kommt daher einerseits durch die Ausbildung der Mikrorisse (vgl. Abs. 4.3.2.1)

4. Experimentelle Ergebnisse

zu immer neuen Kontaktflächen zwischen Kathode und Elektrolyt und andererseits setzt auch an diesen Stellen ein kontinuierliches Wachstum der SPI ein. Es wird somit durch die Mikrorisse aktives Lithium konsumiert. Die damit einhergehende Verschiebung der Kennlinien (vgl. Abb. 4.10(a)) führt zu einem sich selbst verstärkenden Effekt, der den Verlust aktiven Lithiums und somit den Kapazitätsverlust der Vollzelle vorantreibt (vgl. Abs. 4.3.2.2.2).

4.4.2.1. Veränderungen der SEI-Oberfläche

Zur Untersuchung der Veränderungen der Grenzschicht zwischen Anode und Elektrolyt wurden XPS-Oberflächen- sowie -sputterexperimente durchgeführt. Dabei wurden die O 1s-, P 2p-, Li 1s-, C 1s- und F 1s-Oberflächenspektren sowie die C 1s-Spektren nach verschiedenen Sputterzeiten aufgenommen. Mit Ausnahme der F 1s-Spektren sind alle Oberflächenspektren für die BoL- und die am stärksten ermüdete Probe HR40 im Anhang in den Abbildungen A.4 bis A.7 dargestellt. Die F 1s-Spektren aller Proben sind in Abbildung 4.62 zu finden. Die Bindungsenergien (BE) aller Spektren wurden auf den C 1s-Peak, der der C–H-Bindung und somit dem Kontaminationskohlenstoff zuzuweisen ist und bei 285,0 eV liegt [110], normiert. Die Intensität der Spektren wurde zudem nach Subtraktion des Hintergrunds normiert.

Die Zuordnungen der verschiedenen Peaks der BoL-Spektren sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Da die Proben vor der Messung nicht gewaschen wurden, um die Oberfläche vor der Messung nicht zu verändern, wurden vor allem Reste des Leitsalzes nicht von den Proben entfernt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass alle Peaks, die mit Komponenten des Leitsalzes und des Binders zusammenhängen, zufällig über die Probenoberflächen verteilt sind. Insbesondere die Veränderungen des P 2p-Spektrums (vgl. Abb. A.7) sowie die Intensitätsverhältnisänderungen der beiden F 1s-Peaks höherer Bindungsenergien (vgl. Abb. 4.62) sind somit nicht notwendigerweise auf Ermüdung zurückzuführen.

	BE [eV]	Komponente		BE [eV]	Komponente
Li 1s	55,1	Li ₂ CO ₃ , LiF [111]	O 1s	530,2	C–O–Li, C=O [21]
	57,5	LiPF ₆ [111]		532,6	C–O–C, C–O–H [21]
P 2p	134,8	Li _x PF _y O _z [112]		533,6	RO–CO ₂ Li [21]
	138,8	Li _x PF _y [112]		535,5	Li _x PF _y O _z [110]
C 1s	284,1	Graphit [110]		F 1s	684,8
	285,0	C–H [110]	686,8		Li _x PF _y O _z , LiPF ₆ [112]
	286,6	C–O [110]	689,1		PVdF [113]
	288,7	O–C=O [110]			
	290,8	CF ₂ [110]			
	292,8	CF ₃ [110]			

Tabelle 4.12.: Zuordnung der Peaks der XPS-Messungen der stromableiternahen BoL-Anodenoberflächen.

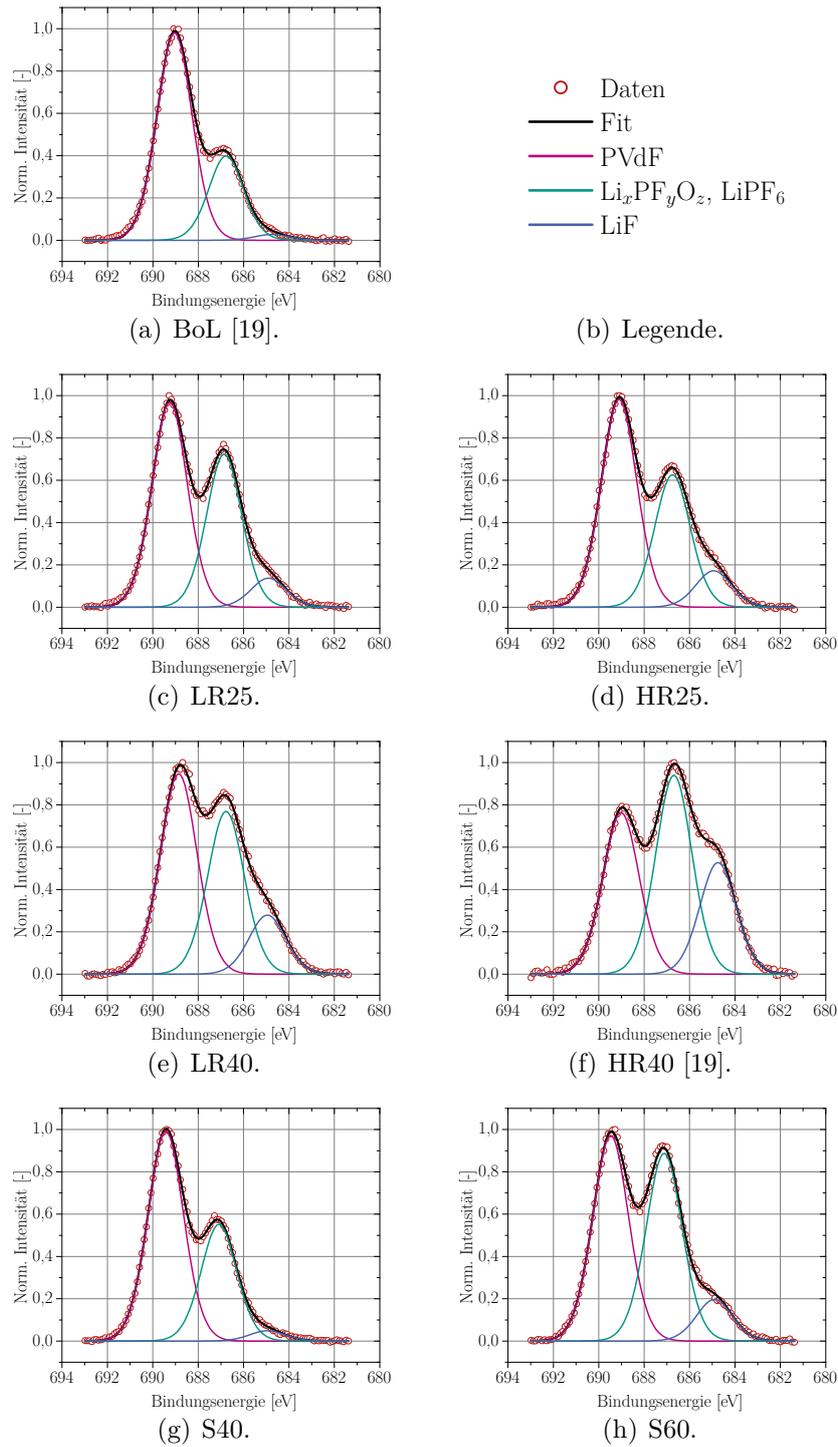


Abbildung 4.62.: XPS-F 1s-Peaks der Anodenoberflächen aller Proben.

Die Anteile der verschiedenen Komponenten der Anodenoberfläche, welche als nicht zufällig verteilt angenommen werden, sind in den Tabellen 4.13 und A.1 gezeigt. Dabei ist innerhalb der O 1s-Peaks kein klarer Trend zwischen den verschiedenen

4. Experimentelle Ergebnisse

Degradationszuständen zu erkennen. Im Fall der C 1s-Peaks fällt vor allem auf, dass die Graphitkomponente mit zunehmender Ermüdung geringer wird, was im Fall der gelagerten Zellen noch verstärkt wird. Dies weist auf eine größere Deckschicht auf den Graphitpartikeln und somit auf eine Verdickung der SEI hin, wird jedoch im Fall der zyklerten Zellen im Rahmen der Argonsputter-Experimente detaillierter geklärt. Besonderheiten bei der Form des Graphit-Peaks werden ebenfalls in Abschnitt 4.4.2.2 erläutert.

Orbital	Li 1s	F 1s
Komponente	Li₂CO₃, LiF	LiF
BoL-BE [eV]	55,1	684,8
	[At%]	[At%]
BoL	(1,1 ± 1,2)	(0,5 ± 0,1)
LR25	(6,0 ± 3,1)	(1,4 ± 0,3)
HR25	(6,9 ± 2,0)	(1,8 ± 0,6)
LR40	(7,4 ± 1,9)	(3,1 ± 0,4)
HR40	(11,3 ± 1,9)	(4,1 ± 1,1)
S40	(3,1 ± 0,5)	(0,9 ± 0,1)
S60	(6,2 ± 1,0)	(2,8 ± 0,2)

Tabelle 4.13.: Phasenanteile der nicht zufällig verteilten Li 1s- und F 1s-Peaks.

Im Fall des Li 1s-Peaks, der den Komponenten Li₂CO₃ sowie LiF zugeordnet werden kann, führt die Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C bei den bei 25 °C zyklerten Proben zu einer Verringerung des Anteils dieser Komponente pro 1000 Zyklen um das 0,09-Fache. Im Fall der bei 40 °C zyklerten Proben führt die Ratenerhöhung zu einem Anstieg des Anteils dieser Komponente pro 1000 Zyklen um das 0,42-Fache. Die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C führt daher zu einer Erhöhung des Anteils dieser Li 1s-Komponente um das 0,10-Fache im Fall der LR-Proben und um das 0,70-Fache im Fall der HR-Proben. Es liegt somit kein eindeutiger Trend vor, letztendlich liegen die Werte der bei 40 °C zyklerten Proben jedoch oberhalb der Werte der bei 25 °C zyklerten Proben, während die Erhöhung der Rate je nach Temperatur zu verschiedenen Ergebnissen führt.

Die Lagerung der Zellen bei 60 °C führt zu einem Anstieg des Anteils der Li₂CO₃/LiF-Komponente gegenüber der Lagerung bei 40 °C pro 100 Tagen Lagerung um das 3,28-Fache.

Die LiF-Komponente des F 1s-Peaks zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Erhöhung der Lade-/Entladerate von 1C/2C auf 2C/3C führt zu einem Anstieg des Anteils der LiF (F 1s)-Komponente pro 1000 Zyklen um das 0,03-Fache. Die Erhöhung der Raten führt bei den bei 40 °C zyklerten Proben zu einem Anstieg des Anteils dieser Komponente pro 1000 Zyklen um das 0,26-Fache, während die Erhöhung der Betriebstemperaturen von 25 °C auf 40 °C zu einer Erhöhung des Anteils der Komponente pro 1000 Zyklen um das 1,30-Fache im Fall der LR-Proben bzw. um das 1,79-Fache im Fall der HR-Proben führt. Die Erhöhung der Temperatur führt somit zu einer

deutlich stärkeren Ausbildung von LiF als die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C.

Der Anteil der LiF (F 1s)-Komponente ist bei der bei 60 °C gelagerten Zelle gegenüber der bei 40 °C gelagerten Zelle pro 100 Tagen Lagerung um das 9,35-Fache größer.

Sowohl Li_2CO_3 als auch LiF sind Zersetzungsprodukte des Elektrolyten und dessen Leitsalzes [114]. Während Li_2CO_3 bereits während der Formierung der Zelle als Komponente der SEI gebildet wird, ist LiF vor allem ein Produkt, das aus der Zersetzung des Leitsalzes während des Zyklierens bzw. des Lagerns der Zelle resultiert [17]. Zudem ist bekannt, dass sich bei erhöhten Temperaturen metastabile Komponenten, wie z. B. $\text{RO}-\text{CO}_2\text{Li}$, in stabilere Komponenten, wie z. B. Li_2CO_3 , zersetzen [115]. Die Ergebnisse der 60 Ah-Zellen zeigen somit, dass LiF als Zersetzungsprodukt während des Zyklierens, aber auch während der Lagerung gebildet wird. Die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C führt zu einer stärkeren Ausbildung des LiF als die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C. Die Lagerung der Zelle bei 40 °C führt lediglich zu moderaten Anstiegen der Komponenten, wohingegen die Veränderung der Lagertemperatur zu 60 °C einen starken Anstieg des Anteils der Komponente gegenüber der bei 40 °C gelagerten Zelle aufweist.

Zheng et al. zyklierten LFP/Graphit-Zellen bei 10C und zeigten, dass der Anteil an LiF in der SEI-Oberfläche durch Zyklieren zunahm, berichteten jedoch, dass die Zunahme bei Zyklieren bei 55 °C geringer ausfiel als bei Zyklieren bei 25 °C [71]. Die Ergebnisse der NCM-NCA-LMO/Graphit-Zellen zeigen dahingehend ein genteiliges Verhalten, was jedoch auf die Unterschiede in den Entladeraten von 10C im Fall der LFP-Zellen und 2C bzw. 3C im Fall der Blend-Zellen zurückzuführen sein könnte. Nichtsdestotrotz ist der Gesamtanteil an LiF in der SEI relativ klein, weshalb nur ein geringer Anteil aktiven Lithiums durch die Bildung von LiF während des Zyklierens bzw. während des Lagerns verloren gegangen ist. Dieser führt jedoch ebenfalls zu der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Verschiebung der Anoden- und Kathodenkennlinien gegeneinander und somit auch zu einer geringen Erhöhung der Ladeschlusspotentiale (vgl. Abs. 4.2.2.2), was wiederum die Bildung von Mikrorissen (vgl. Abs. 4.3.2.1) begünstigt.

4.4.2.2. Wachstum der SEI

Um die Dicke der SEI relativ zur BoL-Probe zu bestimmen, wurden Argonsputter-tiefenprofile in Verbindung mit XPS-Messungen erstellt. Die Ergebnisse des C 1s-Spektrums sind für vier ausgewählte Sputterzeiten für die Proben BoL und HR40 in Abbildung 4.63 dargestellt. Letztere zeigte unter den ermüdeten Proben die größten Veränderungen. Es wurden jeweils zwei Peaks an die Spektren angefitet. Einerseits wurde der Graphitpeak, welcher mithilfe eines Templates gefittet wurde, das an einem Referenzmaterial gemessen wurde [116], aufgenommen. Andererseits wurden alle höheren Oxidationszustände des Kohlenstoffs, welche die Hauptkomponenten der SEI darstellen (vgl. Tab. 4.12), zu einem Peak zusammengefasst. Nobuta et al. berichteten, dass die chemische Zusammensetzung von Polymeren durch die Verwendung

4. Experimentelle Ergebnisse

von Argonsputterquellen zerstört wird [117], sodass ein Zusammenfassen der Peaks sinnvoll erscheint.

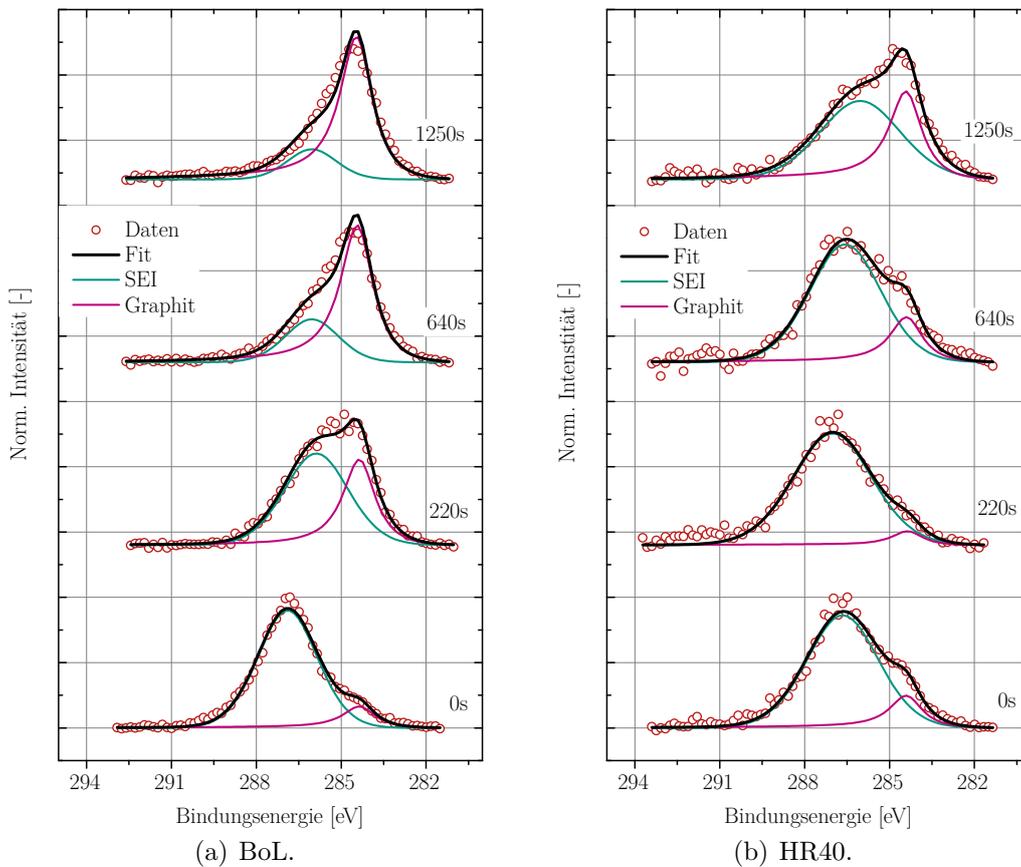


Abbildung 4.63.: Tiefenprofile der C 1s-XPS-Spektren der BoL- sowie der HR40-Probe der stromableiternahen Anodenoberflächen bei vier ausgewählten Sputterzeiten [19].

Der Graphit-Peak wurde dabei als „Substrat“-Peak angenommen, da die SEI als dünne Schicht auf dem Graphit liegt. Durch das Sputtern wird folglich die SEI abgetragen und der Substrat-Peak wird zunehmend stärker. Die Fläche A_{SEI} des Peaks der höher oxidierten Kohlenstoffspezies, in der Abbildung mit „SEI“ gekennzeichnet, bezogen auf die Gesamtfläche A_{C1s} ist somit ein Indiz für die Dicke der noch vorhandenen SEI in Bezug auf das Substrat. Der Verlauf dieses Flächenverhältnisses ist in Abbildung 4.64 für alle zyklisierten Proben gezeigt.

Dabei fällt auf, dass in allen Fällen bereits vor dem Sputtern ein Teil des Substrat-Peaks zu erkennen ist und dass die Steigungen aller Kurven für hohe Sputterzeiten gegen Null streben. Dies liegt daran, dass die Proben nicht gleichmäßig eben und zudem porös sind. Es werden also jederzeit auch Bereiche untersucht, die von den Sputterionen unberührt blieben. Aus diesem Grund wird der Wert des Flächenverhältnisses $A_{SEI}/A_{C1s} = 0,5$ gewählt, um die Dicke der SEI zu bestimmen.

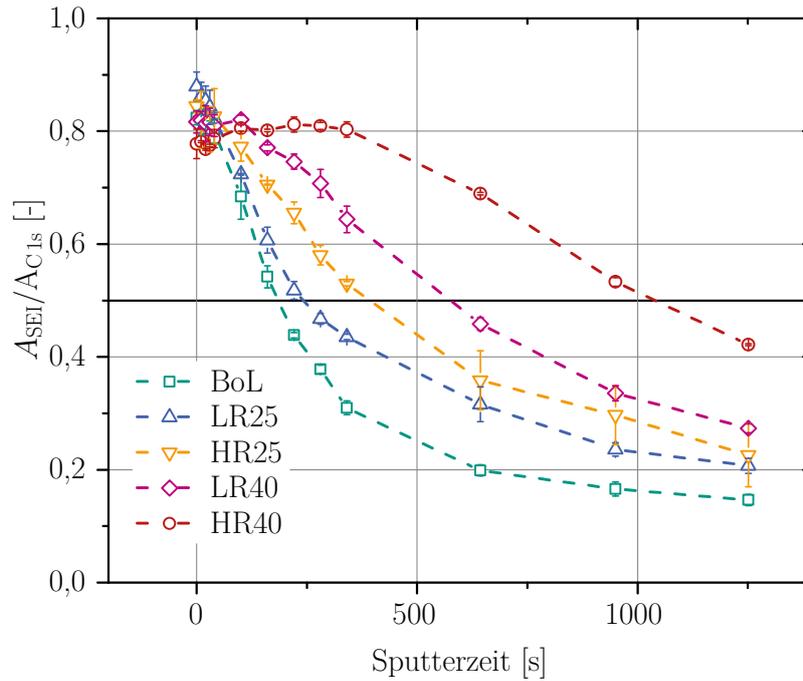


Abbildung 4.64.: Anteil der höheroxidierten Sauerstoffspezies an der C1s-Gesamtfläche als Funktion der Sputterzeit [19].

Aufgrund der beschriebenen Beschaffenheit der Probe lässt sich zudem keine absolute Dicke der SEI bestimmen, lediglich eine Bestimmung der Veränderung relativ zur BoL-Probe ist möglich. Daher scheint es legitim, den gewählten Wert zur relativen SEI-Dickenbestimmung festzulegen. Die Sputterzeiten $t_{0,5}$ der Schnittpunkte der Graphen der jeweiligen Proben mit der Geraden bei $A_{\text{SEI}}/A_{\text{C1s}} = 0,5$ sind in Tabelle 4.14 gezeigt.

	BoL	LR25	HR25	LR40	HR40
$t_{0,5}$ [s]	(185 ± 9)	(242 ± 18)	(372 ± 16)	(575 ± 22)	(1038 ± 17)
SEI-Wachstum [%]	–	(19 ± 7)	(48 ± 6)	(111 ± 10)	(214 ± 13)

Tabelle 4.14.: Sputterzeiten, nach denen $A_{\text{SEI}}/A_{\text{C1s}} = 0,5$ erreicht wurde sowie das Wachstum der SEI pro 1000 Zyklen gegenüber der BoL-Probe.

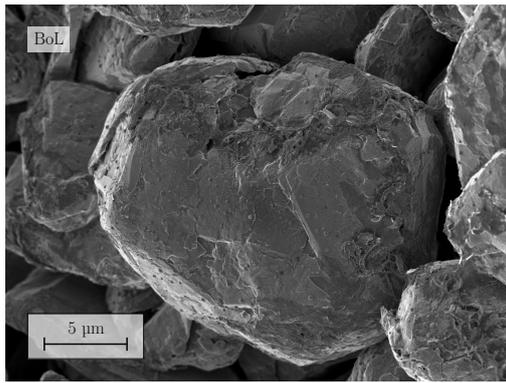
Es fällt auf, dass durch die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C die SEI-Dicke um das 1,50-Fache im Fall der bei 25 °C zyklisierten Zellen bzw. um das 0,92-Fache im Fall der bei 40 °C zyklisierten Proben zunimmt. Die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C führt zu einer Zunahme der SEI-Dicke um das 4,76-Fache im Fall der LR-Proben bzw. um das 3,42-Fache im Fall der HR-Proben. Die Erhöhung der Temperatur hat somit einen stärkeren Effekt auf das SEI-Wachstum als die Erhöhung der Raten, jedoch zeigt auch die Erhöhung der Raten einen bedeutsamen Einfluss auf das Wachstum der SEI. Dies korreliert mit den in Abschnitt 4.2.2.1 festgestellten Verschiebungen der Anodenkurven gegenüber den

4. Experimentelle Ergebnisse

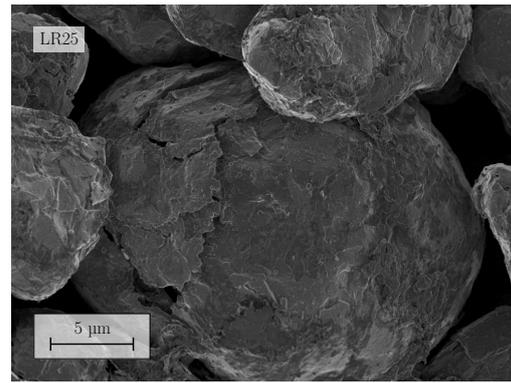
Kathodenkurven und den daraus resultierenden Kapazitätsverlusten der Vollzellen, bei denen ebenfalls die Erhöhung der Raten zu einem größeren Kapazitätsverlust führte, während die Erhöhung der Temperatur einen noch größeren Effekt zeigte.

Wang et al. haben kommerzielle 26650-2,2 Ah-Zellen mit LFP und Graphit als Elektrodenmaterialien untersucht und kamen zu den gleichen Ergebnissen, dass sowohl eine Erhöhung der Rate als auch eine Erhöhung der Temperatur zu einem verstärkten Wachstum der SEI führten [118]. Den gleichen Trend zeigten kommerzielle 18650-1,5 Ah-Zellen mit LMO und NCM als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial, die ebenfalls von Wang et al. untersucht wurden [61]. Der Trend wurde zudem durch theoretische Untersuchungen bestätigt [119]. Darüber hinaus ist bekannt, dass aufgrund des Einbaus von Manganspezies in die SEI, wie er für die bei 40 °C zyklerten Zellen in Abschnitt 4.3.2.6 beschrieben wurde, eine zusätzliche Zersetzung des Elektrolyten katalysiert werden kann [112], was das Wachstum der SEI bei erhöhten Temperaturen begünstigt.

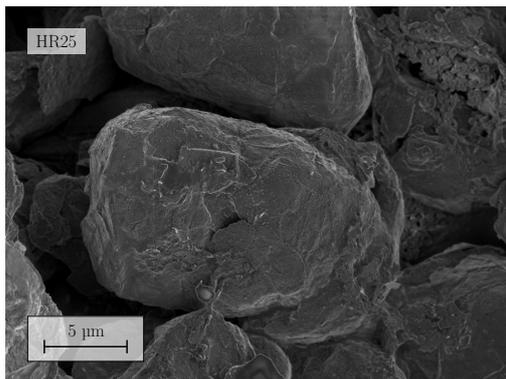
In Abbildung 4.65 sind die SEM-Aufnahmen der ungewaschenen stromableiternahen Anodenoberflächen dargestellt. Während im BoL-Fall große Bereiche des Partikels glatte Oberflächen aufweisen, sind diese im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben bereits etwas aufgeraut, während im Fall der bei 40 °C zyklerten Proben eine sehr raue Oberfläche zu sehen ist, auf der die ursprünglich glatten Bereiche nicht wiederzufinden sind. Es ist daher möglich, dass diese Oberflächenveränderungen die gewachsene SEI repräsentieren. Waldmann et al. zyklerten kommerzielle 18650-1,5 Ah-Zellen mit der Zusammensetzung LMO-NCM/Graphit [58]. Sie stellten ähnliche Veränderungen der Graphitpartikeloberflächen aufgrund der Zyklierung fest und führten diese auf das Wachstum der SEI zurück. Zheng et al. stellten im Fall der LFP/C-Zellen (vgl. Abs. 4.3.1.2) ebenfalls eine Aufrauung der Oberfläche der Graphitpartikel bereits bei Zyklierung mit 1C bei 25 °C fest [71]. Die gefundenen Oberflächenveränderungen der Graphitpartikel der 60 Ah-Zellen unterstützen somit die oben beschriebenen Ergebnisse des Wachstums der SEI, die Stärke der Rauigkeit kann zwar subjektiv beurteilt werden und nimmt mit zunehmender Ermüdungsstärke zu, jedoch kann anhand der SEM-Bilder keine Quantifizierung der SEI-Veränderung vorgenommen werden.



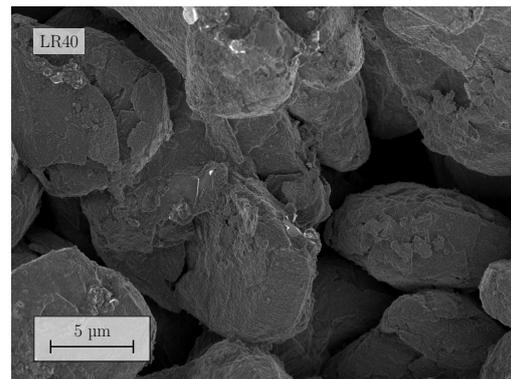
(a) BoL.



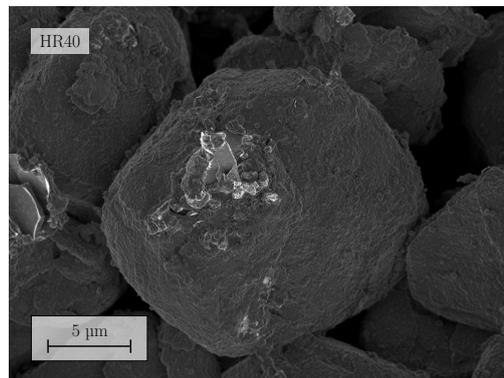
(b) LR25.



(c) HR25.



(d) LR40.



(e) HR40.

Abbildung 4.65.: SEM-Bilder der stromableiternahen Oberfläche der Anoden verschiedener Zellen.

4.5. Diskussion

4.5.1. Verlust aktiven Lithiums

Im Rahmen der 3-Elektrodenmessungen konnten die Hauptdegradationsmechanismen aller Zellen bereits abgeschätzt werden. In allen Fällen führt die Verschiebung der Anodenkurve gegenüber der Kathodenkurve zum Verlust von Entladekapazität, sodass die Anode die limitierende Elektrode darstellt. Die Zelle LR25 stellt eine Ausnahme dar, da zur Ladeschlussspannung der 3-Elektrodenzelle die Ladeschlusspotentiale von Anode und Kathode sehr dicht beieinander liegen und so nicht eindeutig geklärt werden kann, welche Elektrode die limitierende ist. Dieses Verhalten mag jedoch darauf zurückgeführt werden, dass die Messung durchgeführt wurde, bevor die Messmethode vollständig etabliert war. Da der Kapazitätsverlust der 60 Ah-Zelle LR25 größer ist als der in der 3-Elektrodenmessung festgestellte Kapazitätsverlust, kann demnach auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass die Anode aufgrund der Verschiebung ihrer Halbzellkurve die limitierende Elektrode darstellt. Hauptverantwortlich für den Kapazitätsverlust der 60 Ah-Zellen bei Zyklisierung bei C/3 ist daher die Verschiebung der Potentialkurven und somit der Verlust aktiven Lithiums.

Die Erhöhung der Betriebstemperatur der Zellen von 25 °C auf 40 °C führte zu einer stärkeren Verschiebung der Halbzellkurven gegeneinander als die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C, wodurch das gleiche Verhalten für den Vollzellkapazitätsverlust festgestellt werden kann. Im Rahmen der gewählten Parameter ist somit die Erhöhung der Temperatur kritischer für den Kapazitätsverlust als die Erhöhung der Rate. Die Lagerung bei 40 °C führte ebenso zu einer Verschiebung der Kurven und einem Kapazitätsverlust. Die Erhöhung der Lagertemperatur auf 60 °C verstärkte diesen Effekt. Die Erhöhung der Lagertemperatur spielt somit ebenfalls eine kritische Rolle im Bezug auf den Kapazitätsverlust der 60 Ah-Zellen.

4.5.1.1. Anstieg des LiF in der Anodenoberfläche

Es konnten mehrere zugrundeliegende Degradationsmechanismen identifiziert werden. Alle Prozesse, bei denen Lithium während des Zyklierens oder während der Lagerung außerhalb der Elektroden reagiert und danach nicht mehr für die Ein- und Auslagerungsreaktionen in den Elektroden zur Verfügung steht, tragen zu der oben genannten Verschiebung der Potentialkurven gegeneinander bei. Dabei konnte festgestellt werden, dass während des Zyklierens, aber auch während der Lagerung LiF auf der Oberfläche der Anode gebildet wurde, was als Zersetzungsprodukt des Leitsalzes auftreten kann. Das dafür konsumierte Lithium kann nicht mehr an der Zellreaktion teilnehmen, da LiF innerhalb der Potentialgrenzen der Anode nicht aufgelöst werden kann [120]. Das Verhalten der Zunahme des LiF auf der Anodenoberfläche ist ähnlich dem der Kennlinienverschiebung. Die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C zeigt jedoch in diesem Fall den deutlich dominanteren Einfluss gegenüber der Ratenerhöhung. Auch im Fall der gelagerten Zellen entspricht das

Verhalten dem der Kennlinienverschiebungen. Im Fall der bei 60 °C gelagerten Probe ist der LiF-Anteil deutlich größer als im Fall der bei 40 °C gelagerten Probe. Wird die BoL-Zelle als „S25“-Zelle betrachtet, so steigt der Anteil der LiF-Komponente durch Lagerung bei 40 °C gegenüber der Lagerung bei 25 °C nur gering an, während die Erhöhung auf 60 °C einen deutlich stärkeren Effekt zeigt.

4.5.1.2. Vergrößerung der aktiven Kathodenoberfläche

Als zweiter Mechanismus des Verlusts aktiven Lithiums wurde die Neuausbildung von Kathoden-Elektrolyt-Grenzschichten (SEI) während des Zyklierens identifiziert. Während des Zyklierens zeigten die Schichtoxide Mikrorisse zwischen den einzelnen Primärpartikeln, welche die Sekundärpartikelstruktur porös werden ließen. Durch den daraufhin in diese Poren eindringenden Elektrolyten entstanden neue Flächen, an denen Kathodenpartikel mit Elektrolyt in Berührung kamen. Da die Kathodenpartikel elektrochemisch aktiv blieben, bildete sich neue SEI an dieser Stelle aus. Durch diese Ausbildung wurde erneut Lithium irreversibel konsumiert, was erneut zu einer Verschiebung der Potentialkurven führte. Die Menge an verlorenem Lithium kann jedoch aufgrund vieler unbestimmter Parameter nicht quantifiziert werden. Nichtsdestotrotz stellt dieser Effekt einen sich selbst verstärkenden Degradationsmechanismus dar, was in Abschnitt 4.3.2.2.2 beschrieben ist. Da die Menge des verlorenen aktiven Lithiums nicht bestimmt werden konnte, kann an dieser Stelle keine Aussage über den Einfluss von Betriebstemperaturänderungen sowie Ratenänderungen getroffen werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dieser Mechanismus im Fall der Storagezellen nicht auftritt, da diese nicht zyklisiert wurden und somit keine Ausbildung von Mikrorissen in den Schichtoxiden stattgefunden haben sollte.

4.5.1.3. Wachstum der SEI

Den dritten Mechanismus, welcher zugleich den größten Anteil am Verlust aktiven Lithiums ausmacht [121], stellen die Nachbildung und das Wachstum der SEI dar. Die Dicke der SEI konnte relativ zur BoL-Probe für die zyklisierten Proben bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C zu einem bedeutenden Anstieg der SEI-Dicke führte, dass jedoch die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C einen noch größeren Anstieg der SEI-Dicke zur Folge hatte. Diese Ergebnisse stimmen daher sehr gut mit den aus den 3-Elektrodenzellen gewonnenen Ergebnissen überein, da diese die gleichen Abhängigkeiten von den gewählten Betriebsbedingungen zeigen. Dies bestätigt zudem die Annahme, dass der Großteil der durch die Kennlinienverschiebungen verlorengangenen Kapazität auf das Wachstum der SEI zurückzuführen ist. Im Fall der Lagerzellen konnten keine Tiefenprofilmessungen durchgeführt werden. Aufgrund des festgestellten Zusammenhangs zwischen Kapazitätsverlust und Kennlinienverschiebung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die SEI-Dicke in der S40-Zelle ein ähnliches Ausmaß wie die LR25-Zelle angenommen hat, während es zu einer

4. Experimentelle Ergebnisse

deutlichen Vergrößerung der SEI-Dicke in der S60-Zelle gekommen sein wird. Dies korreliert mit den Ergebnissen der LiF-Anteile, sodass auch hier davon ausgegangen werden kann, dass im Vergleich zur BoL-Zelle bzw. der Lagerung bei 25 °C die Lagerung bei 40 °C zu einem geringen SEI-Wachstum führt, während die Lagerung bei 60 °C das SEI-Wachstum deutlich verstärkt.

Das Ergebnis, dass der festgestellte Kapazitätsverlust in Degradationsexperimenten fast ausschließlich auf den Verlust aktiven Lithiums zurückzuführen ist, spiegelt sich auch in der Literatur wider. Stiaszny et al. zeigten im Fall kommerzieller NCM-LMO/Graphit-Zellen (vgl. Abs. 4.1.1.1) sowohl in Zyklierexperimenten [60] als auch in Lagerexperimenten [74], dass die Abnahme der Vollzellkapazitäten hauptsächlich aus der Verschiebung der Kennlinien der Elektroden gegeneinander resultierte. Han et al. untersuchten unter anderem zwei LFP/Graphit-Zellen mit 60 Ah bzw. 11 Ah sowie zwei LMO/Graphit-Zellen mit 35 Ah bzw. 10 Ah [73]. Sie stellten im Falle der beiden LFP/Graphit-Zellen sowie im Fall der 10 Ah-LMO/Graphit-Zelle fest, dass ebenfalls der Verlust aktiven Lithiums den Hauptbeitrag zum Kapazitätsverlust der Zellen ausmachte. Im Fall der 35 Ah-LMO/Graphit-Zelle stellten sie fest, dass sich der Widerstand der Zelle erhöhte und die Aktivität beider Elektroden stark verringerte, woraus sich der Hauptteil des Kapazitätsverlusts ergab. Dieser Fall stellt jedoch eine Ausnahme dar. In den meisten Fällen, in denen Graphit als Anode gewählt wird, ist der Verlust aktiven Lithiums der Hauptgrund für den Vollzellkapazitätsverlust [73].

Die Abhängigkeit des Lithiumverlusts von den Betriebsparametern lässt sich ebenfalls derart in der Literatur wiederfinden. Waldmann et al. untersuchten die Dicke der Anoden kommerzieller Zellen (vgl. Abs. 4.4.2.2) nach Zyklierung bei verschiedenen Temperaturen [58]. Sie stellten fest, dass die Dicke der Anode mit steigender Temperatur zunahm und insbesondere die Anode einer bei 50 °C zyklerten Zelle größer war als die Anode einer bei 25 °C zyklerten Probe. Diesen Anstieg führten sie auf das Wachstum der SEI und damit einhergehend auf den Verlust aktiven Lithiums zurück. Die Erhöhung der Temperatur zeigte somit auch im Fall der 1,5 Ah-Zellen einen Anstieg des Verlusts aktiven Lithiums. Wang et al. zyklerten Zellen (vgl. Abs. 4.1.1.1) bei verschiedenen Raten und Temperaturen [61]. Sie stellten dabei ebenfalls fest, dass eine Erhöhung der Zyklertemperatur von 20 °C auf 46 °C zu einer Erhöhung des Kapazitätsverlusts der Zelle führte. Darüber hinaus stellten sie fest, dass die Erhöhung der Lade-/Entladeraten, insbesondere von 2C/2C auf 2C/3,5C, zu einer Erhöhung des Kapazitätsverlusts führte. Zudem stellten sie fest, dass der Kapazitätsverlust aller Zellen hauptsächlich auf den Verlust aktiven Lithiums zurückgeführt werden konnte. Der Anstieg des Kapazitätsverlusts durch Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 46 °C um das 2,5-Fache lag dabei höher als der Anstieg durch Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 2C/2C auf 2C/3,5C um das 1,40-Fache. Die 1,5 Ah-Zellen zeigten somit ein ähnliches Verhalten wie die hier untersuchten 60 Ah-Zellen. Ecker et al. lagerten 6 Ah-NCM/Graphit-Pouchbag-Zellen bei 50% SoC bei verschiedenen Temperaturen über einen Zeitraum von 60 Wochen und nahmen den Kapazitätsverlust als Funktion der Zeit auf [122]. Sie stellten fest, dass die Lagerung bei 35 °C zu einem Kapazitätsverlust von ca. 7% nach 60 Wochen führte, während die Lagerung bei 50 °C zu einem Kapazitätsverlust von

etwa 10% nach 60 Wochen führte. Dagegen führte die Lagerung bei 65 °C zu einem Kapazitätsverlust von ca. 26% in 60 Wochen. Während die Erhöhung der Lagertemperatur bis 50 °C nur einen geringen Anstieg des Kapazitätsverlusts zur Folge hatte, führte eine Erhöhung der Temperatur auf 65 °C zu einem starken Anstieg des Kapazitätsverlusts. Ecker et al. zeigten ebenfalls, dass der Kapazitätsverlust der Zellen hauptsächlich auf den Verlust aktiven Lithiums zurückzuführen ist. Das Verhalten der 6 Ah-Zellen spiegelt somit das Verhalten der 60 Ah-Zellen wider, bei denen die Lagerung bei 25 °C keinerlei Einfluss auf die Vollzellkapazität zu haben scheint, während eine Lagerung bei 40 °C zu einem moderaten Kapazitätsverlust von etwa 7,4% pro 60 Wochen und eine Lagerung bei 60 °C zu einem starken Kapazitätsverlust von etwa 32,1% pro 60 Wochen führen.

4.5.2. Kathodendegradation

Der Kapazitätsverlust der Kathode führt bei Zyklierung bei C/3 nicht direkt zu einer Abnahme der Entladekapazität der Vollzellen. Eine Ausnahme davon zeigt die Zelle LR25, bei welcher das Ladeschlusspotential der Kathode nahe am Ladeschlusspotential der Vollzelle liegt. Dies konnte jedoch darauf zurückgeführt werden, dass die Messung durchgeführt wurde, bevor die Messmethode vollständig etabliert war. Nichtsdestotrotz sollen an dieser Stelle die Degradationsmechanismen der Kathode diskutiert werden, da auch diese, wie sich zeigen wird, Einfluss auf die Vollzellentladekapazität nehmen können. Zunächst werden jeweils die materiellen Änderungen und anschließend deren Auswirkungen auf die Elektrochemie diskutiert.

4.5.2.1. Ausbildung von Mikrorissen

Im Rahmen der materialchemischen Untersuchungen konnten verschiedene phasenspezifische Degradationsmechanismen festgestellt werden. Die Mechanismen der Schichtoxide waren dabei untereinander sehr ähnlich. Zunächst konnte festgestellt werden, dass sowohl NCM als auch NCA Mikrorisse während des Zyklierens ausbilden und dies auf die anisotrope Volumenänderung der Primärpartikel und deren zufällig verteilter Ausrichtung zurückzuführen ist. Kim et al. berichteten, dass das Zyklieren von NCM und NCA bei Potentialen oberhalb von 4,3 V vs. Li⁺/Li sowie das Zyklieren bei Temperaturen oberhalb von 50 °C zur kontinuierlichen Ausbildung von Mikrorissen in den Sekundärpartikeln führte [63]. Im Fall der Schichtoxide der 60 Ah-Zellen treten diese Mikrorisse jedoch bereits bei geringeren Potentialen und geringeren Temperaturen auf. Da sowohl bei den bei 40 °C als auch bei den bei 25 °C zyklerten Proben gleichartig aussehende Mikrorisse festgestellt werden konnten, ist eine Quantifizierung der Stärke der Mikrorisse nicht möglich. Es scheint vielmehr der Fall zu sein, dass das Zyklieren im Rahmen der untersuchten Betriebsparameter grundsätzlich zur Ausbildung der Mikrorisse führt.

Wie ebenfalls Kim et al. aber z. B. auch Watanabe et al. berichteten, führte einerseits die Erhöhung des Ladeschlusspotentials als auch andererseits die Vergrößerung des DoD zu einer vermehrten Ausbildung der Mikrorisse [59, 63]. Der gewählte DoD von

4. Experimentelle Ergebnisse

100% könnte somit unabhängig von den anderen Betriebsbedingungen dafür sorgen, dass die Mikrorisse ausgebildet werden. Da das Ladeschlusspotential der Kathode während des Zyklierens weiter steigt (vgl. Abs. 4.2.2.2), wird die Ausbildung der Mikrorisse während des Zykluslebens zunehmend begünstigt.

Durch die Ausbildung der Mikrorisse kommt es zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche der Schichtoxide und somit zunächst zu einer Verringerung des Ladungstransferwiderstands [123]. Infolgedessen sollte eine Abnahme der Überpotentiale der Schichtoxide zu beobachten sein. Da jedoch an den neu ausgebildeten aktiven Oberflächen ebenfalls strukturelle Oberflächenveränderungen stattfinden, erhöhen sich die Überpotentiale erneut, weshalb effektiv eine Vergrößerung der Überpotentiale beobachtet werden kann. Darüber hinaus kann es zur elektronischen Isolierung einzelner Primärpartikel kommen, was inaktive Partikel zur Folge hätte. Im Rahmen der XRD-Messungen wurde im Fall des NCM eine inaktive Phase festgestellt, die sich somit auf die Mikrorisse zurückführen ließe. Bezogen auf die Vollzelle führen die Mikrorisse zum Kapazitätsverlust aufgrund des Verlusts aktiven Lithiums, das an den neu entstandenen Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächen durch SPI-Bildung verbraucht wurde. Im LMO konnten keinerlei Mikrorisse nachgewiesen werden.

4.5.2.2. Strukturelle Veränderung der Kathodenoberfläche

Neben der Ausbildung von Mikrorissen während des Zyklierens zeigten die Schichtoxide eine weitere materielle Veränderung. Diejenigen Oberflächen, die mit dem Elektrolyten in Kontakt gekommen sind, wiesen eine Umstrukturierung auf. Das NCM bildete eine spinellartige Phase an der Oberfläche des untersuchten Primärpartikels aus, während in einem NCA-Partikel sowohl eine spinellartige Phase als auch eine kubische NiO-artige Phase nachgewiesen werden konnten.

Die Phasenübergänge von der $R\bar{3}m$ - in die $Fd\bar{3}m$ - bzw. die $Fm\bar{3}m$ -Phase sind für Ni-reiche Schichtoxide bekannt und resultieren aus der Migration der Übergangsmetallionen in die Lithium-Schicht (vgl. Abb. 2.5) während des Ladens und Entladens [63]. Sie wird einerseits durch hohe Potentialbereiche der Kathode begünstigt, da mit zunehmender Delithiierung immer mehr freie Stellen in der Lithium-Schicht zur Verfügung stehen. Andererseits wird sie durch hohe Temperaturen begünstigt, da die Diffusion der Übergangsmetallionen in diesem Fall verstärkt wird [63]. Im Rahmen der Schichtoxide der 60 Ah-Zellen ließ sich der Einfluss der Betriebsbedingungen jedoch nicht quantifizieren.

Die ausgebildeten Oberflächenphasen der Schichtoxide wirken als Hindernis für die Lithiumdiffusion [97] und erhöhen deshalb die Überpotentiale der Schichtoxide. Einhergehend nimmt die Ratenbeständigkeit ab [124], was zu entladeratenabhängigen Kapazitätsverlusten der Kathode (vgl. Abb. 4.23) führen kann. Bezogen auf die Vollzelle haben die Oberflächenveränderungen keinen direkten Einfluss, jedoch können sie beim Überschreiten einer bestimmten Rate eine Rolle spielen.

4.5.2.3. Manganverlust

Ein weiterer Degradationsmechanismus der Kathode ist der Ausbau von Manganspezies. In Abschnitt 4.3.2.6 wurde die Vermutung aufgestellt, dass die auf der Anodenoberfläche abgeschiedenen Manganspezies aus dem LMO gelöst wurden. Die Auslösung von Manganspezies aus dem LMO ist in der Literatur häufig beschrieben und auf die Disproportionierung des Mangans ($2 \text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) zurückzuführen [106]. Durch Spurenanteile von HF im Elektrolyten wird diese Reaktion beschleunigt und Mn^{2+} kann daraufhin leicht aus dem LMO in den Elektrolyt gelöst werden und zur Anode migrieren [107].

Der Ausbau des Mangans aus dem LMO ist lediglich bei den bei 40 °C zyklerten Proben nachweisbar, während es bei den bei 25 °C zyklerten Proben keinen Hinweis auf den Ausbau von Manganspezies aus der Kathode gibt. Der Einfluss der Raten ließ sich nicht bestimmen. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass auch bei den bei 40 °C und 60 °C gelagerten Proben ein Manganausbau stattgefunden hat [125].

Da die Manganspezies vor allem aus der Oberfläche des LMO gelöst werden [125], könnte davon ausgegangen werden, dass ähnlich wie bei den Oberflächenveränderungen in NCM und NCA die Lithiumdiffusion in das LMO verlangsamt wird. Dies würde zu steigenden Überpotentialen des LMO führen, wie es in Abbildung 4.26(b) zu sehen ist. Der Anstieg der Überpotentiale des LMO ist jedoch klein im Vergleich zu den Schichtoxiden. Darüber hinaus scheint die Ratenbeständigkeit des LMO im Fall der degradierten Zellen im Vergleich zu den Schichtoxiden kaum abzunehmen (vgl. Abb. 4.24). Da die Auslösung der Manganspezies aus dem LMO jedoch vorrangig bei den bei 40 °C zyklerten Zellen festzustellen ist und gerade diese einen großen phasenspezifischen Kapazitätsverlust des LMO erlitten haben (vgl. Tab. 4.8), scheint die Menge des gelösten Mangans einen Indikator für den Ermüdungsgrad des LMO darzustellen.

Die bei 40 °C und 60 °C gelagerten Zellen zeigten einen größeren Kapazitätsverlust des LMO als die BoL-Probe, jedoch fiel dieser deutlich geringer aus als bei den bei 40 °C zyklerten Zellen. Dies könnte daran liegen, dass bei den Storage-Zellen zwar Manganspezies aus dem LMO gelöst werden können, sich jedoch möglicherweise eine Sättigung von Mn^{2+} im Elektrolyt einstellt, da die Zellen nicht zyklert werden. Bei den zyklerten Zellen hingegen kann das Mn^{2+} während des Ladens und Entladens innerhalb der Zelle migrieren, sodass keine Sättigung eintreten würde und nach und nach weitere Manganspezies aus dem LMO gelöst werden könnten.

Darüber hinaus kann die Abscheidung der Manganspezies auf der Anodenoberfläche das Wachstum der SEI und somit den Verlust aktiven Lithiums beschleunigen [112], sodass der Manganausbau neben dem Einfluss auf die Kathodenkapazität zu einem Verlust an Vollzellkapazität führen kann.

4.5.2.4. Verringerung der Aktivität

Mithilfe von in situ-Synchrotronbeugungsexperimenten wurde gezeigt, dass alle drei Kathodenphasen in bestimmten Ermüdungszuständen eine geringere Aktivität zeigen.

4. Experimentelle Ergebnisse

ten als im BoL-Fall. Das NCM zeigte bei Zyklisierung bei 25 °C eine schwache Verringerung der Aktivität und ließ sich in bestimmten Potentialbereichen am besten durch mehrere Phasen beschreiben, was zu der Annahme führte, dass Lithiierung und Delithiierung in diesen nicht homogen abliefen. Zudem zeigte das NCM bei C/3 bereits große Überpotentiale. Die bei 40 °C zyklisierten Proben zeigten eine starke Abnahme der Aktivität sowie eine weitere Vergrößerung der Überpotentiale. Die Zyklisierung bei 40 °C anstelle von 25 °C führte somit zu einem starken Anstieg der Ermüdung. Die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Ermüdung, da die HR- und die LR-Proben bei jeweils gleicher Betriebstemperatur das gleiche Verhalten zeigten. In allen Fällen konnte eine inaktive Phase festgestellt werden, die nicht mehr an der Zellreaktion teilnahm.

Das NCA zeigte das gleiche Verhalten wie das NCM, jedoch wiesen die bei 25 °C zyklisierten Proben eine noch geringere Ermüdung auf als das NCM. Darüber hinaus konnte keine inaktive NCA-Phase festgestellt werden. Die ex situ-XAS-Ergebnisse zeigten ebenfalls eine Abnahme der Aktivität der Schichtoxide. Da aufgrund der Zyklisierungsbedingungen der gemessenen Proben die Überpotentiale bei dieser Messung keine Rolle spielten, zeigt sich, dass neben der gesunkenen Ratenbeständigkeit ein ratenunabhängiger Kapazitätsverlust stattgefunden haben muss und die Proben auch bei sehr langsamen Raten nicht mehr vollständig lithiiert bzw. delithiiert werden können.

Die Erhöhung der Überpotentiale der Schichtoxide sind auf die oben genannten Veränderungen der Oberflächen zurückzuführen. Die Ausbildung der inaktiven Phase beim NCM könnte auf den Verlust der elektronischen Anbindung einzelner Primärpartikel zurückzuführen sein, welcher aus der Mikrorissbildung resultierte.

Im Fall des LMO konnte in der in situ-XRD-Messung bei den bei 25 °C zyklisierten Proben keine Veränderung gegenüber dem BoL-Fall festgestellt werden. Die bei 40 °C zyklisierten Proben zeigten jedoch teilweise erhöhte Überpotentiale und eine geringere Aktivität. Die Probe HR40 ließ sich zudem ebenfalls in bestimmten Potentialbereichen am besten mit einer zweiten, weniger aktiven Phase beschreiben. Trotzdem zeigten beide Proben, LR40 und HR40, ein ähnliches Verhalten. Auch beim LMO ist somit festzustellen, dass die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C zu einem starken Anstieg der Ermüdung führte, während die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C nur einen geringen Effekt auf die Ermüdung hatte.

Die leicht erhöhten Überpotentiale sowie die verringerte Aktivität gehen mit dem Ausbau der Manganspezies bei erhöhten Temperaturen einher und schlagen sich auch in den elektrochemischen Ergebnissen in einer leichten Erhöhung der gemessenen Überpotentiale sowie einer Verringerung der Entladekapazität des LMO im Fall der bei 40 °C zyklisierten Proben nieder.

4.5.2.5. Kapazitätsverlust

Der Kapazitätsverlust kann nicht unabhängig von der Entladerate betrachtet werden. Einen näherungsweise ratenunabhängigen Kapazitätsverlust spiegeln die aus der PITT-Messung gewonnenen Werte wider, da dort eine „Rate“ von C/100 als Abbruchkriterium gewählt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zu finden. Dabei fällt auf, dass NCA und LMO bei Zyklisierung bei 25 °C nur einen geringen Kapazitätsverlust aufweisen und NCM beim Zyklisieren unter allen untersuchten Betriebsbedingungen einen Kapazitätsverlust oberhalb von 25% pro 1000 Zyklen aufweist. Bei Zyklisieren bei 40 °C zeigen dann auch NCA und LMO Kapazitätsverluste oberhalb von 15,9% bzw. 9,8% pro 1000 Zyklen.

Da im Anwendungsfall der Batterien im BEV nur in Standzeiten derart geringe Raten vorliegen, ist die zusätzliche Betrachtung der Entladekapazität unter Raten, die während des Fahrbetriebs auftreten, sinnvoller. Dabei fällt auf, dass vor allem die Schichtoxide, welche aufgrund der festgestellten Oberflächenveränderungen starke Überpotentiale aufweisen, bei höheren Raten nur noch eine geringe Entladekapazität aufweisen. Das LMO, welches ebenfalls einen geringen Anstieg der Überpotentiale zu verzeichnen hat, zeigt eine bessere Ratenbeständigkeit auch bei den degradierten Proben. Da die Peaks der Schichtoxide in zykovoltammetrischen sowie differentiellen Kapazitätsmessungen aufgrund der hohen Überpotentiale zu höheren Potentialen verschoben werden, können diese nicht mehr eindeutig voneinander unterschieden werden und eine phasenspezifische Quantifizierung der Kapazitätsverluste bei verschiedenen Raten ist nicht mehr möglich. Es ist daher lediglich festzustellen, dass gerade bei den bei 40 °C zyklisierten Proben der Kapazitätsverlust der Schichtoxide bei Raten oberhalb von C/3 mit steigenden Raten stetig zunimmt, was dann in einem ratenabhängigen Kapazitätsverlust der Kathode resultiert (vgl. Abb. 4.23(a)). Die Kathode ist bei den C/3-Messungen nicht die limitierende Elektrode. Aufgrund der Überpotentiale der Kathode kann es jedoch dazu kommen, dass bei höheren Raten die Kathodenkapazität weiter abnimmt und dadurch die Kathode die limitierende Elektrode wird. Somit kann die Kathode ebenfalls einen Einfluss auf die Vollzellkapazität haben und die Degradation der Kathode dennoch dazu führen, dass die Vollzelle an Entladekapazität verliert.

Diese Aussagen gelten nur für die zyklisierten Proben. Die Lagerung der 60 Ah-Zellen bei 40 °C bzw. 60 °C führt zur Alterung der Kathode im Bereich von $\leq 2,1\%$ pro 100 Tagen Lagerzeit bei einer Testrate von 1C. Die Kathoden zeigen somit nur eine sehr geringe Alterung, da die oben festgestellten Effekte vor allem auf das Zyklisieren zurückzuführen sind. Den Hauptalterungsmechanismus der Storagezellen stellen somit lediglich der Verlust aktiven Lithiums und die damit einhergehende Verschiebung der Anoden- und Kathodenkurven gegeneinander dar.

4.5.3. Degradationsmechanismen

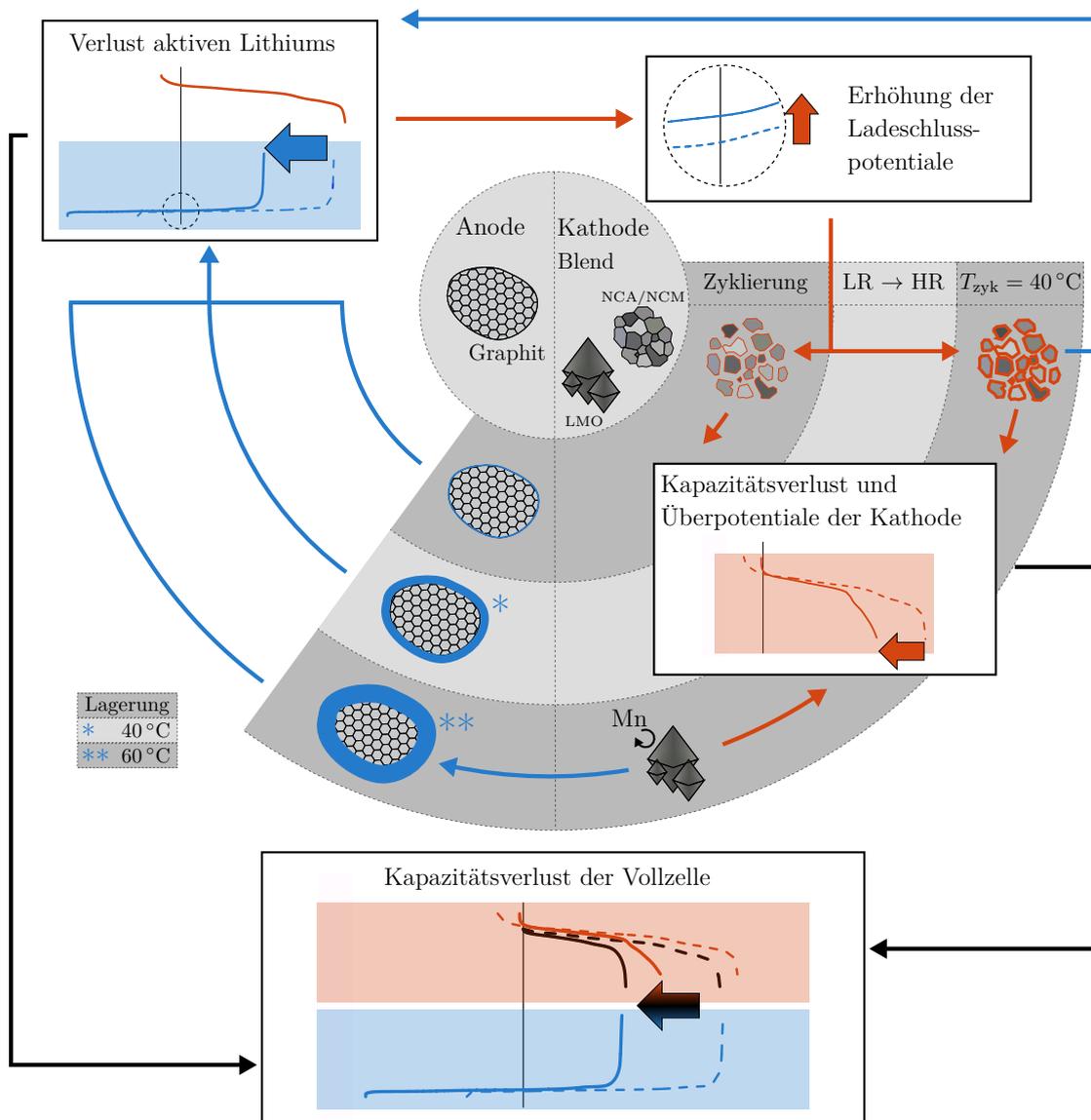


Abbildung 4.66.: Übersicht aller Degradationsmechanismen [19].

Insgesamt lassen sich die Degradationsmechanismen der 60 Ah-Zellen somit in dem in Abbildung 4.66 gezeigten Schema zusammenfassen. Das Zyklieren der Zellen, unabhängig von den gewählten Betriebsbedingungen, führt dazu, dass Mikrorisse in den Schichtoxiden ausgebildet werden und eine leichte Vergrößerung der SEI stattfindet. Der Beginn der Umstrukturierung der Oberflächen der Schichtoxide ist zudem ebenfalls wahrscheinlich. Eine Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Degradation der Kathode, während sie zu einer Verstärkung des Wachstums der SEI führt. Die Erhöhung der Zykliertemperatur von 25 °C auf 40 °C hat den stärksten Effekt auf die Degradation der Zelle. Sie führt zu einem deutlich verstärkten Wachstum der SEI und kathodenseitig zu einer Verstärkung der Umstrukturierung der Oberflächen der Schichtoxide sowie zur

Auslösung von Manganspezies aus dem LMO. Die Lagerung der Zellen bei 40 °C führt zu einem moderaten Wachstum der SEI, während die Lagerung der Zellen bei 60 °C zu einem starken Wachstum der SEI führt.

Die Oberflächenveränderungen sowie der Manganverlust führen zu einem Kapazitätsverlust sowie zu einer Reduzierung der Ratenbeständigkeit durch erhöhte Überpotentiale, wodurch bei hohen Raten ein Kapazitätsverlust der Vollzelle möglich ist. Das SEI-Wachstum führt zu einem Verlust aktiven Lithiums und somit zu einer Verschiebung der Anoden- gegenüber der Kathodenkennlinie. Die Neuausbildung der SPI an den durch die Mikrorisse entstandenen neuen Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächen führt ebenfalls zum Verlust aktiven Lithiums und somit ebenfalls zu einer Kennlinienverschiebung. Diese Verschiebung führt direkt dazu, dass die Kapazität der Vollzelle abnimmt.

Zusätzlich führt die Verschiebung der Kennlinien gegeneinander zu einer Erhöhung der Ladeschlusspotentiale von Anode und Kathode. Für letztere bedeutet dies, dass aufgrund der höheren Potentiale die Mikrorissbildung und die Oberflächenveränderungen begünstigt werden. Durch die Ausbildung neuer Mikrorisse kann es somit zu einem sich selbst verstärkenden Effekt kommen.

4.5.4. Optimierungsmöglichkeiten für Materialien und Betriebsparameter

4.5.4.1. Kathodenblend

Der spezifische näherungsweise ratenunabhängige Kapazitätsverlust des LMO beläuft sich auf 0,8% bzw. 1,9% pro 1000 Zyklen (vgl. Tab. 4.8) im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben und 9,8% bzw. 13,7% pro 1000 Zyklen im Fall der bei 40 °C zyklerten Proben. Der Kapazitätsverlust des NCM liegt im Fall der bei 25 °C zyklerten Proben bei 33,0% bzw. 26,1% pro 1000 Zyklen und im Fall der bei 40 °C zyklerten Proben bei 33,2% bzw. 25,2% pro 1000 Zyklen. Das NCA weist bei Zyklierung bei 25 °C 0,4% bzw. 1,6% Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen auf, während es bei Zyklierung bei 40 °C 15,9% bzw. 22,3% Kapazitätsverlust pro 1000 Zyklen aufweist.

Das NCM zeigt somit bei beiden untersuchten Temperaturen die stärkste Ermüdung, während LMO und NCA erst bei 40 °C eine stärkere Ermüdung erfahren. Das NCA zeigt dabei eine leicht stärkere Ermüdung als das LMO. In Abbildung 2.7 sind die aus der Literatur bekannten Eigenschaften verschiedener Kathodenmaterialien aufgeführt. Im Punkt Lebensdauer schneidet das LMO dabei deutlich schlechter ab als die beiden Schichtoxide. Das widerspricht auf den ersten Blick den von den 60 Ah-Zellen gewonnenen Ergebnissen.

Die geringe Ermüdung des LMO kann jedoch mehrere Gründe haben. Einerseits wurde mittels ICP-OES festgestellt, dass das LMO mit Li, Al und Mg dotiert wurde (vgl. Tab. 4.4). Diese Dotierung führt zu einer Erhöhung des mittleren Oxidationszustands des LMO, sodass dieser im ungeladenen Zustand oberhalb von +3,5

4. Experimentelle Ergebnisse

liegt [126]. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit verringert, dass die in Abschnitt 4.5.2.3 beschriebene Disproportionierung des Mangan stattfindet, sodass weniger Manganspezies aus dem LMO gelöst werden können. Daraus resultiert eine sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen bessere Zyklenstabilität als im undotierten LMO [126]. Andererseits liegt das gewählte Ladeschlusspotential des LMO mit etwa 4,2 V unterhalb der in der Literatur verwendeten Werte von beispielsweise 4,4 V [126]. Dai et al. zeigten, dass mit Erhöhung der Ladeschlusspotentiale die Zyklenstabilität des LMO abnahm [127], obwohl der Manganausbau vor allem bei geringeren Oxidationszuständen des LMO bevorzugt stattfindet. In Abbildung 4.25(a) ist zu erkennen, dass selbst im BoL-Fall bei Raten oberhalb von C/3 der zweite Peak der differentiellen Kapazität des LMO oberhalb von 4,2 V vs. Li^+/Li liegt, sodass selbst bei moderaten Raten nicht die vollständige Kapazität des LMO in der 60 Ah-Zelle abgerufen werden kann. Eine Erhöhung der Ladeschlussspannung der Zelle sollte somit die abrufbare Kapazität des LMO erhöhen, könnte sich allerdings auch negativ auf die Ermüdung des LMO auswirken. Eine Absenkung der Ladeschlussspannung der Zelle würde jedoch die abrufbare Kapazität der Zelle und insbesondere die des LMO noch weiter senken.

Die Schichtoxide, vorrangig das NCM, zeigen eine stärkere Ermüdung, als zu erwarten war. Dies könnte einerseits daran liegen, dass sowohl NCM als auch NCA über das von Hausbrand et al. beschriebene Stabilitätskriterium der Schichtoxide, das Maximum des Quotienten der Gitterparameter c/a , hinaus zyklisiert wurden [88]. Diese Maxima wurden zu 4,07 V für NCA und 4,17 V für NCM bestimmt und liegen beide unterhalb des Ladeschlusspotentials im BoL-Fall von 4,2 V vs. Li^+/Li . Darüber hinaus zeigten Watanabe et al., dass ein hoher DoD ebenfalls die Zyklenstabilität des NCA minderte [59]. Andererseits berichteten Kim et al., dass mit Erhöhung des Ni-Gehalts der Schichtoxide die Tendenz zur Ausbildung von Mikrorissen und Oberflächenveränderungen steigt [63]. Eine Verbesserung bezüglich der Lebensdauererwartungen der Schichtoxide würde somit einerseits eine Absenkung der Ladeschlussspannung der Zelle sowie ein Wechsel der Stöchiometrie der Phasen, insbesondere der des NCM, darstellen.

Wie in der Einleitung aufgeworfen wurde, ist der Übergang von einphasigen Kathodensystemen zu Blends in der Annahme begründet, dass sich Synergien der positiven Eigenschaften der Einzelphasen ergeben. Beispielsweise berichteten Smith et al., dass ein Blend aus LMO und NCM bei verschiedenen Temperaturen eine größere Zyklenstabilität als das reine LMO, jedoch eine geringe Zyklenstabilität als das reine NCM aufwies [33]. Dies wurde allerdings lediglich über maximal 17 Zyklen beobachtet. Die 60 Ah-Zelle wurde jedoch weit über 1000 mal zyklisiert. Auf die Lebensdauer bezogen führte die Verwendung des Blends daher nicht dazu, dass der Blend die Eigenschaft der hohen Zyklenstabilität der Schichtoxide aufwies, sondern dass aufgrund der Wahl der Ladeschlussspannung der Zelle gerade ein gegenteiliger Effekt geschaffen wurde, der die Schichtoxide schneller ermüden ließ, als es bei angemessener Ladeschlussspannung der Fall sein sollte. Vom LMO kann hingegen in der Vollzelle nicht die volle Kapazität abgerufen werden, da eine angemessene Ladeschlussspannung höher gewählt werden sollte. Die Verwendung des Blends stellt somit die Ziele der Energie- bzw. Leistungsdichte und die der Lebensdauer in einen

Zielkonflikt, der jeweils nur zu Gunsten eines dieser Ziele gelöst werden kann. Dies lässt den Schluss zu, dass ein Blend in der gewählten Zusammensetzung nicht die optimale Wahl für das Kathodensystem ist.

Eine bessere Option bei der Wahl des Kathodensystems wäre daher ein einphasiges System, auf dessen Eigenschaften die Betriebsparameter ohne Zielkonflikte abgestimmt werden können. Beispielsweise könnten NCA oder NCM als einphasiges Kathodenmaterial mit niedrigeren Ladeschlussspannungen verwendet werden, was jedoch die Ratenbeständigkeit und damit möglicherweise auch die Leistungsdichte des Kathodenmaterials senken würde. Die Lebensdauer sollte jedoch höher sein als die der jeweiligen Phasen im untersuchten Blend. Die Wahl eines Ni-ärmeren Systems (z. B. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) könnte zudem eine höhere Ladeschlussspannung zulassen, ohne die Zyklenstabilität drastisch herabzusetzen [63]. Alternativ wäre ein Blend, bei welchem die Eigenschaften der verwendeten Einzelphasen nicht in Zielkonflikt miteinander stehen, denkbar. Beispielhaft wäre ein zweiphasiges System aus einem Ni-ärmeren Schichtoxid und LMO aus den oben genannten Gründen dem Kathodenblend der 60 Ah-Zellen überlegen.

4.5.4.2. Betriebsparameter

Es wurde festgestellt, dass sowohl die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C als auch die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C zu einer Vergrößerung des Kapazitätsverlustes der Vollzellen führten, da dieser hauptsächlich durch den Verlust aktiven Lithiums herbeigeführt wurde. Zudem wurde gezeigt, dass die gewählte Ladeschlussspannung der Zelle die Rissbildung sowie die Oberflächenumstrukturierung der Schichtoxide begünstigt, was bei hohen Raten die Kapazität beschränken könnte. Es wäre daher sinnvoll, die Ladeschlussspannung der Batterien niedriger als 4,12 V zu wählen, insofern auf die dadurch verlorene Kapazität zugunsten der Lebensdauer verzichtet werden kann. Die Betriebstemperatur und auch die Lagertemperatur der Zellen sollte auf 25 °C gehalten werden, da sowohl der Vollzellkapazitätsverlust als auch der Kathodenkapazitätsverlust bei dieser Temperatur geringer ist als bei 40 °C.

In der Einleitung wurde eine nötige Anzahl von 2000 Lade-/Entladezyklen genannt, die LIBs erfüllen sollten, um die Ansprüche eines BEV zu erfüllen. Tabelle 4.2 zeigt die Zyklenzahl bzw. die Anzahl Lagertage, nach denen die Zellkapazität 80% der Nennkapazität unterschritten hat und somit das EoL-Kriterium erreicht wurde. Die Zellen, die bei 40 °C zyklisiert wurden, erreichen dieses Kriterium etwa nach der Hälfte der notwendigen 2000 Vollzyklen, was die Notwendigkeit, die Zellen bei 25 °C zu betreiben, untermauert. Die bei 60 °C gelagerte Zelle erreicht das Kriterium bereits nach weniger als 5 Monaten, sodass das Erreichen dieser Temperatur in der Umgebung der Zelle jederzeit vermieden werden muss. Die Lagerung bei 40 °C führt nach etwas mehr als drei Jahren zum Lebensende. Sie ist daher kurzfristig nicht so kritisch wie die Lagerung bei 60 °C, jedoch sollte sie dennoch möglichst vermieden werden. Lediglich die beiden bei 25 °C zyklisierten Zellen erreichen die erforderlichen 2000 Lade-/Entladezyklen, bevor das EoL-Kriterium erreicht ist. Die LR-Zelle erreicht

4. Experimentelle Ergebnisse

das Kriterium jedoch erst später als die HR-Zelle. Dennoch zeigt dies, dass die Zyklierung bei 2C/3C (laden/entladen) durchaus applikabel ist und die Temperatur die kritischere Größe darstellt. Optimal im Rahmen der untersuchten Betriebsparameter bezüglich der Lebensdauer ist dennoch die Zyklierung bei 1C/2C (laden/entladen) bei einer Temperatur von 25 °C mit einer geringfügig kleineren Ladeschlussspannung sowie die Lagerung der Zellen bei 25 °C.

5. Zusammenfassung

Die Alterungs- und Ermüdungsmechanismen kommerzieller 60 Ah-Zellen wurden elektrochemisch und materialwissenschaftlich untersucht. Dazu wurden vier Zellen zyklisiert, bei denen die Betriebsparameter Temperatur von 25 °C und 40 °C und Lade-/Entladeraten von 1C/2C und 2C/3C verwendet wurden. Zusätzlich wurden je eine Zelle bei 40 °C und bei 60 °C gelagert. Eine BoL-Zelle diente als Referenz. Alle Zellen wurden geöffnet und die Elektrodenmaterialien voneinander separiert. Einen ersten Überblick über die Degradationsmechanismen lieferten elektrochemische 3-Elektrodenmessungen. In allen Fällen stellte die Anode die limitierende Elektrode dar. Zugleich konnte zudem ein Kathodenkapazitätsverlust festgestellt werden, während die Kapazität der Anoden unverändert blieb.

Der Kapazitätsverlust der Zellen konnte auf die Verschiebung der Anodenkennlinie gegenüber der Kathodenkennlinie zurückgeführt werden, welche aus dem Verlust aktiven Lithiums resultierte. Dieses Lithium ging in Oberflächenreaktionen auf Anoden- und Kathodenseite verloren. Kathodenseitig entstanden neue Kontaktflächen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt, an welchen sich unter Verlust aktiven Lithiums eine neue Grenzfläche ausbildete. Anodenseitig kam es zu einem Wachstum der SEI und zu anderen Elektrolytzersetzungsreaktionen. Dabei wurde unter anderem LiF gebildet. Das Wachstum und die Restrukturierung der SEI führten zum Verlust aktiven Lithiums und damit direkt zum Vollzellkapazitätsverlust. Die Erhöhung der Zyklertemperatur von 25 °C auf 40 °C führte dabei zu einem höheren Verlust aktiven Lithiums. Die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C führte ebenfalls zu einer Erhöhung des Verlusts aktiven Lithiums, jedoch hatte die Temperaturerhöhung den stärkeren Einfluss darauf. Die Lagerung bei 40 °C führte ebenfalls zu einem geringen Verlust aktiven Lithiums, die Lagerung bei 60 °C verstärkte diesen Effekt jedoch deutlich.

Neben dem Verlust aktiven Lithiums konnten bei den zyklisierten Zellen verschiedene Ermüdungsmechanismen der Kathode identifiziert werden. Die Schichtoxide bildeten Mikrorisse zwischen Primärpartikeln aus, die im Fall des NCM zum elektronischen Kontaktverlust einzelner Primärpartikel führten. Parallel fanden Umstrukturierungen der Oberflächen der Schichtoxide statt, die deren Überpotentiale erhöhten. NCM bildete eine spinellartige Oberflächenphase aus, NCA bildete sowohl eine spinellartige als auch eine NiO-artige Oberflächenphase aus. Diese Veränderungen führten zu einer Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften, die darin resultierten, dass einerseits die Kapazität der Schichtoxide abnahm und andererseits durch die großen Überpotentiale die Aktivität und damit auch die Kapazität mit steigenden Raten sank. Die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C führte insbesondere im Fall des NCA zu einem Anstieg des phasenspezifischen Kapazitätsverlusts.

5. Zusammenfassung

Die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C hatte im Fall beider Schichtoxide nur einen geringen Einfluss. Es stellte sich heraus, dass der Kapazitätsverlust bei den Zellen, die mit 2C/3C zyklisiert wurden, sogar geringfügig unterhalb des Kapazitätsverlust der Zellen, die mit 1C/2C zyklisiert wurden, lag.

Das LMO zeigte bei Zyklisierung bei 25 °C nur einen sehr geringen Kapazitätsverlust und es konnten keine materiellen Veränderungen festgestellt werden. Auf der Anodenoberfläche der Zellen, die bei 40 °C zyklisiert wurden, konnten Manganspezies nachgewiesen werden, die aus der Kathode ausgelöst wurden und zur Anode migrierten. Dieser Manganverlust wurde dem LMO zugeschrieben, welches im Fall dieser Zellen eine leicht geringere Aktivität zeigte und deshalb einen moderaten phasenspezifischen Kapazitätsverlust erlitten hat. Während die Temperaturerhöhung von 25 °C auf 40 °C somit zu einem signifikanten Anstieg des Kapazitätsverlusts beim LMO führte, hatte die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C nur einen geringen Effekt auf den Kapazitätsverlust.

Die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C stellte somit sowohl im Bezug auf die Vollzellkapazität als auch auf die Kathodenkapazität den kritischeren Faktor dar, während die Erhöhung der Lade-/Entladeraten von 1C/2C auf 2C/3C im Fall der Vollzellkapazität einen geringeren Einfluss zeigte und im Fall der Kathodenkapazität sogar teilweise dazu führte, dass eine geringere Ermüdung stattfand.

Die Verwendung des Blends aus NCA, NCM und LMO als Kathodenmaterial stellte einen Zielkonflikt der Ziele Energie- bzw. Leistungsdichte und Lebensdauer dar, der jeweils nur zu Gunsten eines dieser Ziele gelöst werden kann. Daraus leitet sich die Empfehlung ab, zukünftige Zellen lediglich mit einem einphasigen Kathodenmaterial auszustatten.

Literatur

- [1] RAUPACH, M. R., G. MARLAND, P. CIAIS, C. LE QUÉRÉ, J. G. CANADELL, G. KLEPPER, C. B. FIELD: „Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions.“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104(24): 10288–10293, **2007**.
- [2] ROGELJ, J., M. MEINSHAUSEN, R. KNUTTI: „Global warming under old and new scenarios using IPCC climate sensitivity range estimates“, *Nature Climate Change* 2(4): 248–253, **2012**.
- [3] ZEEBE, R. E., J. C. ZACHOS, K. CALDEIRA, T. TYRRELL: „OCEANS: Carbon Emissions and Acidification“, *Science* 321(5885): 51–52, **2008**.
- [4] DAI, A.: „Increasing drought under global warming in observations and models“, *Nature Climate Change* 3(1): 52–58, **2012**.
- [5] VERMEER, M., S. RAHMSTORF: „Global sea level linked to global temperature“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106(51): 21527–21532, **2009**.
- [6] RANDERS, J.: *2052 : der neue Bericht an den Club of Rome : eine globale Prognose für die nächsten 40 Jahre*. München: oekom verlag, **2014**.
- [7] BURLESON, E.: „Paris Agreement and Consensus to Address Climate Challenge“, *ASIL Insight*, **2016**.
- [8] BUNDESUMWELTMINISTERIUM, *Klimaagenda 2020: Der Umbau der Industriegesellschaft*. Broschüre. **2007**.
- [9] NAIR, N.-K. C., N. GARIMELLA: „Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration“, *Energy and Buildings* 42(11): 2124–2130, **2010**.
- [10] BUNDESVERKEHRSMINISTERIUM, *Elektromobilität - Deutschland als Leitmarkt und Leitanbieter*. Broschüre. **2011**.
- [11] RINGEL, M.: „Driving Renewables: Business Models for the Integration of Renewable Energy and e-Mobility in Europe“. In: HERBES, C., C. FRIEGE: *Marketing Renewable Energy: Concepts, Business Models and Cases*, S. 239–258. Cham: Springer, **2017**.
- [12] VETTER, J., P. NOVÁK, M. WAGNER, C. VEIT, K.-C. MÖLLER, J. BESENHARD, M. WINTER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, C. VOGLER, A. HAMMOUCHE: „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources* 147(1-2): 269–281, **2005**.

- [13] HAWKINS, T. R., O. M. GAUSEN, A. H. STRØMMAN: „Environmental impacts of hybrid and electric vehicles - a review“, *The International Journal of Life Cycle Assessment* 17(8): 997–1014, **2012**.
- [14] FORNAHL, D., N. WERNERN: „New Electric Mobility in Fleets in the Rural Area of Bremen/Oldenburg“. In: LEAL FILHO, W., R. KOTTER: *E-Mobility in Europe: Trends and Good Practice*, S. 237–251. Cham: Springer, **2015**.
- [15] BARRÉ, A., B. DEGUILHEM, S. GROLLEAU, M. GÉRARD, F. SUARD, D. RIU: „A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications“, *Journal of Power Sources* 241: 680–689, **2013**.
- [16] BOURLLOT, S., P. BLANCHARD, S. ROBERT: „Investigation of aging mechanisms of high power Li-ion cells used for hybrid electric vehicles“, *Journal of Power Sources* 196(16): 6841–6846, **2011**.
- [17] BROUSSELY, M., P. BIENSAN, F. BONHOMME, P. BLANCHARD, S. HERREYRE, K. NECHEV, R. STANIEWICZ: „Main aging mechanisms in Li ion batteries“, *Journal of Power Sources* 146(1-2): 90–96, **2005**.
- [18] DUBARRY, M., B. Y. LIAW, M.-S. CHEN, S.-S. CHYAN, K.-C. HAN, W.-T. SIE, S.-H. WU: „Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells“, *Journal of Power Sources* 196(7): 3420–3425, **2011**.
- [19] LANG, M., M. S. D. DARMA, K. KLEINER, L. RIEKEHR, L. MEREACRE, M. ÁVILA PÉREZ, V. LIEBAU, H. EHRENBERG: „Post mortem analysis of fatigue mechanisms in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2 - \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite lithium ion batteries“, *Journal of Power Sources* 326: 397–409, **2016**.
- [20] JI, L., Z. LIN, M. ALCOUTLABI, X. ZHANG: „Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries“, *Energy & Environmental Science* 4(8): 2682–2699, **2011**.
- [21] VERMA, P., P. MAIRE, P. NOVÁK: „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries“, *Electrochimica Acta* 55(22): 6332–6341, **2010**.
- [22] WANG, Y., J. JIANG, J. R. DAHN: „The reactivity of delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ or LiCoO_2 with non-aqueous electrolyte“, *Electrochemistry Communications* 9(10): 2534–2540, **2007**.
- [23] KIM, T.-H., J.-S. PARK, S. K. CHANG, S. CHOI, J. H. RYU, H.-K. SONG: „The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase“, *Advanced Energy Materials* 2(7): 860–872, **2012**.
- [24] NAM, K.-W., W.-S. YOON, H. SHIN, K. Y. CHUNG, S. CHOI, X.-Q. YANG: „In situ X-ray diffraction studies of mixed LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode in Li-ion cells during charge–discharge cycling“, *Journal of Power Sources* 192(2): 652–659, **2009**.
- [25] DU PASQUIER, A.: „Mechanism for Limited 55 °C Storage Performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society* 146(2): 428–436, **1999**.

- [26] YI, T. F., Y. R. ZHU, X. D. ZHU, J. SHU, C. B. YUE, A. N. ZHOU: „A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery“, *Ionics* 15(6): 779–784, **2009**.
- [27] WANG, J., Z. LI, J. YANG, J. TANG, J. YU, W. NIE, G. LEI, Q. XIAO: „Effect of Al-doping on the electrochemical properties of a three-dimensionally porous lithium manganese oxide for lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta* 75: 115–122, **2012**.
- [28] CHIKKANNANAVAR, S. B., D. M. BERNARDI, L. LIU: „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources* 248: 91–100, **2014**.
- [29] ALBERTUS, P., J. CHRISTENSEN, J. NEWMAN: „Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society* 156(7): A606–A616, **2009**.
- [30] DAI, Y., L. CAI, R. E. WHITE: „Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode“, *Journal of Power Sources* 247: 365–376, **2014**.
- [31] MYUNG, S.-T., M. H. CHO, H. T. HONG, T. H. KANG, C.-S. KIM: „Electrochemical evaluation of mixed oxide electrode for Li-ion secondary batteries: $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ “, *Journal of Power Sources* 146(1-2): 222–225, **2005**.
- [32] TRAN, H. Y., C. TÄUBERT, M. FLEISCHHAMMER, P. AXMANN, L. KÜPPERS, M. WOHLFAHRT-MEHRENS: „ LiMn_2O_4 Spinel/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Blends as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society* 158(5): A556–A561, **2011**.
- [33] SMITH, A. J., S. R. SMITH, T. BYRNE, J. C. BURNS, J. R. DAHN: „Synergies in Blended LiMn_2O_4 and $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ Positive Electrodes“, *Journal of the Electrochemical Society* 159(10): A1696–A1701, **2012**.
- [34] JULIEN, C., A. MAUGER, A. VIJH, K. ZAGHIB: *Lithium Batteries*. Cham: Springer, **2016**.
- [35] BARD, A. J., G. INZELT, F. SCHOLZ: *Electrochemical Dictionary*. Berlin: Springer, **2008**.
- [36] ZHANG, Z., S. S. ZHANG: *Rechargeable Batteries*. Cham: Springer, **2015**.
- [37] VAN DEN BOSSCHE, P., F. VERGELS, J. VAN MIERLO, J. MATHEYS, W. VAN AUTENBOER: „SUBAT: An assessment of sustainable battery technology“, *Journal of Power Sources* 162(2): 913–919, **2006**.
- [38] STENZEL, P., M. BAUMANN, J. FLEER, B. ZIMMERMANN, M. WEIL: „Database development and evaluation for techno-economic assessments of electrochemical energy storage systems“, *2014 IEEE International Energy Conference (ENERGYCON)* 2015: 1334–1342, **2014**.
- [39] DANIEL, C., J. O. BESENHARD: *Handbook of Battery Materials*. Weinheim: Wiley-VCH, **2011**.

- [40] PARK, J.-K.: *Principles and applications of lithium secondary batteries*. Weinheim: Wiley-VCH, **2012**.
- [41] REYNIER, Y. F., R. YAZAMI, B. FULTZ: „Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons“, *Journal of The Electrochemical Society* 151(3): A422–A426, **2004**.
- [42] GULBINSKA, M. K.: *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*. Green Energy and Technology. London: Springer, **2014**.
- [43] MOMMA, K., F. IZUMI: „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“, *Journal of Applied Crystallography* 44(6): 1272–1276, **2011**.
- [44] JOHNSON, J. L., J. L. MCKINNEY: „Electrical-Power Brushes for Dry Inert-Gas Atmospheres“, *IEEE Transactions on Parts, Materials and Packaging* 7(1): 62–69, **1971**.
- [45] DICK, E.: *Fundamentals of Turbomachines*. Fluid Mechanics and Its Applications. Dordrecht: Springer, **2015**.
- [46] EGERTON, R. F.: *Physical Principles of Electron Microscopy : An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York: Springer, **2005**.
- [47] STOJAKOVIC, D.: „Electron backscatter diffraction in materials characterization“, *Processing and Application of Ceramics* 6(1): 1–13, **2012**.
- [48] NÖLTE, J.: *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. Weinheim: Wiley, **2002**.
- [49] FAHLMAN, B. D.: *Materials chemistry*. 2. Ed. Dordrecht: Springer, **2011**.
- [50] CHE, M., J. C. VÉDRINE: *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH, **2012**.
- [51] PARRY, K. L., A. G. SHARD, R. D. SHORT, R. G. WHITE, J. D. WHITTLE, A. WRIGHT: „ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients“, *Surface and Interface Analysis* 38(11): 1497–1504, **2006**.
- [52] SCOFIELD, J.: „Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8(2): 129–137, **1976**.
- [53] TANUMA, S., C. J. POWELL, D. R. PENN: „Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range“, *Surface and Interface Analysis* 21(3): 165–176, **1994**.
- [54] RAVEL, B., M. NEWVILLE: „ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT“, *Journal of Synchrotron Radiation* 12(4): 537–541, **2005**.
- [55] FAUTH, F., I. PERAL, C. POPESCU, M. KNAPP: „The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron“, *Powder Diffraction* 28(S2): S360–S370, **2013**.

- [56] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.: „Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction“, *Physica B: Condensed Matter* 192(1-2): 55–69, **1993**.
- [57] LE BAIL, A., H. DUROY, J. FOURQUET: „Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction“, *Materials Research Bulletin* 23(3): 447–452, **1988**.
- [58] WALDMANN, T., M. WILKA, M. KASPER, M. FLEISCHHAMMER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS: „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“, *Journal of Power Sources* 262: 129–135, **2014**.
- [59] WATANABE, S., M. KINOSHITA, T. HOSOKAWA, K. MORIGAKI, K. NAKURA: „Capacity fade of LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO₂ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO₂ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges)“, *Journal of Power Sources* 258: 210–217, **2014**.
- [60] STIASZNY, B., J. C. ZIEGLER, E. E. KRAUSS, J. P. SCHMIDT, E. IVERS-TIFFÉE: „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging“, *Journal of Power Sources* 251: 439–450, **2014**.
- [61] WANG, J., J. PUREWAL, P. LIU, J. HICKS-GARNER, S. SOUKAZIAN, E. SHERMAN, A. SORENSON, L. VU, H. TATARIA, M. W. VERBRUGGE: „Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation“, *Journal of Power Sources* 269: 937–948, **2014**.
- [62] SHIN, W.-K., Y.-S. LEE, D.-W. KIM: „Hybrid Composite Membranes Based on Polyethylene Separator and Al₂O₃ Nanoparticles for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13(5): 3705–3710, **2013**.
- [63] KIM, K. M., L. R. HEPOWIT, J.-C. KIM, Y.-G. LEE, J. M. KO: „Enhanced separator properties by coating alumina nanoparticles with poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) binder for lithium-ion batteries“, *Korean Journal of Chemical Engineering* 32(4): 717–722, **2015**.
- [64] BAK, S.-M., E. HU, Y. ZHOU, X. YU, S. D. SENANAYAKE, S.-J. CHO, K.-B. KIM, K. Y. CHUNG, X.-Q. YANG, K.-W. NAM: „Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials Studied by Combined *In Situ* Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy“, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(24): 22594–22601, **2014**.
- [65] SMART, M. C., B. V. RATNAKUMAR: „Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society* 158(4): A379, **2011**.
- [66] HARRIS, S. J., A. TIMMONS, D. R. BAKER, C. MONROE: „Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes“, *Chemical Physics Letters* 485(4-6): 265–274, **2010**.

- [67] ZIER, M., F. SCHEIBA, S. OSWALD, J. THOMAS, D. GOERS, T. SCHERER, M. KLOSE, H. EHRENBERG, J. ECKERT: „Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO₄“, *Journal of Power Sources* 266:198–207, **2014**.
- [68] KLEINER, K., D. DIXON, P. JAKES, J. MELKE, M. YAVUZ, C. ROTH, K. NIKOLOWSKI, V. LIEBAU, H. EHRENBERG: „Fatigue of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ in commercial Li ion batteries“, *Journal of Power Sources* 273:70–82, **2015**.
- [69] GUAN, T., P. ZUO, S. SUN, C. DU, L. ZHANG, Y. CUI, L. YANG, Y. GAO, G. YIN, F. WANG: „Degradation mechanism of LiCoO₂/mesocarbon microbeads battery based on accelerated aging tests“, *Journal of Power Sources* 268:816–823, **2014**.
- [70] BROWN, S., K. OGAWA, Y. KUMEUCHI, S. ENOMOTO, M. UNO, H. SAITO, Y. SONE, D. ABRAHAM, G. LINDBERGH: „Cycle life evaluation of 3Ah Li_xMn₂O₄-based lithium-ion secondary cells for low-earth-orbit satellites“, *Journal of Power Sources* 185(2):1444–1453, **2008**.
- [71] ZHENG, Y., Y.-B. HE, K. QIAN, B. LI, X. WANG, J. LI, S. W. CHIANG, C. MIAO, F. KANG, J. ZHANG: „Deterioration of lithium iron phosphate/graphite power batteries under high-rate discharge cycling“, *Electrochimica Acta* 176:270–279, **2015**.
- [72] SCHMIDT, J. P., H. Y. TRAN, J. RICHTER, E. IVERS-TIFFÉE, M. WOHLFAHRT-MEHRENS: „Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources* 239:696–704, **2013**.
- [73] HAN, X., M. OUYANG, L. LU, J. LI, Y. ZHENG, Z. LI: „A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification“, *Journal of Power Sources* 251:38–54, **2014**.
- [74] STIASZNY, B., J. C. ZIEGLER, E. E. KRAUSS, M. ZHANG, J. P. SCHMIDT, E. IVERS-TIFFÉE: „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging“, *Journal of Power Sources* 258:61–75, **2014**.
- [75] ZHANG, L., K. ZHAO, W. XU, J. MENG, L. HE, Q. AN, X. XU, Y. LUO, T. ZHAO, L. MAI: „Mesoporous VO₂ nanowires with excellent cycling stability and enhanced rate capability for lithium batteries“, *RSC Advances* 4(63):33332–33337, **2014**.
- [76] WEN, C. J., B. A. BOUKAMP, R. A. HUGGINS: „Thermodynamic and Mass Transport Properties of “LiAl”“, *Journal of The Electrochemical Society* 126(12):2258–2266, **1979**.
- [77] LIN, B., Z. WEN, Z. GU, S. HUANG: „Morphology and electrochemical performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode material by a slurry spray drying method“, *Journal of Power Sources* 175(1):564–569, **2008**.

- [78] KIM, H., M. G. KIM, H. Y. JEONG, H. NAM, J. CHO: „A New Coating Method for Alleviating Surface Degradation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material: Nanoscale Surface Treatment of Primary Particles“, *Nano Letters* 15(3): 2111–2119, **2015**.
- [79] EDSTRÖM, K., T. GUSTAFSSON, J. THOMAS: „The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery“, *Electrochimica Acta* 50(2-3): 397–403, **2004**.
- [80] LIU, W., P. OH, X. LIU, M.-J. LEE, W. CHO, S. CHAE, Y. KIM, J. CHO: „Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries“, *Angewandte Chemie International Edition* 54(15): 4440–4457, **2015**.
- [81] ARAKI, K., N. TAGUCHI, H. SAKAEBE, K. TATSUMI, Z. OGUMI: „Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material modified by coating with Al_2O_3 nanoparticles“, *Journal of Power Sources* 269: 236–243, **2014**.
- [82] WEI, G.: „Thin films of lithium cobalt oxide“, *Solid State Ionics* 58(1-2): 115–122, **1992**.
- [83] DARMA, M. S. D., M. LANG, K. KLEINER, L. MEREACRE, V. LIEBAU, F. FAUTH, T. BERGFELDT, H. EHRENBERG: „The influence of cycling temperature and cycling rate on the phase specific degradation of a positive electrode in lithium ion batteries: A post mortem analysis“, *Journal of Power Sources* 327: 714–725, **2016**.
- [84] NISHIMURA, S.-I., G. KOBAYASHI, K. OHYAMA, R. KANNO, M. YASHIMA, A. YAMADA: „Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 “, *Nature Materials* 7(9): 707–711, **2008**.
- [85] JULIEN, C., A. MAUGER, K. ZAGHIB, H. GROULT: „Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries“, *Inorganics* 2(1): 132–154, **2014**.
- [86] GAO, P., Y. LI, H. LIU, J. PINTO, X. JIANG, G. YANG: „Improved High Rate Capacity and Lithium Diffusion Ability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with Ordered Crystal Structure“, *Journal of The Electrochemical Society* 159(4): A506–A513, **2012**.
- [87] WAKIHARA, M., L. GUOHUA, H. IKUTA, T. UCHIDA: „Chemical diffusion coefficients of lithium in $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}$ and Cr)“, *Solid State Ionics* 86-88(96): 907–909, **1996**.
- [88] HAUSBRAND, R., G. CHERKASHININ, H. EHRENBERG, M. GRÖTING, K. ALBE, C. HESS, W. JAEGERMANN: „Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches“, *Materials Science and Engineering: B* 192(C): 3–25, **2015**.
- [89] ZHANG, X., Z. CHEN, B. SCHWARZ, F. SIGEL, H. EHRENBERG, K. AN, Z. ZHANG, Q. ZHANG, Y. LI, J. LI: „Kinetic characteristics up to 4.8V of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for high voltage lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta* 227: 152–161, **2017**.

- [90] DEB, A., U. BERGMANN, S. P. CRAMER, E. J. CAIRNS: „In situ x-ray absorption spectroscopic study of the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material“, *Journal of Applied Physics* 97(11): 113523, **2005**.
- [91] NONAKA, T., C. OKUDA, Y. SENO, H. NAKANO, K. KOUMOTO, Y. UKYO: „In situ XAFS and micro-XAFS studies on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources* 162(2): 1329–1335, **2006**.
- [92] RUMBLE, C., T. E. CONRY, M. DOEFF, E. J. CAIRNS, J. E. PENNER-HAHN, A. DEB: „Structural and Electrochemical Investigation of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ Cathode Material“, *Journal of The Electrochemical Society* 157(12): A1317, **2010**.
- [93] PATRIDGE, C. J., C. T. LOVE, K. E. SWIDER-LYONS, M. E. TWIGG, D. E. RAMAKER: „In-situ X-ray absorption spectroscopy analysis of capacity fade in nanoscale- LiCoO_2 “, *Journal of Solid State Chemistry* 203: 134–144, **2013**.
- [94] BALASUBRAMANIAN, M., X. SUN, X. Q. YANG, J. MCBREEN: „In Situ X-Ray Absorption Studies of a High-Rate $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode Material“, *Journal of The Electrochemical Society* 147(8): 2903, **2000**.
- [95] KWON, O.-S., M.-S. KIM, K.-B. KIM: „A study on the effect of lithium insertion-extraction on the local structure of lithium manganese oxides using X-ray absorption spectroscopy“, *Journal of Power Sources* 81-82: 510–516, **1999**.
- [96] YOON, W.-S., M. BALASUBRAMANIAN, K. Y. CHUNG, X.-Q. YANG, J. MCBREEN, C. P. GREY, D. A. FISCHER: „Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion Deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy“, *Journal of the American Chemical Society* 127(49): 17479–17487, **2005**.
- [97] JUNG, S.-K., H. GWON, J. HONG, K.-Y. PARK, D.-H. SEO, H. KIM, J. HYUN, W. YANG, K. KANG: „Understanding the Degradation Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries“, *Advanced Energy Materials* 4(1): 1300787, **2014**.
- [98] XU, Z., J. WANG, K. ZHANG, H. ZHENG, Z.-X. DAI, J. GUI, X.-Q. YANG: „Nanoscale Lamellar Monoclinic Li_2MnO_3 Phase with Stacking Disorder in Lithium-Rich and Oxygen-Deficient $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_{4-\delta}$ Cathode Materials“, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(2): 1219–1227, **2014**.
- [99] LIN, F., I. M. MARKUS, D. NORDLUND, T.-C. WENG, M. D. ASTA, H. L. XIN, M. M. DOEFF: „Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries“, *Nature Communications* 5: 3529, **2014**.
- [100] KIM, J.-H., S.-T. MYUNG, Y.-K. SUN: „Molten salt synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery“, *Electrochimica Acta* 49(2): 219–227, **2004**.

- [101] KLEINER, K., J. MELKE, M. MERZ, P. JAKES, P. NAGEL, S. SCHUPPLER, V. LIEBAU, H. EHRENBERG: „Unraveling the Degradation Process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Electrodes in Commercial Lithium Ion Batteries by Electronic Structure Investigations“, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(35):19589–19600, **2015**.
- [102] INOUE, T., M. SANO: „An Investigation of Capacity Fading of Manganese Spinels Stored at Elevated Temperature“, *Journal of The Electrochemical Society* 145(11):3704–3707, **1998**.
- [103] WANG, C.-Y., L.-J. YANG, W. ZHAO, Q.-Y. MENG, C.-L. LI, G.-X. WU, B.-L. WANG: „Multi-scale simulation of lithium diffusion in the presence of a 30° partial dislocation and stacking fault in Si“, *Journal of Applied Physics* 115(4):043532, **2014**.
- [104] KIM, D., G. SANDI, J. R. CROY, K. G. GALLAGHER, S.-H. KANG, E. LEE, M. D. SLATER, C. S. JOHNSON, M. M. THACKERAY: „Composite ‘Layered-Layered-Spinel’ Cathode Structures for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of the Electrochemical Society* 160(1):A31–A38, **2012**.
- [105] AMATUCCI, G., A. DU PASQUIER, A. BLYR, T. ZHENG, J.-M. TARASCON: „The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: failure and solutions“, *Electrochimica Acta* 45(1-2):255–271, **1999**.
- [106] JANG, D. H., Y. J. SHIN, S. M. OH: „Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cells“, *Journal of The Electrochemical Society* 143(7):2204–2211, **1996**.
- [107] CHOI, W., A. MANTHIRAM: „Comparison of Metal Ion Dissolutions from Lithium Ion Battery Cathodes“, *Journal of The Electrochemical Society* 153(9):A1760–A1764, **2006**.
- [108] GALLUS, D. R., R. SCHMITZ, R. WAGNER, B. HOFFMANN, S. NOWAK, I. CEKIC-LASKOVIC, R. W. SCHMITZ, M. WINTER: „The influence of different conducting salts on the metal dissolution and capacity fading of NCM cathode material“, *Electrochimica Acta* 134:393–398, **2014**.
- [109] BURNS, J. C., A. KASSAM, N. N. SINHA, L. E. DOWNIE, L. SOLNICKOVA, B. M. WAY, J. R. DAHN: „Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries“, *Journal of the Electrochemical Society* 160(9):A1451–A1456, **2013**.
- [110] LU, Y.-C., A. N. MANSOUR, N. YABUUCHI, Y. SHAO-HORN: „Probing the Origin of Enhanced Stability of “ AlPO_4 ” Nanoparticle Coated LiCoO_2 during Cycling to High Voltages: Combined XRD and XPS Studies“, *Chemistry of Materials* 21(19):4408–4424, **2009**.
- [111] LEROY, S., F. BLANCHARD, R. DEDRYVÈRE, H. MARTINEZ, B. CARRÉ, D. LEMORDANT, D. GONBEAU: „Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study“, *Surface and Interface Analysis* 37(10):773–781, **2005**.

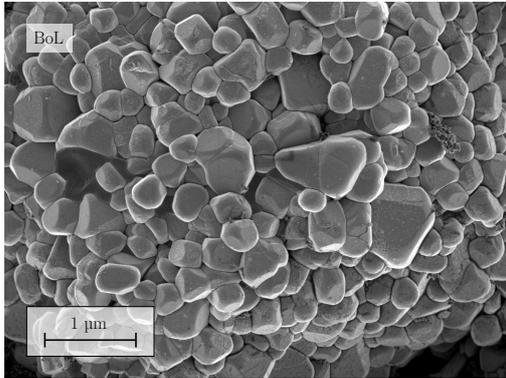
- [112] SHIN, H., J. PARK, A. M. SASTRY, W. LU: „Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions“, *Journal of Power Sources* 284: 416–427, **2015**.
- [113] LIU, W., X. HUANG, L. GUOBAO, Z. WANG, H. HUANG, L. ZHONGHUA, R. XUE, L. CHEN: „Electrochemical and X-ray photospectroscopy studies of polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride in Li/C batteries“, *Journal of Power Sources* 68(2): 344–347, **1997**.
- [114] AURBACH, D.: „Review of selected electrode - solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries“, *Journal of Power Sources* 89: 206–218, **2000**.
- [115] AGUBRA, V. A., J. W. FERGUS, R. FU, S.-Y. CHOE: „Analysis of effects of the state of charge on the formation and growth of the deposit layer on graphite electrode of pouch type lithium ion polymer batteries“, *Journal of Power Sources* 270: 213–220, **2014**.
- [116] ZYDZIAK, N., C. HÜBNER, M. BRUNS, C. BARNER-KOWOLLIK: „One-Step Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels–Alder Chemistry“, *Macromolecules* 44(9): 3374–3380, **2011**.
- [117] NOBUTA, T., T. OGAWA: „Depth profile XPS analysis of polymeric materials by C_{60}^+ ion sputtering“, *Journal of Materials Science* 44(7): 1800–1812, **2009**.
- [118] WANG, J., P. LIU, J. HICKS-GARNER, E. SHERMAN, S. SOUKIAZIAN, M. VERBRUGGE, H. TATARIA, J. MUSSER, P. FINAMORE: „Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells“, *Journal of Power Sources* 196(8): 3942–3948, **2011**.
- [119] PINSON, M. B., M. Z. BAZANT: „Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction“, *Journal of the Electrochemical Society* 160(2): A243–A250, **2012**.
- [120] CHAN, C. K., R. RUFFO, S. S. HONG, Y. CUI: „Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes“, *Journal of Power Sources* 189(2): 1132–1140, **2009**.
- [121] REJOVITZKY, E., C. V. DI LEO, L. ANAND: „A theory and a simulation capability for the growth of a solid electrolyte interphase layer at an anode particle in a Li-ion battery“, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 78: 210–230, **2015**.
- [122] ECKER, M., J. B. GERSCHLER, J. VOGEL, S. KÄBITZ, F. HUST, P. DECHENT, D. U. SAUER: „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data“, *Journal of Power Sources* 215: 248–257, **2012**.
- [123] ARORA, P.: „Electrochemical Investigations of Cobalt-Doped LiMn₂O₄ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society* 145(3): 807, **1998**.

- [124] WU, M.-S., P.-C. J. CHIANG: „High-rate capability of lithium-ion batteries after storing at elevated temperature“, *Electrochimica Acta* 52(11): 3719–3725, **2007**.
- [125] AMINE, K., J. LIU, S. KANG, I. BELHAROUAK, Y. HYUNG, D. VISERS, G. HENRIKSEN: „Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications“, *Journal of Power Sources* 129(1): 14–19, **2004**.
- [126] YU, F.-D., Z.-B. WANG, F. CHEN, J. WU, X.-G. ZHANG, D.-M. GU: „Crystal structure and multicomponent effects in $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ cathode materials for Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources* 262: 104–111, **2014**.
- [127] DAI, Y., L. CAI, R. E. WHITE: „Capacity Fade Model for Spinel LiMn_2O_4 Electrode“, *Journal of the Electrochemical Society* 160(1): A182–A190, **2013**.

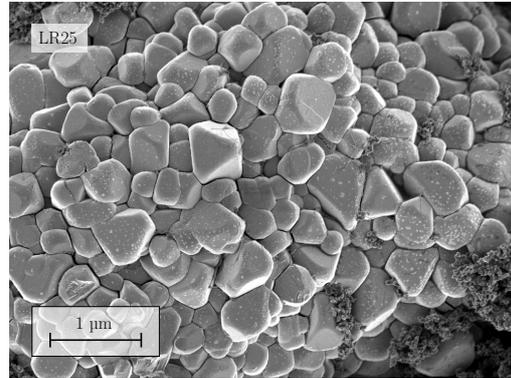
A. Anhang

A.1. Kathode

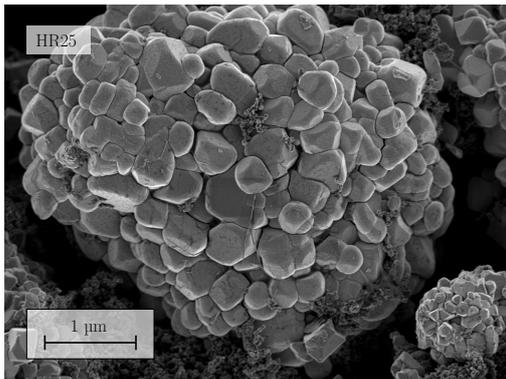
A.1.1. SEM



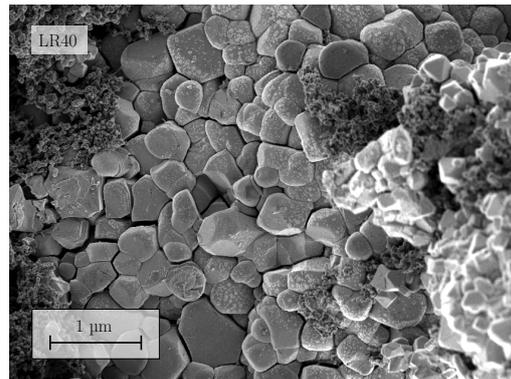
(a) BoL.



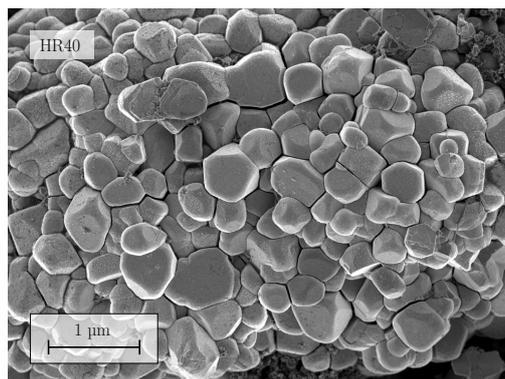
(b) LR25.



(c) HR25.

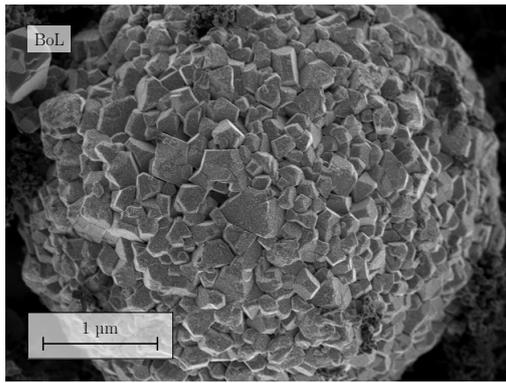


(d) LR40.

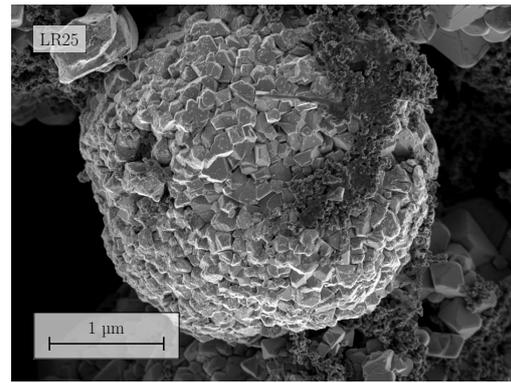


(e) HR40.

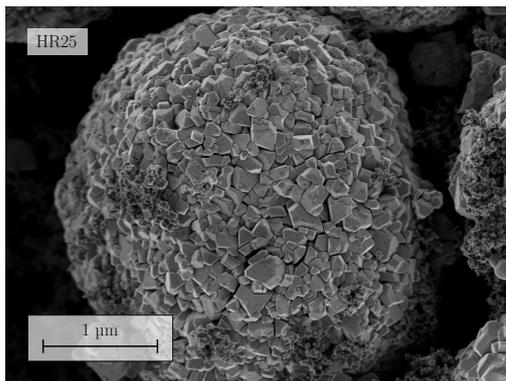
Abbildung A.1.: SEM-Bilder des NCM der stromableiternahen Oberfläche der Kathoden verschiedener Zellen.



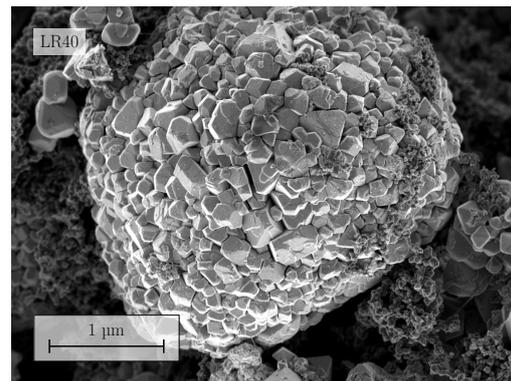
(a) BoL.



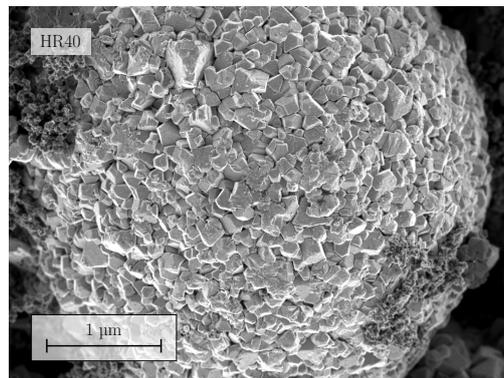
(b) LR25.



(c) HR25.

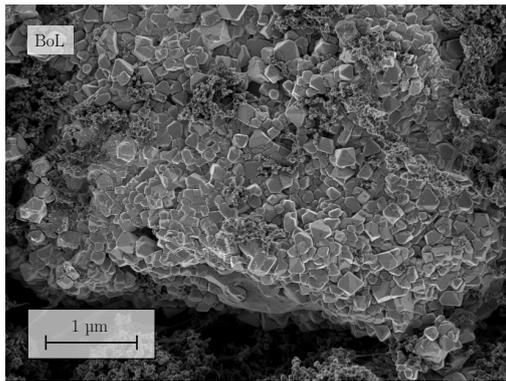


(d) LR40.

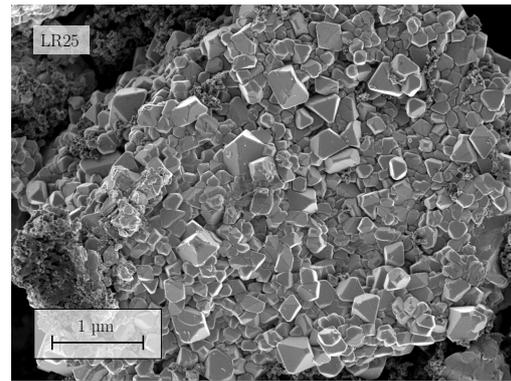


(e) HR40.

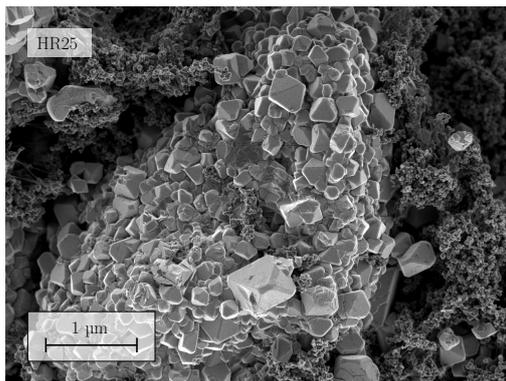
Abbildung A.2.: SEM-Bilder des NCA der stromableiternahen Oberfläche der Kathoden verschiedener Zellen.



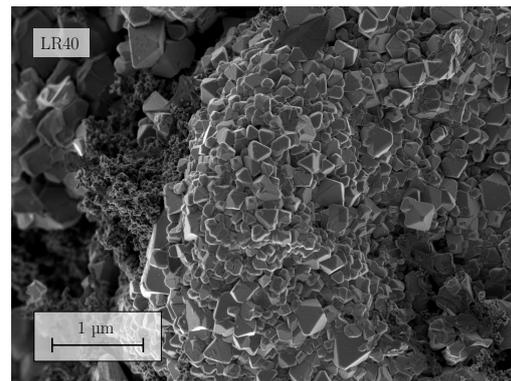
(a) BoL.



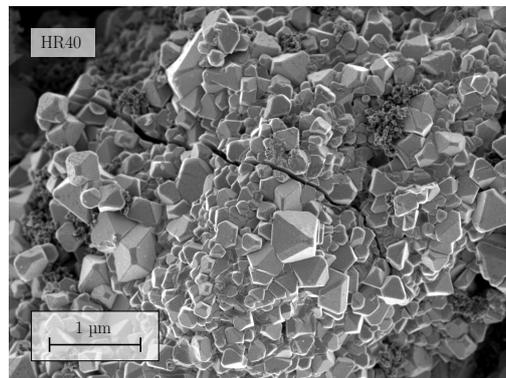
(b) LR25.



(c) HR25.



(d) LR40.



(e) HR40.

Abbildung A.3.: SEM-Bilder des LMO der stromableiternahen Oberfläche der Kathoden verschiedener Zellen.

A.1.2. XPS

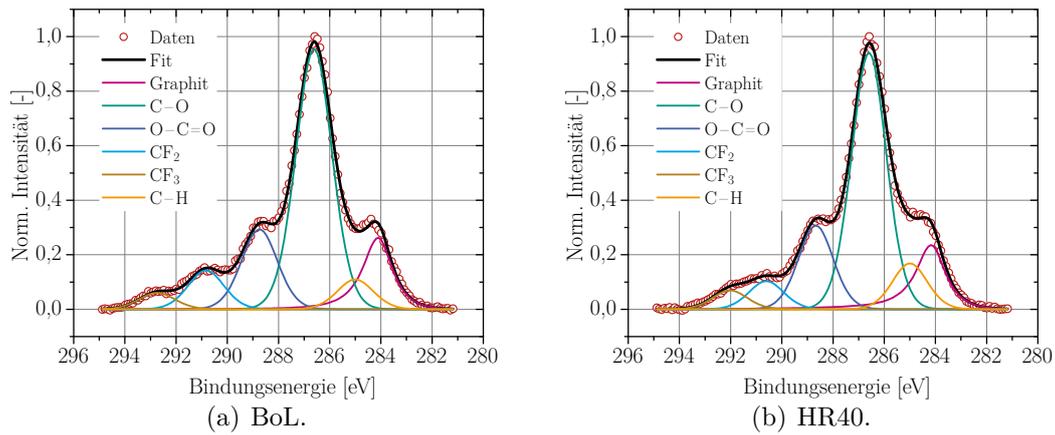


Abbildung A.4.: C 1s-XPS-Spektren der BoL- sowie der HR40-Probe der stromableiternahen Anodenoberflächen.

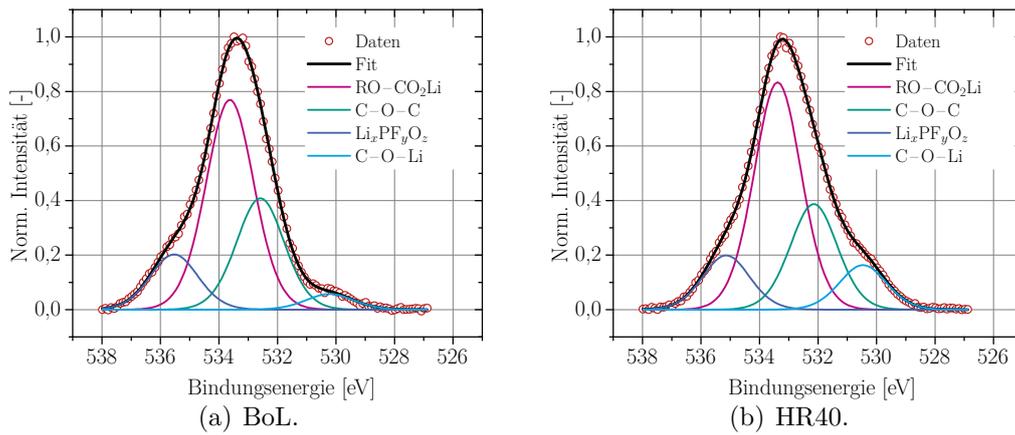


Abbildung A.5.: O 1s-XPS-Spektren der BoL- sowie der HR40-Probe der stromableiternahen Anodenoberflächen. Weitere Peakzuordnungen sind in Tabelle 4.12 zu finden.

Orbital	C 1s				O 1s			
	Graphit	C-H	C-O	O-C=O	C-O-Li	C-O-C	RO-CO ₂ Li	
Komponente	Graphit							
BoL-BE [eV]	284,1	285,0	286,6	288,7	530,2	532,6	533,6	
	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	
BoL	(10,3 ± 0,8)	(4,1 ± 0,8)	(42,3 ± 2,4)	(9,6 ± 2,9)	(5,0 ± 3,9)	(14,2 ± 3,3)	(12,9 ± 4,8)	
LR25	(9,0 ± 0,2)	(5,6 ± 0,5)	(40,6 ± 4,8)	(8,8 ± 2,2)	(4,3 ± 2,6)	(13,1 ± 2,1)	(11,2 ± 2,9)	
HR25	(9,0 ± 0,8)	(5,4 ± 0,4)	(37,9 ± 1,2)	(8,7 ± 2,1)	(5,4 ± 2,2)	(14,3 ± 1,5)	(10,6 ± 2,8)	
LR40	(6,8 ± 1,0)	(6,0 ± 0,8)	(35,4 ± 2,9)	(9,9 ± 2,3)	(3,3 ± 1,3)	(11,6 ± 3,3)	(16,6 ± 3,9)	
HR40	(7,9 ± 0,3)	(5,6 ± 0,3)	(29,2 ± 1,6)	(7,9 ± 1,6)	(5,2 ± 1,2)	(11,5 ± 2,2)	(17,2 ± 4,2)	
S40	(4,5 ± 0,3)	(6,2 ± 0,1)	(43,3 ± 3,0)	(9,5 ± 2,8)	(5,4 ± 1,1)	(15,5 ± 0,1)	(11,6 ± 0,5)	
S60	(4,1 ± 0,2)	(5,5 ± 0,1)	(40,2 ± 3,4)	(9,3 ± 1,8)	(4,6 ± 0,2)	(14,2 ± 0,1)	(13,1 ± 0,1)	

Tabelle A.1.: Phasenanteile der nicht zufällig verteilten (vgl. Abschn. 4.4.2.1) C 1s- und O 1s-Peaks.

A. Anhang

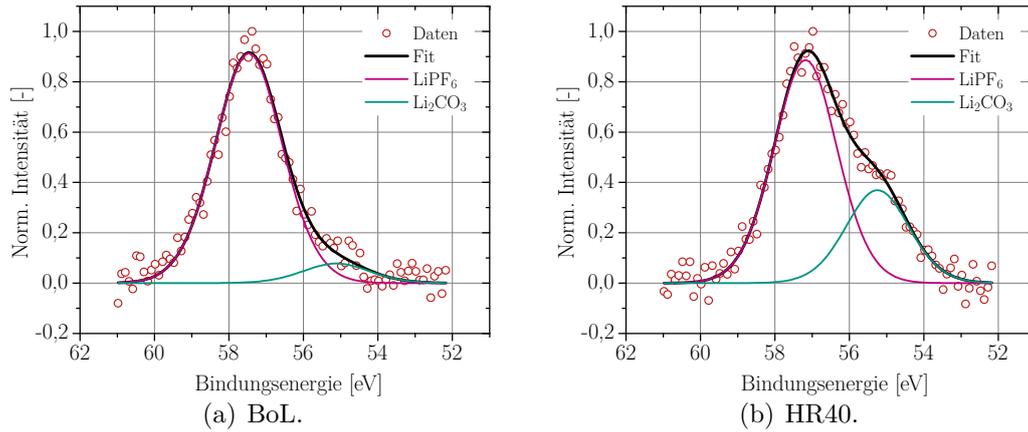


Abbildung A.6.: Li 1s-XPS-Spektren der BoL- sowie der HR40-Probe der stroma-bleiternahen Anodenoberflächen. Weitere Peakzuordnungen sind in Tabelle 4.12 zu finden.

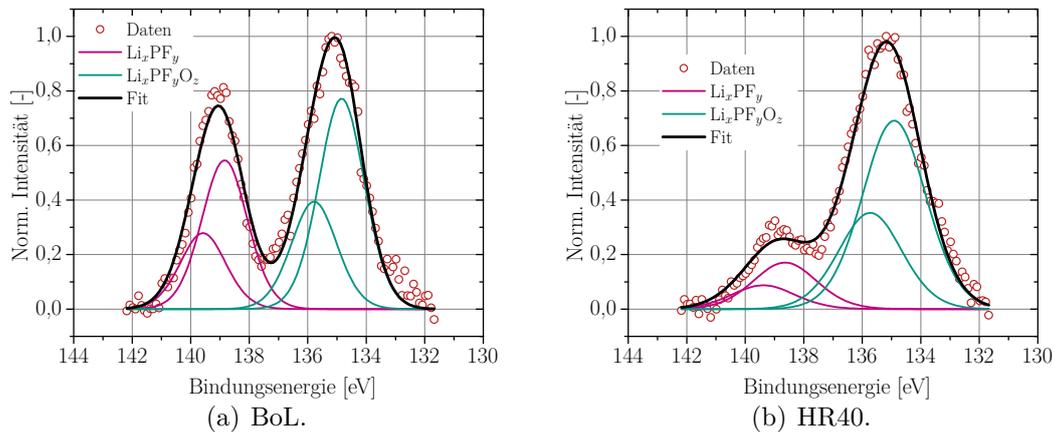


Abbildung A.7.: P 2p-XPS-Spektren der BoL- sowie der HR40-Probe der stroma-bleiternahen Anodenoberflächen.

A.2. 3-Elektrodenmessungen

A.2.1. Degradationsszenarien

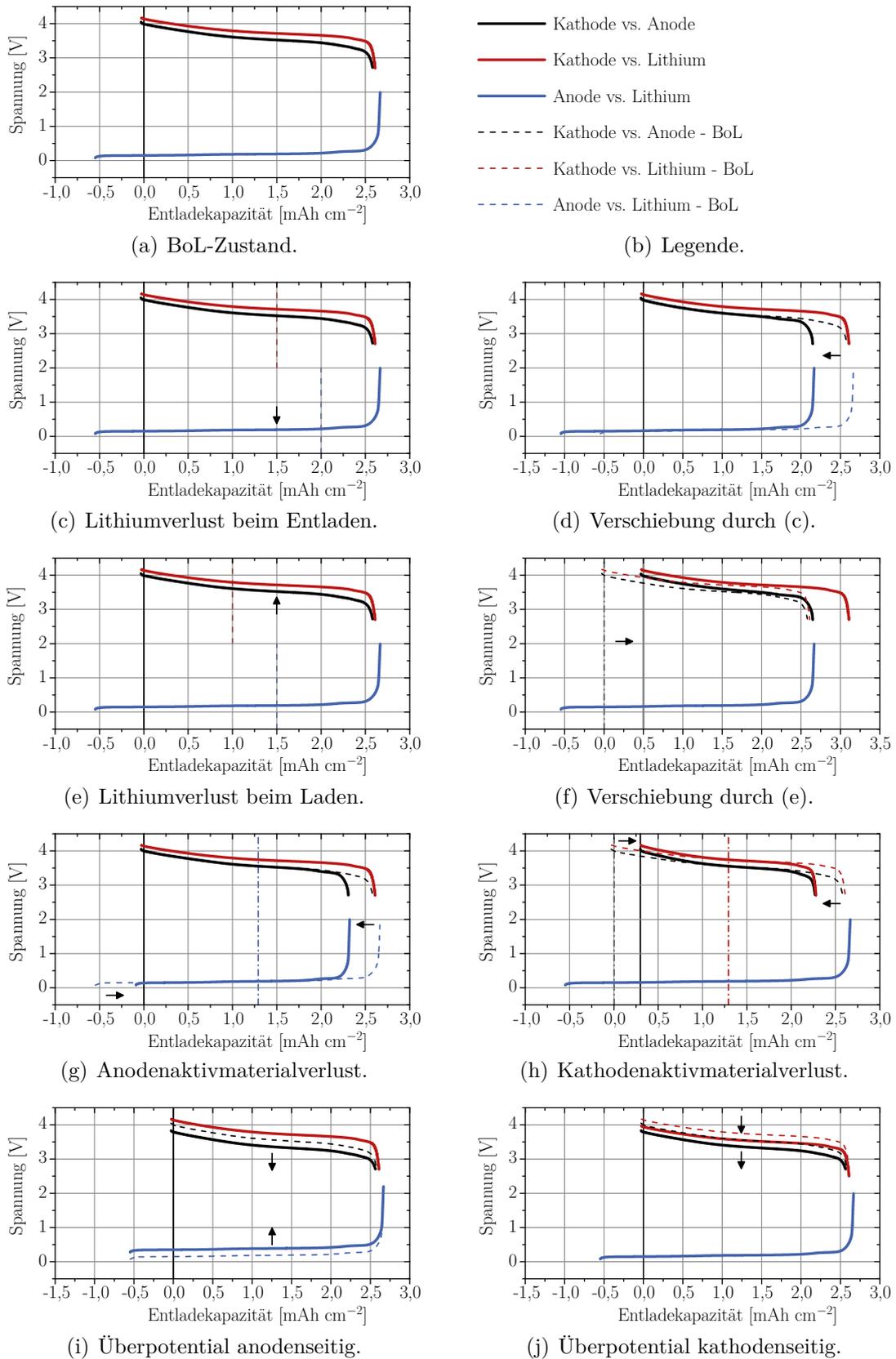


Abbildung A.8.: Mögliche Degradationsmechanismen im 3-Elektrodensetup und die daraus resultierenden Halbzellkennlinien am Beispiel einer NCM-Spezies gegenüber Graphit.

Im Rahmen der Arbeit entstandene Publikationen

Veröffentlichungen

LANG, M., M.S.D. DARMA, K. KLEINER, L. RIEKEHR, L. MEREACRE, M. ÁVILA PÉREZ, V. LIEBAU, H. EHRENBURG: „Post mortem analysis of fatigue mechanisms in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2 - \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite lithium ion batteries“, *Journal of Power Sources* 326: 397–409, **2016**.

DARMA, M.S.D., M. LANG, K. KLEINER, L. MEREACRE, V. LIEBAU, F. FAUTH, T. BERGFELDT, H. EHRENBURG: „The influence of cycling temperature and cycling rate on the phase specific degradation of a positive electrode in lithium ion batteries: A post mortem analysis“, *Journal of Power Sources* 327: 714–725, **2016**.

Konferenzbeiträge

LANG, M., M.S.D. DARMA, K. KLEINER, V. LIEBAU, H. EHRENBURG: „Fatigue mechanisms in blended cathode materials for lithium ion batteries“, *4th Global Young Investigator Forum @ 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, Vortrag, Daytona Beach (USA), **2015**.

LANG, M., M.S.D. DARMA, K. KLEINER, V. LIEBAU, H. EHRENBURG: „Investigation of fatigue mechanisms in commercial lithium ion batteries containing blended cathode materials“, *Lithium Battery Discussions*, Poster, Arcachon (Frankreich), **2015**.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Helmut Ehrenberg danken, dass er es mir ermöglicht hat, diese Arbeit an seinem Institut anzufertigen. Darüber hinaus möchte ich ihm dafür danken, dass er über große Phasen die direkte Betreuung meiner Arbeit übernommen hat und nicht nur in dieser Zeit zu jeder Stunde für Fragen und Diskussionen bereitstand.

Ich möchte Prof. Dr. Michael J. Hoffmann dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat, das Erstgutachten anzufertigen.

Mein Dank gilt Dr. Kristian Nikolowski, der in der Anfangsphase meiner Arbeit die direkte Betreuung übernommen hat und mir bei den ersten Schritten am IAM-ESS geholfen hat.

Ebenso gilt mein Dank Dr. Sylvio Indris, der in der Schlussphase meiner Arbeit die direkte Betreuung übernahm und mir bei den finalen Schritten bis zur Fertigstellung der Arbeit geholfen hat.

Mein besonderer Dank gilt Liuda Mereacre, die mich bei der Probenpräparation und der Vorbereitung vieler Messungen tatkräftig unterstützt hat. Vielen Dank für die vielen Stunden vor der Glovebox, die du in dieses Projekt investiert hast.

Zudem gilt mein Dank Dr. Susana Darma dafür, dass sie das Projekt intensiv begleitet hat und jederzeit für Diskussionen und Nachfragen bereitstand. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihr für die Durchführung und Auswertung der XRD-Messungen bedanken.

Dr. Michael Bruns und Dr. Volker Winkler möchte ich für die Einweisung in die XPS-Technik sowie für die Unterstützung bei der Auswertung deren Ergebnisse bedanken. Ich möchte Dr. Lars Riekehr für die Durchführung der TEM-Messungen danken. Für seine hilfreichen Tipps bei vielen SEM-Messungen möchte ich Lukas Pfaffmann danken. Für seine Hilfe bei der Auswertung der XAS-Messungen möchte ich Dr. Ditty Dixon danken. Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Thomas Bergfeldt für die Durchführung der ICP-OES-Messungen, bei Michael Schönleber für die Bereitstellung der 60 Ah-Vollzellentladekurven und bei Dr. Fabian Lemke für die EBSD-Messungen bedanken.

Ich möchte mich bei der Firma BMW AG bedanken, dass sie die finanziellen und materiellen Grundbedingungen des Projekts *BALANSE* geschaffen hat, in dessen Rahmen diese Arbeit entstand.

Für die hervorragende Projektleitung möchte ich mich bei Dr. Verena Liebau bedanken. Für gehaltvolle und zielführende Diskussionen im Rahmen des Projekts möchte ich mich vor allem bei Michael Weiß, Michael Schönleber und Dr. Karin Kleiner bedanken.

Bei meinen Kollegen am IAM-ESS möchte ich mich für die kreative, humorvolle und angenehme Atmosphäre bedanken. Mein Dank gilt dabei insbesondere Dr. Joachim Langner, Dr. Murat Yavuz, Richard Schneider, Christoph Dräger und Lukas

Pfaffmann. Mein besonderer Dank gilt meinem Bürokollegen und langjährigen Mitbewohner Andy Fiedler, der die Zeit in Karlsruhe auch neben der Arbeit zu einer unvergesslichen Zeit gemacht hat. Vielen Dank.

Ich möchte mich bei meiner Familie für die Unterstützung, die Aufmunterung und die stetigen Nachfragen nach dem Stand meiner Forschung bedanken.

Zuguterletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Roswitha Hetz bedanken, dass sie mich bis zuletzt bei der Erstellung der Arbeit unterstützt, ermutigt und mir die nötigen Freiräume eingeräumt hat. Vielen Dank für deine Unterstützung.

Erklärung

nach §5(2) der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die Fakultät für Maschinenbau zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet habe.

Darüber hinaus erkläre ich, dass Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des KIT für mich weder anhängig sind noch von mir erfolglos abgeschlossen wurden.

Karlsruhe, den 20. Februar 2018

(Michael Lang)